

Unité de Recherche Milieux Aquatiques, Ecologie, Pollutions
Laboratoire d'Ecotoxicologie

3 bis quai Chauveau, CP 220
69366 Lyon Cedex 09
Tél. 04 72 20 87 87 - Fax 04 78 47 78 75

**CONTAMINATION DES POISSONS D'EAU DOUCE PAR LES PCB ET D'AUTRES
CONTAMINANTS PERSISTANTS DANS LE BASSIN RHONE-MEDITERRANEE**
*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*

Marc BABUT¹, Annie ROY¹, Christelle LOPES¹ & Sébastien PRADELLE^{1,2}

¹ Cemagref, UR MALY, 3 bis Quai Chauveau – CP220, F-69336 LYON, France

² DREAL Rhône-Alpes, Délégation de bassin, F-69509 LYON Cedex 03, France

Septembre 2011

Résumé :

Adopté en décembre 2007, le programme d'actions « Pollution PCB » 2008-2010 du bassin Rhône-Méditerranée vise à mieux comprendre les origines, les mécanismes et l'étendue de cette pollution par les polychlorobiphényles (PCB) à l'échelle du bassin. Les sédiments fins sont reconnus pour jouer un rôle clé dans le processus de contamination du biote, y compris les poissons. L'implication des sédiments dans le processus de contamination recouvre plusieurs enjeux différents, notamment le niveau de concentration admissible dans les sédiments par rapport à la consommation des poissons. Répondre à cette question implique de comprendre, à large échelle spatiale, ce qui détermine les concentrations de PCB dans la chair des poissons.

La présente étude a consisté à exploiter la base de données développée dans le cadre de ce plan d'actions, pour répondre aux principaux objectifs ci-après : (i) déterminer une concentration de PCB indicateurs (PCBi) dans les sédiments compatible avec le seuil réglementaire en équivalent toxique dioxine (TEQ totale) dans les poissons, (ii) étudier les facteurs écologiques ou physiologiques expliquant l'accumulation du mercure par les poissons, (iii) de même que les éléments pouvant expliquer l'accumulation des polybromo-diphényl-éthers (PBDE) et des composés perfluorés (PFC).

L'analyse de la distribution des concentrations en TEQ a montré que les anguilles, silures, barbeaux, brèmes et carpes ont des distributions de concentrations très variables contrairement aux tanches, gardons, chevaines, brochets et sandres. Les brochets et sandres sont les espèces les moins contaminées. L'espèce ainsi que le poids et la matière grasse étudiés toutes espèces confondues sont des facteurs très bien corrélés à la TEQ totale des poissons.

Les distributions probables des facteurs d'accumulation sédiment-biote (BSAF) ont été déterminés pour le congénère PCB indicateur #153 par bootstrapping, à l'échelle du bassin Rhône-Méditerranée, pour une dizaine d'espèces. Les BSAF les plus élevés sont obtenus pour le barbeau et l'anguille, les plus faibles pour la carpe et la chevaine. Les concentrations de PCB indicateurs dans les sédiments et les BSAF des sites où les poissons dépassent la norme alimentaire sont plus élevées que dans les sites où les poissons ne dépassent pas cette limite.

Une valeur seuil de $27 \mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec ($15.6 - 39.3$) correspondant au seuil réglementaire de 8 pg TEQ.g^{-1} pf dans la chair des poissons a été déterminée sur la base de la distribution des BSAF du barbeau. L'efficacité de ce seuil reste toutefois limitée à ~60%.

Les espèces les plus contaminées par le mercure sont le barbeau et la tanche, et dans une moindre mesure les anguilles, les sandres et les brochets. La plupart des échantillons se situent entre la norme de qualité environnementale (NQE) pour le biote établie dans le cadre de la Directive 2000/60 pour l'eau (DCE) et la norme alimentaire européenne.

Parmi les 9 congénères de PBDE analysés, le #47 apparaît dominant, suivi par le congénère #209. Les profils de contamination diffèrent entre espèces : ceux de l'anguille et du chevaine sont marqués par les congénères #47, #100 et #209, ceux du barbeau et du hotu essentiellement par les congénères #47 et #209. La truite de rivière présente un profil à part, avec les congénères #47, #99, #100 et #209. Ces différences interspécifiques pourraient s'expliquer en termes de sources (notamment transport atmosphérique) et de métabolisation hépatique.

Les PFC les plus fréquemment quantifiés sont les perfluoro-octanoates (PFOS, PFOSA), perfluoro-nonanoate (PFNA), -décanoate (PFDA) et -undécanoate (PFUnA). Lorsque l'on considère la somme des 17 PFC analysés, les espèces les plus accumulatrices sont le goujon, le gardon, et dans une moindre mesure l'anguille et le barbeau. Les différences interspécifiques paraissent moins marquées si l'on considère le PFOS seul. En dehors du PFOS, 1 à 7 PFC différents sont présents par station, ce qui renvoie à une contamination diffuse et des sources ponctuelles ; plusieurs secteurs où des sources ponctuelles peuvent être suspectées ont été identifiés.

Des NQE sont en préparation pour les PBDE (Penta- et Octa-BDE), ainsi que pour le PFOS. Il serait donc intéressant de confronter ces NQE aux données recueillies dans le bassin Rhône-Méditerranée.

Le chevaine ressort en quelque sorte comme l'espèce médiane de la base de données. Cette observation, ainsi que la répartition géographique étendue de cette espèce, militeraient pour recommander le chevaine comme une espèce sentinelle. Toutefois, cette espèce n'accumule pas beaucoup les PCB ni le mercure. Le barbeau, moins répandu, représente une espèce qui au contraire accumule aussi bien le mercure que les PCB ou les PBDE, et relativement fortement les PFC. L'utilisation de cette espèce paraît notamment indispensable pour étudier les tendances à long terme, notamment dans le cas des PCB. Dans cette même perspective de surveillance du biote vis à vis de polluants prioritaires ou persistants, il paraît indispensable de réduire le nombre d'espèces

analysées. Plus généralement, dans la perspective d'une bonne surveillance de l'accumulation des polluants persistants dans le biote, il paraît indispensable de réduire le nombre d'espèces capturées et de se concentrer sur des espèces abondantes, à large répartition spatiale, et représentatives en termes d'accumulation. Les espèces les plus représentées dans la base de données du bassin Rhône-Méditerranée sont l'anguille, le barbeau fluviatile, le chevaine, le gardon, le hotu, et la truite de rivière. Ces espèces sont aussi celles qui accumulent le plus, avec des différences qu'il importe de mieux comprendre, l'ensemble des contaminants étudiés dans le bassin (PCB, PBDE, PFC, mercure en particulier).

Mots-clés : poisson ; sédiment ; bioaccumulation ; BSAF ; PCB ; PCB-DL ; TEQ ; mercure ; composé émergent ; PBDE ; PFC

Abstract :

Adopted in 2007, the action plan on polychlorobiphenyls (PCB) in the Rhone river basin for 2008-2010 aims to improve our understanding of the origins of this pollution in the catchment, its extent and the factors controlling it. Bottom sediments are acknowledged to play a key role in biota contamination process, including fish. This role for sediments covers various implications, in particular a PCB concentration level in sediment acceptable in the perspective of fish consumption. Answering this question entails to understand the relationships between sediment and fish PCB contamination at a large spatial scale.

This study was set up so as to exploit the database developed in the context of this action plan, in order to achieve the following objectives: (i) to determine a sediment quality threshold for indicator PCBs (iPCB) corresponding to the regulatory threshold for fish, based on dioxin toxic equivalent (TEQ); (ii) to study the factors influencing the accumulation of mercury in fish, and (iii) to study the accumulation of polybromo-diphenyl-ethers (PBDE) and perfluorinated compounds (PFC).

We showed that eel, giant catfish, barbel, bream and common carp display highly variable TEQ concentrations, opposite to tench, roach, chub, pike and pike-perch. The two latter species are the least contaminated ones. The species, weight and lipid content are well correlated to total TEQ when all species are accounted for.

A bootstrapping approach is presented, allowing to describe the #153 biota-to-sediment accumulation factors (BSAF) for 10 species throughout the Rhone river basin. Eels and barbels display the highest BSAFs, while chubs and common carps display the lowest ones. Indicator PCBs concentrations in sediments, as well as BSAFs, are higher in sites where fish exceed the fish advisory level (based on TEQ).

A sediment concentration threshold equal to 27 ng.g⁻¹ dry weight (15.6 – 39.3), corresponding to the fish advisory level of 8 pg TEQ.g⁻¹ fresh weight, was derived on the basis of the barbel's BSAF distribution. The overall efficiency of this value is nonetheless limited to 60%.

The species most contaminated by mercury are the barbel and the tench, and to a lesser extent the eel, the pike-perch and the pike. Most samples lay between the environmental quality standard (EQS) for biota implemented according to the Water Framework directive, and the European fish advisory level targeting fish consumption.

Among the 9 PBDE congeners measured, the congener #47 is dominant, followed by the congener #209. The contamination patterns are somewhat different between species: while eels and chubs accumulate congeners #47, #100 and #209, barbels and nose-carps accumulate mainly #47 and #209. Trouts accumulate #47, #99, #100 and #209. These interspecies differences could be explained either by sources (e.g. atmospheric transport) or differences in hepatic metabolism.

The most frequently detected PFCs are octanoates (PFOS, PFOSA), nonanoate (PFNA), decanoate (PFDA), and undecanoate (PFUnA). When considering the sum of concentrations of 17 PFC, the species most prone to accumulate are the gudgeon, the roach, and to a lesser extent the European eel and the barbel. Except the PFOS, 1 to 7 different PFCs are encountered at each site, suggesting both diffuse sources, when few compounds are detected, and direct releases from industries when more compounds are present. Several areas where such releases could be suspected have been identified.

EQS are being prepared in the context of WFD implementation for penta- and octa-PBDE, as well as for PFOS. It could therefore be interesting to study the incidence of EQS exceedance in the Rhône-Méditerranée dataset.

Chub appears as the most common species throughout the basin, and also a kind of “median species”, according to most variables including contamination by PCB or mercury. These observations sustain the use of this species as a bio-monitor. However, it does not accumulate PCBs nor mercury very much. The barbel, though less widespread than the chub, accumulates much PCBs, PBDEs and mercury, and to a lesser extent PFCs. This species seems essential for the study of long-term contamination trends, in particular for PCBs. Anyway, a reduction of the number of species sampled and analyzed for persistent contaminants should be considered. The most common species in the Rhône-Méditerranée basin database are the chub, the barbel, the eel, the roach, the nose-carp, and the river trout. These species are also those which are most prone to accumulate the whole range of contaminants studied until now (PCBs, PBDEs, PFCs and mercury).

Keywords: fish ; sediment ; bioaccumulation ; BSAF ; PCB ; PCB-DL ; TEQ ; mercury ; emerging contaminant ; PBDE ; PFC

SOMMAIRE

1	<i>Introduction</i>	4
2	<i>Base de données</i>	5
2.1	Données disponibles	5
2.2	Résumé des conditions d'échantillonnage et d'analyse	5
3	<i>Analyse des données poissons – facteurs de contrôle de la contamination par les PCB et composés apparentés</i>	6
3.1	Sélection des données	6
3.2	Méthodes – discrimination prédictive	8
3.3	Analyse de la TEQ totale	8
4	<i>Détermination de facteurs d'accumulation sédiment-poisson</i>	18
4.1	Procédure d'extraction et de sélection pour le calcul des BSAF et BSR	18
4.2	Définition et détermination des BSAF	21
4.3	Distributions des PCB et autres paramètres d'intérêt dans les poissons et les sédiments sélectionnés	23
4.4	Détermination des BSR et BSAF	26
4.5	Discussion : pertinence des BSAF déterminés par l'approche bootstrap	30
5	<i>Application des BSAF pour la détermination d'une valeur-seuil dans les sédiments</i>	32
5.1	Méthodologie	32
5.2	Niveaux de PCB dans le sédiment compatibles avec la consommation des poissons	33
5.3	Discussion	35
6	<i>Impact des modifications envisagées pour les seuils réglementaires relatifs à la consommation des poissons</i>	37
6.1	Contexte et objectifs	37
6.2	Etapes de la démarche	37
6.3	Résultats	38
6.4	Impacts sur la base poissons du bassin RM&C	39
6.5	Impacts sur les concentrations seuils dans les sédiments	41
6.6	Conclusion	41
7	<i>Mercuré et composés d'intérêt émergent</i>	42
7.1	Mercuré et dérivés	42
7.2	Autres métaux et composés d'intérêt émergent	44
7.3	Polybromodiphényl-éthers (PBDE)	46
7.4	Composés perfluorés (PFC)	51

8 Synthèse et conclusions	57
8.1 PCB et dioxines (TEQ)	57
8.2 Mercure et composés d'intérêt émergent	57
8.3 Perspectives – surveillance à long terme	58

Les chapitres 4 et 5 ont fait l'objet d'une publication soumise au *Journal of Soils & Sediments* (<http://www.springer.com/environment/soil+science/journal/11368>) en mars 2011.

Liste des tableaux

Tableau 1 - Effectifs des espèces dans la base Rhône au 22/06/2010	7
Tableau 2 - Effectifs par espèce et par entité hydrographique	8
Tableau 3 – Résultats des ANOVA réalisées pour tester les effets de facteurs sur la TEQ totale.....	11
Tableau 4 – Nombre global d'analyses de PCB sur poissons en fonction des critères de sélection	19
Tableau 5 - Nombre de sites échantillonnés et d'analyses de poissons exploitables.....	19
Tableau 6 – Mesures de COT disponibles dans les sédiments du Rhône.....	20
Tableau 7 – Nombre de sites et d'analyses de PCB sélectionnés pour les poissons.....	20
Tableau 8 – Sélection finale des données PCB dans les poissons	21
Tableau 9 - Matrice de similarité de Pearson (N=457) sur les concentrations des congénères de PCBs dans les poissons.....	23
Tableau 10 – Fréquences de détection des PCB indicateurs dans les sédiments	24
Tableau 11 - Distribution globale des BSR.....	26
Tableau 12 – Distribution des concentrations des sédiments selon le dépassement ou non du seuil TEQ.....	27
Tableau 13 – Distribution des BSR dans les groupes G1 et G2.....	28
Tableau 14 – Distribution globale des BSAF	28
Tableau 15 - Distribution des BSAF dans les groupes G1 et G2.....	29
Tableau 16 - TEF 98/2005	38
Tableau 17 - Paramètres des régressions entre PCBi et TEQ-2005.....	38
Tableau 18 – Concentrations Σ PCBi équivalentes aux seuils réglementaires actuels et projetés.....	39
Tableau 19 – Corrélations entre TEQ'05 et TEQ'98 selon les catégories d'aptitude à l'accumulation.....	40
Tableau 20 - Résultats des ANOVA réalisées pour tester les effets espèce, poids et taux de lipides sur la concentration en Hg dans la chair des poissons.....	43
Tableau 21 – Effectifs et nombre de sites par espèce pour PBDE et PFC.....	45
Tableau 22 – Détection (fréquence et limite, en ng.g^{-1} pf) des congénères de PBDE.....	46
Tableau 23 - Détection (fréquence et limite, en ng.g^{-1} pf) des congénères de PFC dans les 823 échantillons de la base de données Rhône-Méditerranée	53
Tableau 24 – PFC détectés selon les sites (toutes espèces confondues, hors PFOS)	55

Liste des figures

Figure 1 - Distribution des concentrations (TEQ-totale) chez les espèces sélectionnées.....	9
Figure 2 – Distribution des âges dans les échantillons classés par espèce	11
Figure 3 - Discrimination prédictive : TEQ prédite par le taux de matière grasse, le poids et la taille	12
Figure 4 – Concentration en TEQ totale des poissons individuels, selon l'entité hydrographique (Rhône et Saône exclus)	13
Figure 5 - Concentration en TEQ totale des anguilles selon les entités hydrographiques.....	14
Figure 6 - Concentration en TEQ totale des poissons individuels dans le Rhône (de la frontière franco-suisse à la mer)	15
Figure 7 - Concentration en TEQ totale des poissons individuels dans la Saône	17
Figure 8 - Schéma récapitulatif de la procédure de sélection des données.....	21
Figure 9 – Distribution des concentrations de COT dans les sédiments du Rhône (N=157)	24
Figure 10 – Variabilité des concentrations de PCBi dans les sédiments.....	25
Figure 11 - Fréquences de dépassement des seuils de 8 ou 12 pg TEQ.g^{-1} (pf) dans les poissons en fonction des concentrations maximales dans les sédiments.....	26
Figure 12 - Distribution des BSR par espèce et par site en fonction des concentrations en PCBi dans les sédiments.....	27

Figure 13 – 3èmes quartiles des BSAF par espèce et par site en fonction des concentrations en PCBi dans les sédiments	29
Figure 14 – Contamination des carpes par classe de poids	31
Figure 15 – Pertinence du seuil sédiment établi sur la base du 75 ^{ème} percentile des BSAF du barbeau	34
Figure 16 - Boîtes à moustaches des concentrations en Hg des espèces sélectionnées.....	42
Figure 17 - Résultats de la discrimination prédictive pour le mercure	44
Figure 18 – Variabilité des concentrations des congénères de PBDE (N=823)	47
Figure 19 – Boîtes à moustaches des valeurs de Σ PBDE pour les espèces sélectionnées, tous sites confondus	48
Figure 20 – Boîtes à moustache des concentrations de congénères de PBDE chez différentes espèces	49
Figure 21 - Boîtes à moustaches des valeurs de Σ PFC et PFOS pour les espèces sélectionnées, tous sites confondus	53

Liste des annexes

Annexe 1 Synthèse des données sédiments (μ g.kg-1 ps)	60
Annexe 2 Procédure bootstrap pour le calcul des BSAF ou BSR (annexe de la publication soumise à Journal of Soils & Sediments).....	63
Annexe 3 Relations poids – âge chez la carpe commune	68
Annexe 4 Procédure de détermination du seuil sédiment	69
Annexe 5 Estimation de l’incertitude sur le seuil sédiment	71
Annexe 6 Affectation des espèces de poissons aux catégories faiblement / fortement accumulatrices	72
Annexe 7 Liste des sites qui changeraient de statut en cas de modification du seuil réglementaire applicable au poissons.....	73
Annexe 8 Effectifs des espèces par entité hydrographique sélectionnés pour l’étude de la contamination des poissons par le mercure.....	76
Annexe 9 Références bibliographiques	77

Contamination des poissons d'eau douce et des sédiments par les PCB et d'autres contaminants persistants dans le bassin du Rhône

1 INTRODUCTION

Adopté en décembre 2007, le programme d'actions « Pollution PCB » 2008-2010 du bassin Rhône-Méditerranée vise à mieux comprendre les origines, les mécanismes et l'étendue de cette pollution à l'échelle du bassin. Il repose notamment sur un diagnostic étendu de l'état de contamination des poissons dans le bassin Rhône-Méditerranée par les polychlorobiphényles (PCB). Ce diagnostic étendu a été mis en œuvre par les services de l'Etat coordonnés par la DREAL (Délégation de bassin).

Les sédiments fins sont reconnus pour jouer un rôle clé dans le processus de contamination du biote, y compris les poissons (cf. bibliographie citée dans [1]). Ce rôle a été récemment confirmé pour trois espèces de poissons du Rhône (le barbeau, la brème commune et le chevaine) par les résultats de l'étude du transfert des PCB du sédiment au biote¹ entreprise dans le cadre du même plan d'actions [2]. Ces résultats expliquent au moins partiellement pourquoi à niveau de contamination égal dans le sédiment une espèce comme le chevaine est moins contaminée que la brème ou le barbeau.

L'implication des sédiments dans le processus de contamination recouvre plusieurs enjeux différents, en particulier en termes de gestion: les PCB étant ubiquitaires et dans l'ensemble très persistants,

- quel niveau de concentration de PCB indicateurs (PCBi) dans les sédiments serait compatible avec les usages courants du fleuve, notamment la consommation des poissons ?
- pour s'assurer que les tendances de cette contamination évoluent favorablement, quelles espèces devraient être recherchées, à quelle fréquence ?

A côté des aspects plus réglementaires, ces questions renvoient à une exploration à l'échelle du bassin des relations entre contamination des sédiments et des poissons, ainsi que des facteurs écologiques et environnementaux influençant la contamination des poissons.

La collecte extensive d'échantillons de poissons a conduit les services de l'Etat à commander également, sur une partie de ces échantillons, des analyses complémentaires de métaux, de composés d'intérêt émergent (polybromodiphényl-éthers, composés perfluorés) et de substances prioritaires au titre de la directive 2000/60 pour l'eau (DCE), à savoir le mercure, l'hexachlorobutadiène et l'hexachlorobenzène pour lesquelles des «normes de qualité environnementale » (NQE) dans le biote ont été promulguées par l'Union européenne en 2008 [3]. La présente étude abordera donc également

- la contamination des poissons par le mercure, pour lequel les données sont les plus nombreuses. L'objectif principal ici est d'identifier les facteurs écologiques (habitat) ou physiologiques (par exemple taux de lipides) expliquant l'accumulation du mercure par les poissons.
- La contamination des poissons par les polybromodiphényl-éthers (PBDE) et les composés perfluorés (PFC), afin là aussi d'identifier les facteurs écologiques et physiologiques expliquant la contamination, et dans la mesure du possible de fournir des éléments préliminaires d'interprétation des observations (évaluation préliminaire du danger).

¹ <https://tsip-pcb.cemagref.fr/>

2 BASE DE DONNEES

2.1 Données disponibles

Les différents programmes de suivi PCB ont permis de recueillir entre 2005 et 2010, plus de 3500 résultats d'analyses PCB, dioxines et furanes dans la chair de poissons. 2000 d'entre eux proviennent du diagnostic fin de bassin (DREAL : 2008-2010), près de 1000 ont été produits par les services sanitaires (DSV : 2005-2009), environ 400 par l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA) dans le cadre du plan national (2008-2009) et près de 200 par des collectivités telles que la Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman (CIPEL), le Syndicat mixte du lac d'Annecy (SILA), ou le Comité Intercommunal pour le suivi et l'assainissement du lac du Bourget (CISALB) ainsi qu'un industriel (TREDI Saint Vulbas). Ces résultats sont accessibles par un portail Internet² administré par la Délégation de Bassin de la DREAL. La version « développement » de cette base de données permet non seulement d'extraire les résultats non publiés mais propose également des fonctions non disponibles sur la base publiée, comme la possibilité de sélectionner les poissons pêchés sur des sites pour lesquels il existe des données sédiments (sans préjuger de l'année) et réciproquement.

Les données sur la contamination des sédiments accessibles sur le même portail (plus de 2700 résultats échantillonnés entre 1993 et 2009) proviennent des réseaux de mesure de la qualité des milieux mis en œuvre sous la responsabilité de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse ainsi que des analyses réalisées en 2010 par la DREAL dans le cadre du diagnostic fin.

Les données utilisées pour traiter les objectifs de cette étude ont été extraites de la base à différentes dates, ce qui explique les variations de nombre d'échantillons pris en compte.

2.2 Résumé des conditions d'échantillonnage et d'analyse

Les premières campagnes d'échantillonnage poissons réalisées entre 2005 et 2007 par les services vétérinaires ont concerné essentiellement les cours d'eau et plans d'eau ouverts à la pêche professionnelle (Rhône, Lac Léman, Lac du Bourget, Lac d'Annecy, Etang de Vaccarès...).

A partir de 2008, les investigations diligentées par la Direction Générale de l'Alimentation (DGAL) du Ministère de l'Agriculture ont été étendues aux principaux affluents du Rhône ouverts à la pêche professionnelle (Saône-Doubs-Isère) ainsi qu'à des lagunes méditerranéennes.

En parallèle des investigations ont été menées à partir de 2008, dans le cadre du plan national d'actions et du diagnostic fin de bassin, sur de nombreux cours d'eau et plans d'eau du bassin. Le choix des secteurs d'investigation a été basé sur les teneurs connues en PCB dans les sédiments (via les réseaux de surveillance), sur les connaissances de sources historiques ou actuelles pouvant rejeter des PCB et sur les éléments de suspicion recueillis dans la littérature. Certains plans d'eau ou portions de cours d'eau ont pu être rajoutés à la liste suite à l'expression par les pêcheurs professionnels d'un souhait d'effectuer une relocalisation de leur activité.

En 2010, les analyses réalisées dans le cadre du diagnostic de bassin ont essentiellement permis d'affiner les connaissances pour certains cours d'eau sur lesquels une contamination a été mise en évidence les années précédentes et pour lesquels des interdictions de consommation de poissons ont pu être prises. Quelques nouveaux secteurs ont pu être échantillonnés en poissons, en raison des concentrations non négligeables (supérieure à 50µg/kg) mesurées en 2009 dans les sédiment (source AERM).

Quel que soit le pilote de l'investigation (ONEMA, DIREN-DREAL, DDSV), l'avis de l'AFSSA du 5 février 2008 [4] sert de référence en terme de protocole d'échantillonnage. Cet avis préconise de constituer 10 échantillons de poissons par point de pêche. L'idéal étant de constituer 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.

Pour l'ensemble des programmes d'investigation, la préparation des échantillons et les méthodes d'analyses sont normalisées et suivent les préconisations du règlement européen sur le contrôle

² http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/usages-et-pressions/pollution_PCB/basepcb/index.php

des denrées alimentaires [5]. 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 ANALYSE DES DONNEES POISSONS - FACTEURS DE CONTROLE DE LA CONTAMINATION PAR LES PCB ET COMPOSES APPARENTES

La base regroupe les données de 3064 lots, regroupés en 59 espèces, répartis sur 137 entités hydrographiques et 268 stations. De nombreuses stations ont moins de 10 lots, appartenant à différentes espèces. On ne peut donc pas analyser la base telle quelle, il convient de sélectionner les espèces et les stations qui présentent le plus d'échantillons, afin d'avoir un jeu de données plus robuste.

La discussion ci-après porte sur la concentration des poissons exprimée par rapport à une polychlorodibenzodioxine de référence, la 2378 TCDD³. Cette concentration équivalente toxique (TEQ) est calculée selon l'Équation 1 pour l'ensemble polychlorodibenzodioxines (PCDD), polychlorodibenzofuranes (PCDF) et PCB « dioxin-like » (PCD-DL).

$$TEQ = \sum C_i \times TEF_i$$

Équation 1

Avec C_i la concentration du congénère i (PCDD, PCDF ou PCB-DL) et TEF_i le facteur d'équivalence toxique du même congénère. Les TEF employés sont ceux de la réglementation appliquée en Europe à la chair des poissons [6-7].

En tout état de cause on aurait globalement les mêmes résultats en raisonnant sur la somme des PCB indicateurs ($\sum PCBi$), qui est en général corrélée aux PCB-DL, ces derniers représentant en moyenne 80% de la TEQ totale [8]. Des divergences peuvent apparaître localement en cas de source spécifique de dioxines ou de furanes.

3.1 Sélection des données

Les 15 espèces les plus présentes dans la base sont l'anguille, le barbeau fluviatile, la brème commune, le brochet, la carpe commune, le chevaie, le corégone, le gardon, le goujon, le hotu, la perche, le sandre, le silure glane, la tanche, la truite de rivière, représentant 1925 lots (Tableau 1). La base contient également quelques invertébrés (crustacés, mollusques bivalves) et des taxons indéterminés (par exemple cyprinidés) qui ne sont pas exploitables.

³ 2,3,7,8 tétrachlorodibenzodioxine, considérée comme la plus toxique du groupe des polychlorodibenzodioxines.

<i>Nom commun</i>	<i>N</i>	<i>Nom commun</i>	<i>N</i>	<i>Nom commun</i>	<i>N</i>	<i>Nom commun</i>	<i>N</i>
Ablette	26	Carassin	17	Goujon	67	Pseudorasbora	1
Alose feinte	5	Carassin doré et argenté	2	Grémille	1	Rotengle	9
Anguille d Europe	195	Carpe commune	111	Griset	1	Sandre	115
Bar	33	Carpe miroir	2	Hotu	134	Silure glane	79
Barbeau fluviatile	300	Chabot	11	Hybride brème-gardon	4	Sole commune	13
Barbeau méridional	8	Chevaine	483	Loche franche	14	Sparidés	2
<i>Bivalves</i>	4	Corégone	85	Lote de rivière	12	Spirilin	3
Black bass	1	Crabes	2	Mugilidés	24	Tanche	68
Blageon	29	<i>Crabes royaux</i>	1	Mulet cabot	15	Toxostome	1
Bogue	8	<i>Crevettes</i>	4	Mulet porc	5	Truite arc-en-ciel	9
Bouvière	3	<i>Cyprinidés</i>	4	Ombre chevalier	59	Truite de lac	2
Brème bordelière	20	Dorade royale	23	Ombre commun	18	Truite de rivière	237
Brème commune	193	<i>Ecrevisse signal</i>	3	Perche	161	Vairon	17
Brèmes	5	<i>Ecrevisses</i>	10	Perche soleil	2	Vandoise	17
Brochet	112	Gardon	269	Poisson chat	5		

Tableau 1 - Effectifs des espèces dans la base Rhône au 22/06/2010

Les catégories insuffisamment déterminées et les invertébrés sont indiqués en italiques.

Pour assurer une démarche statistique robuste nous avons appliqué les critères de sélection suivants

- Lots constitués d'individus
- Stations comprenant au moins 10 lots
- Espèces peu représentées sur l'ensemble de la base

Si on écarte les cours d'eau où moins de 5 lots ont été collectés, il reste 1848 individus dans 98 cours d'eau. Si on écarte les cours d'eau de moins de 10 individus, il resterait 1601 individus et 60 cours d'eau, soit seulement 13% de lots en moins pour 40% de stations supprimées. Nous avons retenu cette dernière option (cours d'eau avec 10 lots minimum).

Certains lots de poissons sont constitués de plusieurs individus, et lorsque l'on regarde les distributions de concentrations de TEQ totale avec et sans ces lots, les résultats diffèrent. Ces lots de poissons sont donc écartés du jeu de données (388 lots de plus d'un individu, et 70 lots dont on ne connaît pas le nombre d'individus). Il reste 1143 lots de 1 individu.

Certaines espèces ont désormais très peu d'individus : les corégones, goujons, hotus, perches communes et truites de rivière.

Le travail rapporté ci-après porte finalement sur un effectif de 1000 individus répartis en 10 espèces et 33 entités hydrographiques⁴ (Tableau 2) ; du fait de la sélection appliquée, seuls 30% des cours d'eau du bassin représentés dans la base de données source sont concernés par cette analyse statistique.

⁴ Rivières, lacs, étangs ...

	Anguille d Europe	Barbeau fluvial	Brème commune	Brochet	Carpe commune	Chevaine	Gardon	Sandre	Silure glane	Tanche	total
Le Rhône	11	70	50	13	22	80	41	45	32	3	367
Dérivation de Beauchastel	5			7		5					17
Dérivation de Montélimar	5			1		4	4				14
L Ain - Retenue d Allement			5	1	1					3	10
L Allan		9	2	2	2	13					28
L Ardèche	1				5	4					10
L Aude	2	5			2	1					10
L Eyrieux	4	3		3	1					3	14
L Isère		2	3	2		10		3			20
L Ognon		2	2	1		7				2	14
La Bourbre		2				8				2	12
La Colombine			2	3		2	1			2	10
La Combeauté		5	2	2		14	1				24
La Lizaine		4		1		2				5	12
La Loue		2				6			3		11
La Mourachonne	5					5					10
La Reyssouze			4			6		3		2	15
La Rôge			2	1		10				1	14
La Saône	2	8	33	6	27	24	10	24	26		160
La Sémouse		1	3		1	2	1			5	13
La Veyre		5				5					10
Lac d Annecy				10							10
Lac du Bourget			3	16			4	5		16	44
Lac Léman				13							13
Le Chéran		5				5					10
Le Doubs	1	15	9	2	2	10	4	1		6	50
Le Drac - Retenue de Monteynard- Avignonet		3	4	4							11
Le Durgeon		1	1	4		8	3			1	18
Le Fier		10				8					18
Le Gardon d Alès	1	1			4	5					11
Le Petit-Rhône	5	1	7		1	1		5			20
total	42	154	132	92	68	245	69	86	61	51	1000

Tableau 2 - Effectifs par espèce et par entité hydrographique

3.2 Méthodes - discrimination prédictive

Une étude de discrimination prédictive [9] consiste à séparer un jeu de données en deux, aléatoirement. La première moitié sert à chercher une fonction discriminante pour le facteur choisi, par exemple l'espèce, la seconde à affecter les individus à une de ces catégories à l'aide de cette fonction. On compare ensuite le résultat obtenu et les vraies valeurs.

3.3 Analyse de la TEQ totale

Les espèces sont classées selon leur médiane en TEQ totale, car la médiane est le paramètre le plus cohérent à étudier pour comparer les données, compte tenu des effectifs très variables, et de la présence d'outliers très contaminés. Cette démarche sera appliquée pour toute l'analyse des données.

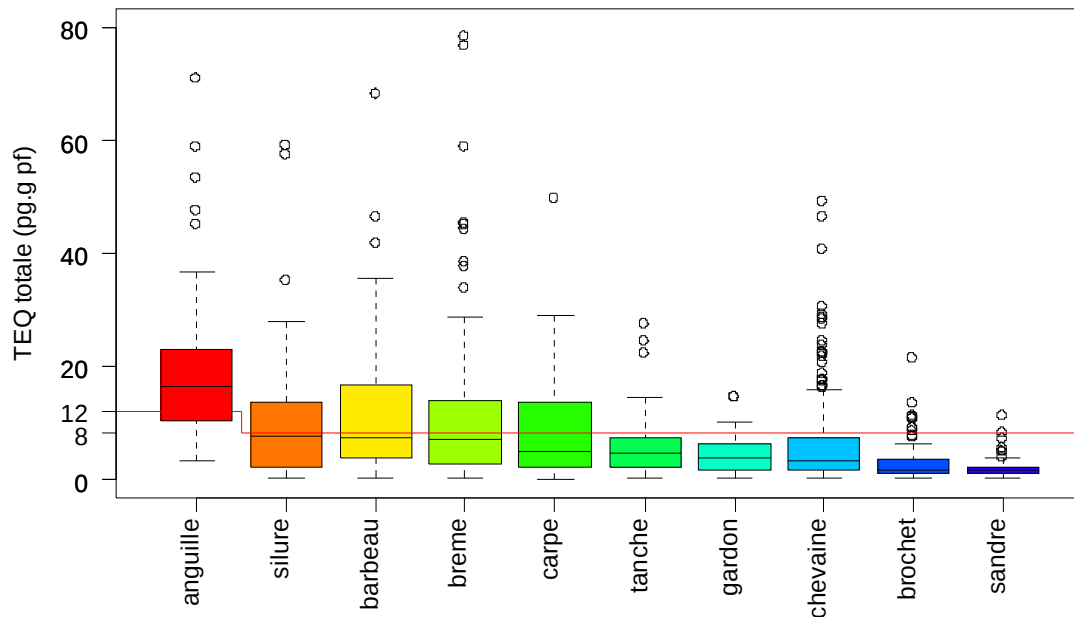


Figure 1 - Distribution des concentrations (TEQ-totale) chez les espèces sélectionnées

Les espèces sont représentées par ordre décroissant des valeurs de la médiane. La ligne horizontale rouge représente le seuil réglementaire, 12 pg TEQ.g⁻¹ pour l'anguille, 8 pg TEQ.g⁻¹ (poids frais, pf) pour les autres espèces.

L'observation de la distribution des concentrations en TEQ totale (Figure 1) permet de montrer que les anguilles, silures, barbeaux, brèmes et carpes ont des distributions de concentrations très variables contrairement aux tanches, gardons, chevaines, brochets et sandres.

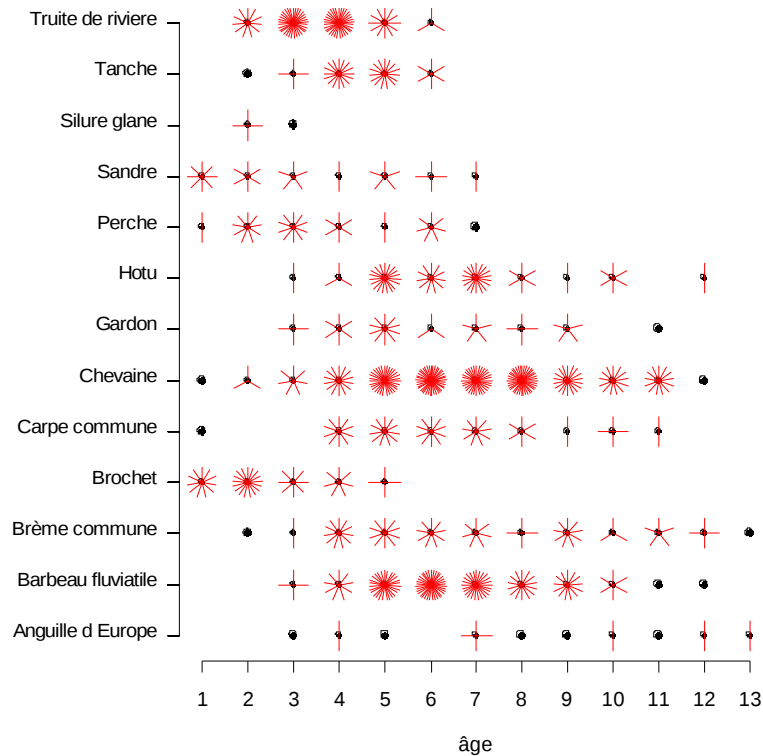
L'anguille est l'espèce la plus contaminée (médiane de 16.4 pg.g⁻¹ poids frais - pf) ; cette valeur médiane dépasse le seuil réglementaire de 12 pg.g⁻¹ pf. Viennent ensuite les silures, les barbeaux et les brèmes communes dont la médiane, qui va de 7.6 à 6.9 pg.g⁻¹ (pf) est juste en dessous du seuil de 8 pg.g⁻¹ (pf).

Les carpes, tanches, gardons et chevaines ont des médianes de concentrations semblables (4.6 à 3.2 pg.g⁻¹), mais les carpes présentent une distribution de concentrations plus variable. Les brochets et sandres sont les espèces les moins contaminées (1.5 et 1.6 pg.g⁻¹).

3.3.1 Contamination en fonction de l'âge des poissons

L'âge des poissons, estimé en général par scalimétrie, et par otolithométrie ou operculométrie pour quelques espèces dont l'anguille, n'est pas disponible pour tous les individus de la base de

données. Les données sélectionnées ici correspondent aux 10 espèces les plus pêchées, tous cours



d'eau confondus (

Figure 2).

Les brochets et les sandres répertoriés dans la base sont très peu contaminés, alors que ce sont des espèces piscivores. Les PCB étant réputés bioamplifiables, on pourrait s'attendre à ce que sandres et brochets fassent partie des espèces les plus contaminées. Alors que c'est une espèce longévive (durée de vie jusqu'à 30 ans⁵) le brochet le plus âgé dans la base de données a 5 ans. Les sandres et les perches vivent un peu moins longtemps (jusqu'à 17 et 22 ans respectivement) et les plus âgés répertoriés dans la base ont 7 ans.

Les sandres et brochets pêchés ne représentent donc pas toute la population de ces espèces ; la médiane serait probablement plus élevée si des spécimens plus âgés avaient été capturés et analysés. Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'absence d'individus plus âgés : (a) ces espèces sont particulièrement recherchées et consommées par les pêcheurs, ce qui pourrait expliquer qu'elles n'atteignent que rarement plus de 5 ans en milieu naturel. (b) La faible densité de sandres et brochets en milieu naturel fait que leur capture est plus rare que celle de certaines autres espèces, d'autant plus pour des individus âgés.

L'âge n'a été évalué que pour très peu de silures, ces conclusions ne s'appliquent pas à cette espèce.

⁵ source www.fishbase.org

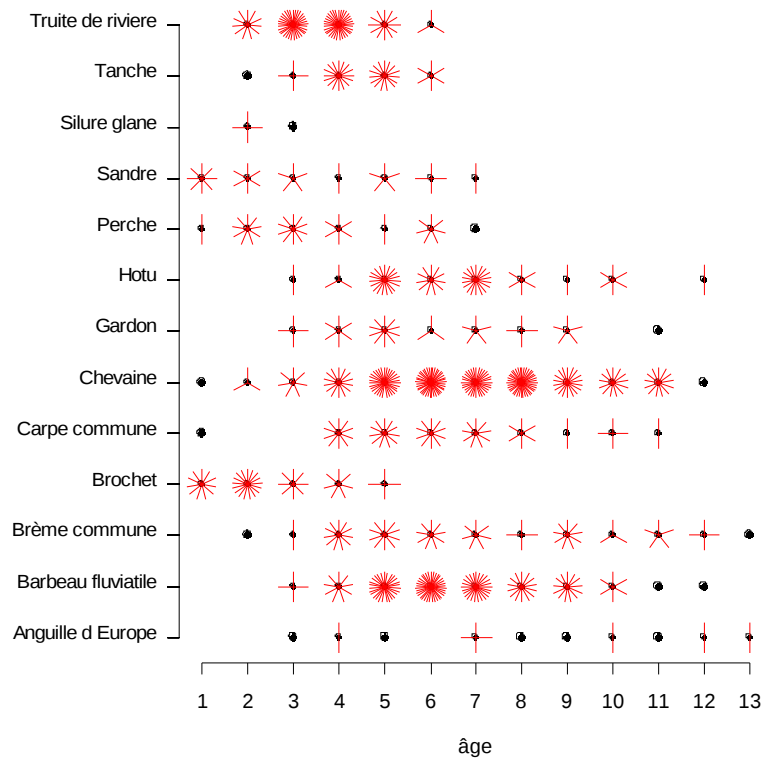


Figure 2 – Distribution des âges dans les échantillons classés par espèce

Pour une espèce d'un âge donné, le nombre de traits autour de chaque point représente le nombre d'individus

3.3.2 Effets de l'espèce, de la masse et de la teneur en matière grasse sur la contamination

A part l'entité hydrographique, traitée plus loin, les facteurs disponibles pour comprendre la concentration en TEQ totale des individus sont l'espèce, le poids et la matière grasse. L'effet de ces facteurs sur la concentration en TEQ totale est évalué par analyse de variance (ANOVA). Les résultats de ces ANOVA sont regroupés dans le Tableau 3. Toutes les variables testées suivent une loi normale.

Toutes espèces confondues		Espèce par espèce			
Facteur étudié	p-value	Poids	p-value	Matière grasse	p-value
Espèce	<0.001	Anguille	0.84	Anguille	<0.001
Poids	<0.001	Barbeau	0.64	Barbeau	<0.001
MG	<0.001	Brème	0.001	Brème	<0.001
		Brochet	0.004	Brochet	0.27
		Carpe	0.004	Carpe	<0.001
		Chevaine	<0.001	Chevaine	<0.001
		Gardon	0.004	Gardon	0.003
		Sandre	0.67	Sandre	0.5
		Silure	<0.001	Silure	<0.001
		Tanche	0.02	Tanche	0.001

Tableau 3 – Résultats des ANOVA réalisées pour tester les effets de facteurs sur la TEQ totale

Les valeurs en caractères gras indiquent les facteurs qui influent significativement sur la TEQ totale.

L'espèce ainsi que le poids et la matière grasse étudiés toutes espèces confondues sont des facteurs très bien corrélés à la TEQ totale des poissons.

Lorsque les espèces sont considérées indépendamment les unes des autres, les facteurs poids et matière grasse sont quasiment toujours corrélés à la TEQ totale.

Le facteur poids n'est pas corrélé à la TEQ totale pour les anguilles, les barbeaux et les sandres. La matière grasse n'est pas corrélée à la TEQ totale pour les brochets et les sandres ; ces deux espèces sont par ailleurs les moins grasses parmi celles étudiées ici.

Avec la concentration en TEQ totale, le taux de matière grasse, le poids et la taille, on peut utiliser la méthode de discrimination prédictive (cf. 3.2) afin de savoir si ces facteurs permettent de discriminer les espèces analysées.

Pour réaliser la première partie de la discrimination prédictive, 30 individus de chaque espèce ont été tirés aléatoirement. Cela permet de s'affranchir du biais causé par le fait que les espèces n'ont pas du tout le même effectif (par exemple 245 individus pour le chevine, et 42 pour l'anguille). Les résultats sont présentés Figure 3.

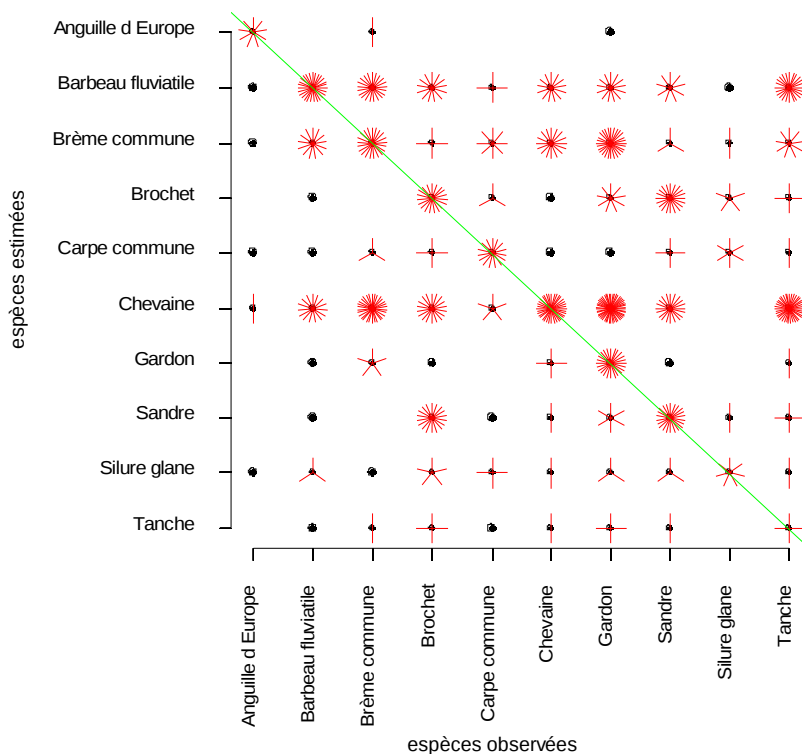


Figure 3 - Discrimination prédictive : TEQ prédite par le taux de matière grasse, le poids et la taille

La diagonale correspond aux individus correctement estimés.

Le résultat est très bon pour les anguilles et les chevaines, mais les autres espèces sont mal estimées. Les anguilles sont bien estimées essentiellement grâce à leur composition particulière en matière grasse. Pour les autres espèces, la plupart des individus sont estimés comme étant des chevaines, des barbeaux, ou des brèmes. Ces facteurs ne permettent donc pas de discriminer les espèces entre elles.

Les chevaines sont les poissons dont les paramètres analysés ressemblent le plus aux paramètres de la base prise dans son ensemble. Le poids médian des poissons de la base est 1100 g, celui des chevaines 1067 g ; le taux médian de matière grasse 1.57 % contre 1.76 % pour la chevaine ; la médiane de la TEQ totale est égale à 3.98 pg.g⁻¹ (pf) dans l'ensemble de la base, et 3.18 pg.g⁻¹ pf pour la chevaine. Ainsi les spécimens d'autres espèces dont les caractéristiques s'approcheraient des valeurs médianes seront prédits comme étant des chevaines. Le fait de retirer cette espèce n'améliore pas pour autant le résultat.

3.3.3 Contamination en fonction des entités hydrographiques

Les effectifs par entité sont très variables, allant de 10 individus jusqu'à 50 pour le Doubs, et 311 pour le Rhône. D'autre part la sélection opérée sur les données restreint la portée de cette partie de l'étude, puisque seulement 30% des cours d'eau de la base de données sont représentés. Comparer les cours d'eau est donc discutable, mais cela permet cependant d'avoir une idée de leur contamination relative.

Pour avoir un premier aperçu des concentrations en TEQ totale retrouvées sur les différentes entités hydrographiques, deux représentations sont utiles. La représentation de tous les individus de chaque espèce permet de voir pour chaque entité hydrographique si certains individus ou espèces sont particulièrement contaminés. La représentation en boîtes à moustaches permet d'observer les distributions de concentrations toutes espèces confondues pour chaque entité hydrographique et donne ainsi une image globale de la contamination par entité (Figure 4).

Les anguilles ont des concentrations en TEQ totale beaucoup plus élevées que les autres espèces, elles ont donc été également présentées à part (Figure 5).

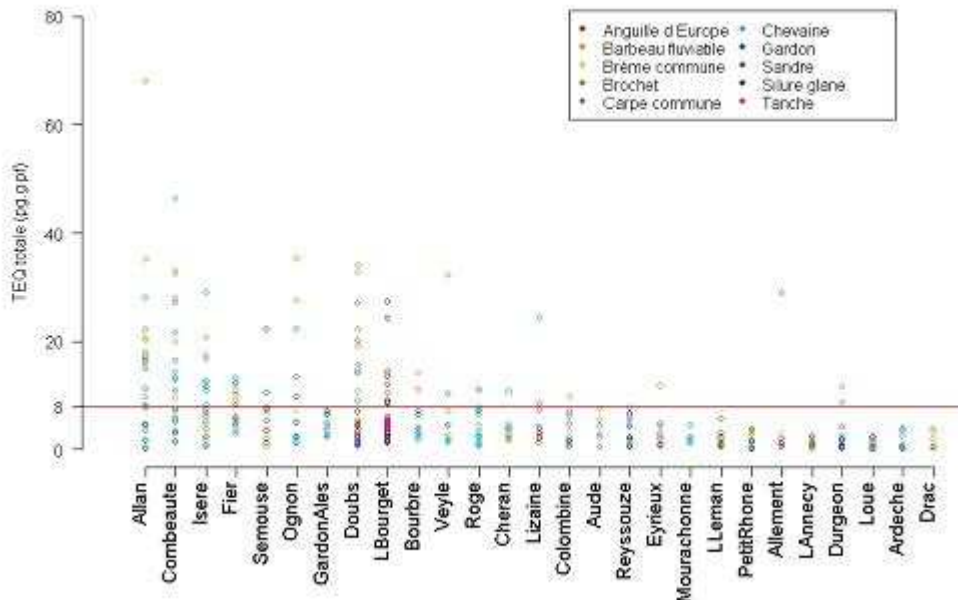


Figure 4 – Concentration en TEQ totale des poissons individuels, selon l'entité hydrographique (Rhône et Saône exclus)

Pour le Rhône et la Saône, voir les § 3.3.3.1 et 3.3.3.2 ci-dessous.

L'Allan, la Combeauté et le Canal de Jonage (cf. 3.3.3.1) présentent une médiane de TEQ totale qui dépasse le seuil de 8 pg.g⁻¹ (pf).

Sur l'Allan, 3 stations ont été échantillonnées. Elles se trouvent à Thiancourt, Etupes et Bart, non loin de Montbéliard. Les poissons échantillonnés sont essentiellement des barbeaux, espèce dont les individus sont fréquemment très contaminés, et des gros chevaines, pour certains très gras. Bart est la commune sur laquelle les poissons sont les plus contaminés (médiane = 18.76 contre 9.64 et 4.64 pg.g⁻¹ pf) sans que cela soit dû à un effet espèce. La commune de Colombier-Fontaine sur le Doubs est la plus proche des stations échantillonnées à l'aval de la confluence avec l'Allan. Sur cette station les poissons ont une médiane de concentrations à 10.7 pg.g⁻¹ pf, plus faible qu'à Bart.

Sur la Combeauté, les valeurs de TEQ retrouvées sont centrées autour de 10.2 pg.g⁻¹, les stations échantillonnées se trouvent sur les communes de Fougerolles, Fontaine-lès-Luxeuil, puis Saint-

Loup-sur-Semouse où elle se jette dans la Semouse. Les concentrations retrouvées ne sont pas croissantes d'amont en aval, les poissons de Fontaine-lès-Luxeuil sont les moins contaminés. A Saint-Loup-sur-Semouse, les poissons de la Combeauté semblent plus contaminés que ceux de la Sémouse (médiane de 11.2 et 6.9 pg.g⁻¹ pf respectivement), cependant les espèces échantillonnées ne sont pas les mêmes, sur la Combeauté on trouve notamment 5 gros barbeaux très contaminés.

Les concentrations des anguilles dépassent très fréquemment le seuil de 12 pg.g⁻¹ (pf).

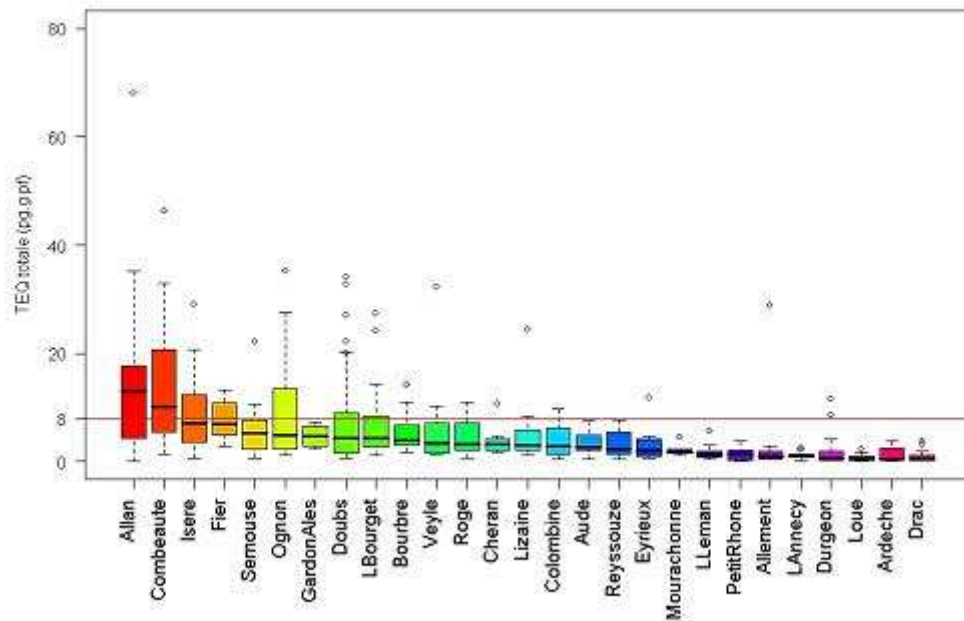


Figure 5 - Concentration en TEQ totale des anguilles selon les entités hydrographiques

3.3.3.1 Contamination des poissons du Rhône

Les données utilisées ici sont sélectionnées selon des modalités différentes des sections précédentes. Afin d'avoir un maximum de données, toutes les espèces ayant plus de 20 individus sur l'ensemble du Rhône ont été gardées. Les concentrations des individus de ces espèces sur les sites échantillonnés sur le linéaire du Rhône sont représentées sur la Figure 6.

Les valeurs de TEQ retrouvées sont faibles jusqu'à la station de Saint-Sorlin-en-Bugey. A cette station ainsi qu'à Saint-Vulbas où la concentration d'un barbeau culmine à 651 pg.g⁻¹ (non présenté sur le graphique) les valeurs de TEQ retrouvées augmentent fortement. Les concentrations redescendent ensuite jusqu'à l'entrée de l'agglomération lyonnaise.

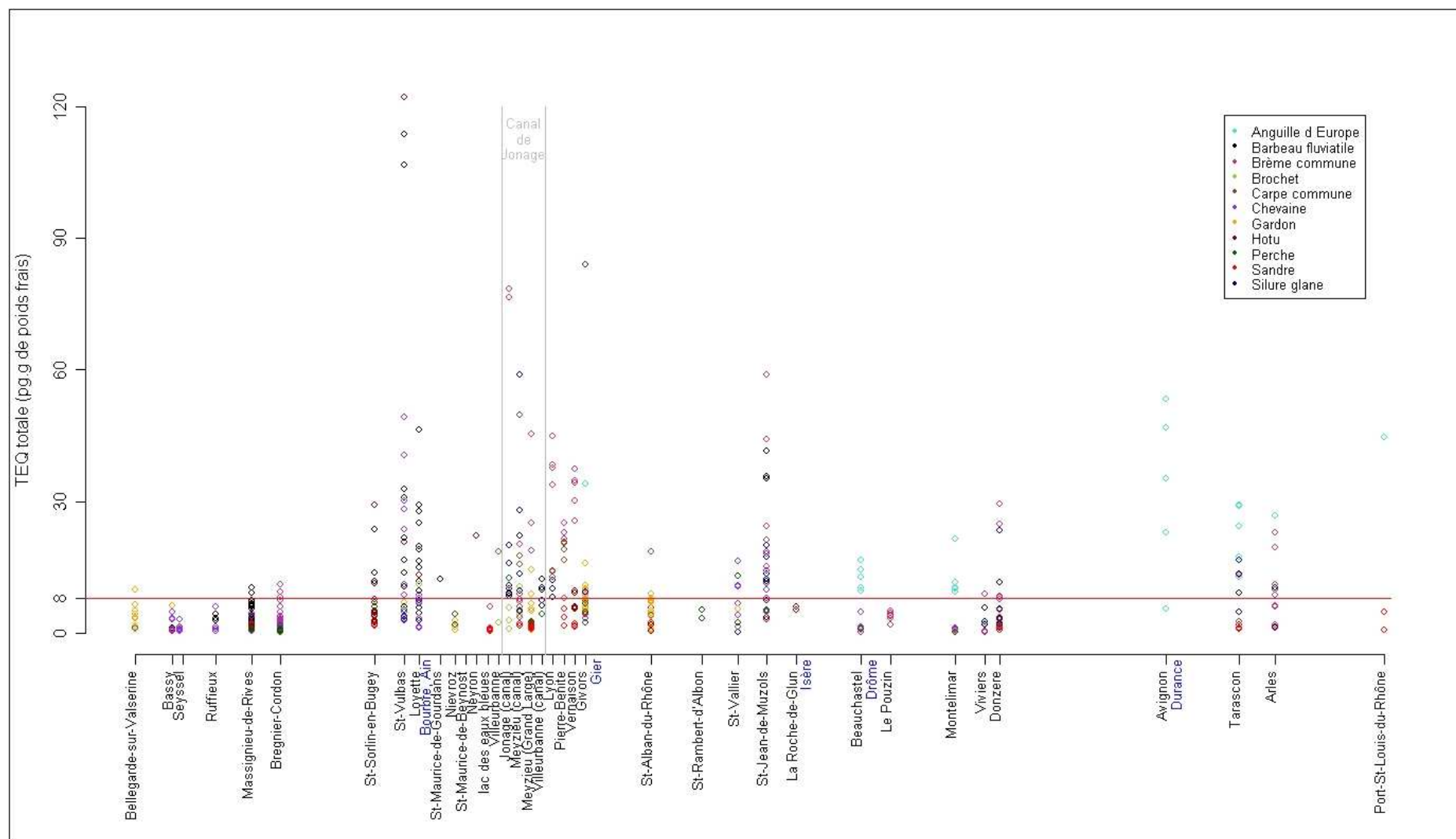


Figure 6 - Concentration en TEQ totale des poissons individuels dans le Rhône (de la frontière franco-suisse à la mer)

La position des principaux affluents sur le linéaire est indiquée en abscisse (texte de couleur bleue).

Peu de poissons ont été analysés sur la section du canal de Miribel entre Nievroz et Villeurbanne, cependant cette zone semble moins contaminée que le canal de Jonage où les concentrations vont jusqu'à 78 pg.g^{-1} pour les brèmes communes. Les concentrations semblent rester stables jusqu'à Givors, puis redescendent.

Un pic de concentration est ensuite retrouvé, à Saint-Jean-de-Muzols ; les analyses de PCB dans les sédiments du Doux et de la Galaure, affluents du Rhône pouvant être à l'origine de cette observation, sont systématiquement inférieures aux limites de quantification. A Donzère, un silure a une TEQ de 367 pg.g^{-1} (non présenté sur le graphique), les autres individus pêchés ne dépassent pas 30 pg.g^{-1} . Plus au sud, les concentrations restent élevées, mais cela est essentiellement dû à des anguilles.

Cette représentation de la contamination des poissons sur le linéaire du Rhône renvoie à la question de la délimitation de secteurs aussi homogènes que possible, du point de vue de l'analyse des données et ensuite de la gestion des risques. Un premier secteur allant de Bellegarde-sur-Valserine jusqu'à l'amont de St-Sorlin-en-Bugey, caractérisé par des concentrations en TEQ totale faibles, se distingue aisément. Ce premier secteur est plus correspond au secteur P1 du rapport AFSSA sur le Rhône [10], rapport établi à l'époque avec moins de données et de sites. Un deuxième secteur allant de Saint-Sorlin à Givors présente des valeurs très fortes ; ce secteur est légèrement plus étendu vers l'aval que le secteur P2 du rapport AFSSA cité précédemment, qui fixait la borne aval à la confluence avec la Saône.

Ensuite, il est plus difficile de déterminer des secteurs car les effectifs sont faibles et les stations plus éloignées les unes des autres. Cependant, la station de Saint-Jean-de-Muzols se démarque par ses fortes concentrations.

3.3.3.2 Contamination des poissons de la Saône

De même que pour le Rhône, les espèces les plus présentes ont été gardées (plus de 10 individus), ainsi que toutes les stations afin de réaliser un graphique représentant la concentration en TEQ totale sur le linéaire de la Saône (Figure 7). On remarque essentiellement une augmentation importante du niveau de contamination à Verjux où l'on retrouve notamment un silure avec une TEQ à 469 pg.g^{-1} (non présenté sur le graphique). Le Doubs se jette dans la Saône peu à l'amont de Verjux, sur cette rivière des individus présentant des valeurs de TEQ allant jusqu'à 45 pg.g^{-1} ont été retrouvées ; cela ne permet pas d'expliquer les niveaux de concentrations de Verjux.

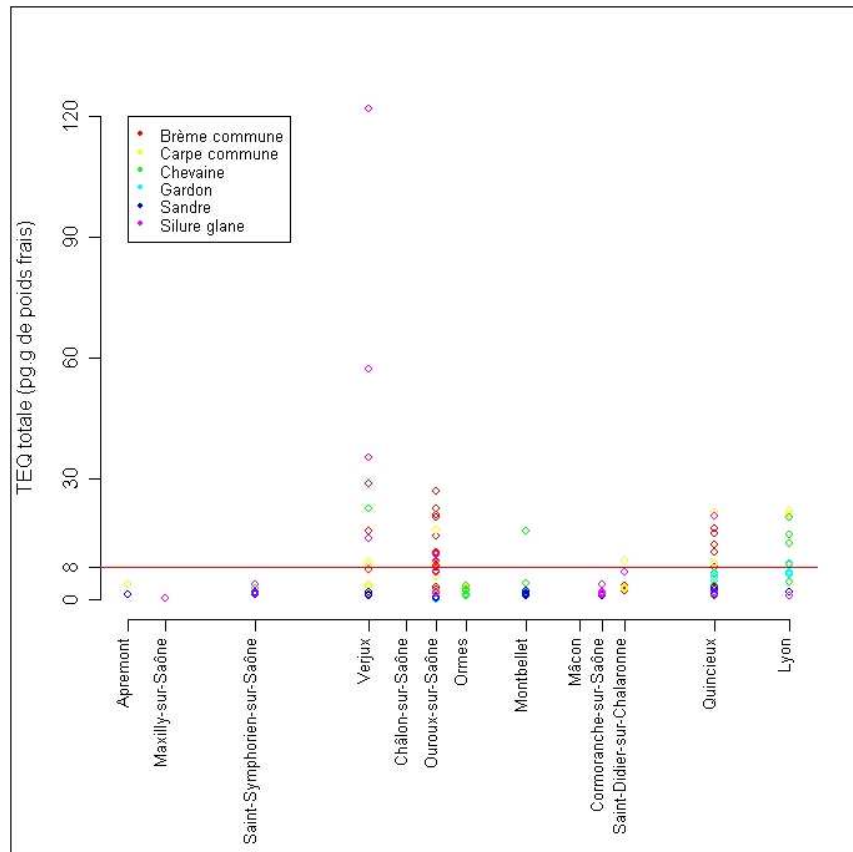


Figure 7 - Concentration en TEQ totale des poissons individuels dans la Saône

Les concentrations retrouvées à Ouroux-sur-Saône restent élevées, puis redescendent jusqu'à Saint-Didier-sur-Chalaronne. A Quincieux et Lyon, les concentrations remontent jusqu'à des valeurs de TEQ de 21 pg.g^{-1} .

Les sites de Verjux et Ouroux-sur-Saône sont situés à peu de distance aval de la confluence avec le Doubs.

Les teneurs plus élevées dans la partie aval (Quincieux – Lyon) peuvent être dues à l'influence de l'Azergues ; les poissons capturés à Lucenay (station 06057700) présentent des concentrations élevées (4 barbeaux et 5 hotus analysés en 2008 2009, tous sauf 1 hotu supérieurs au seuil de 8 pg TEQ.g^{-1} pf), et par ailleurs des concentrations très élevées de PCB indicateurs ont été relevées en 2008 dans les sédiments de cette station. L'absence d'obstacle (barrage) entre la confluence de la Saône et du Rhône et la station Lyon sur la Saône pourrait aussi permettre à des poissons s'étant contaminés dans le Rhône de remonter jusqu'à la station sur la Saône.

4 DETERMINATION DE FACTEURS D'ACCUMULATION SEDIMENT-POISSON

L'inventaire national de la contamination des poissons, dans le cadre du plan national d'actions sur les PCB⁶ et sa déclinaison dans le bassin du Rhône, ont été organisés en fonction des concentrations de PCB dans les sédiments, telle qu'elles ressortaient des réseaux de surveillance de la qualité des milieux aquatiques⁷. Cependant la surveillance de la qualité des sédiments, mise en œuvre depuis de nombreuses années, se fait indépendamment des échantillonnage de poissons.

L'objectif principal de cette partie du rapport est d'établir des facteurs d'accumulation sédiment – biote, et de les discuter en tant qu'indicateurs des relations entre sédiment et poissons.

Le facteur d'accumulation sédiment – biote (BSAF) est un paramètre résumant l'accumulation de composés organiques ou de métaux dans les tissus des organismes. La version la plus courante de ce ratio se base sur des concentrations normalisées dans le sédiment et dans un organisme tel que le poisson. Dans le sédiment, la normalisation est faite par rapport au carbone organique, et dans les organismes par rapport au taux de lipides. Pour faciliter la lecture, le ratio des concentrations brutes sera désigné ici BSR (cf. 4.2).

Le BSAF permet d'estimer un potentiel d'accumulation [11]. Il est donc à ce titre plus informatif que les concentrations dans chacun des compartiments, et permet des comparaisons inter-sites (inter-écosystèmes) lorsqu'il est normalisé.

4.1 Procédure d'extraction et de sélection pour le calcul des BSAF et BSR

La détermination de BSAF pour les PCB implique que les organismes considérés, ici les poissons, aient été exposés aux PCB des sédiments. La procédure d'extraction et de sélection des données doit donc (a) sélectionner les sites pour lesquels des mesures sont disponibles à la fois pour sédiments et poissons, (b) s'assurer d'une correspondance temporelle au moins approximative entre échantillonnage des sédiments et exposition des poissons, et (c) s'assurer d'une certaine robustesse des analyses statistiques. Ce dernier aspect conduit, comme précédemment, à sélectionner des lots composés essentiellement d'un individu. En effet, il nous paraît important d'estimer la distribution des BSAF en fonction des espèces et des niveaux de contamination des sédiments. Dans la mesure où les concentrations observées dans les poissons ne peuvent pas s'expliquer par les concentrations dans les sédiments la même année, la sélection a porté sur les données sédiments des années 1999 à 2007.

4.1.1 Extraction des données poissons

En sélectionnant les sites de pêche des années 2007 à 2009 pour lesquels des données sédiments sont disponibles, on obtient 1510 échantillons provenant de 140 sites, pour 40 espèces différentes. Certaines d'entre elles sont reportées de manière imprécise (par exemple « brèmes »), ou ne sont présentes que sur un petit nombre de sites ; elles ne sont donc pas retenues. Une deuxième restriction aux espèces présentes sur au moins 10 sites réduit le jeu de données à 1378 échantillons répartis entre 17 espèces, sans modifier le nombre de sites. Cependant, on observe qu'un certain nombre de ces espèces présentent des effectifs systématiquement faibles (par exemple : brochet, carassin, perche). En fixant un critère supplémentaire à au moins 2 individus (lots) de l'espèce considérée par site, on obtient 1200 échantillons répartis entre 11 espèces sur 139 sites (Tableau 4). Ces critères restent assez peu contraignants ; l'application du troisième critère réduit l'intérêt du deuxième, puisqu'on peut constater que les espèces qui sont conservées après ce filtrage sont présentes sur au moins 15 sites (Tableau 5).

⁶ http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/spipwwwmedad/pdf/Plan_actions_PCB_Details_cle578f3f.pdf

⁷ <http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/surveillance/index-reseaux.php>

	Tableau complet			Esp > 10 sites			Effectif > 2		
Année	Sites	Espèces	Effectif	Sites	Espèces	Effectif	Sites	Espèces	Effectif
2007	3	18	68	3	12	57	3	10	52
2008	81	34	810	81	17	736	78	11	639
2009	66	28	632	66	17	585	63	11	509
Total	140	40	1510	140	17	1378	139	11	1200

Tableau 4 – Nombre global d’analyses de PCB sur poissons en fonction des critères de sélection

Cette première approche ne préjuge pas encore du nombre de sites et des effectifs qui seront conservés pour la détermination des BSAF, pour plusieurs raisons : la période d’échantillonnage des sédiments, qui doit correspondre approximativement à la période d’exposition des poissons, l’effectif présent, du moins si on s’interdit de calculer des BSAF pour un seul individu, et la nature des échantillons analysés (individus ou lots) en lien avec l’âge des poissons. Ces éléments sont discutés plus loin. La liste des espèces obtenues aux différentes étapes est donnée au Tableau 5.

<i>Espèces > 10 sites</i>	<i>Effectif par site > 2</i>		
	<i>Espèce</i>	<i>N sites</i>	<i>Effectif global</i>
Anguille d'Europe	Anguille d'Europe	29	73
Barbeau fluviatile	Barbeau fluviatile	50	182
Blageon			
Brème commune	Brème commune	27	74
Brochet			
Carassin			
Carpe commune	Carpe commune	29	72
Chevaine	Chevaine	85	302
Gardon	Gardon	47	150
Goujon			
Hotu	Hotu	20	89
Perche			
Sandre	Sandre	20	41
Silure glane	Silure glane	20	41
Tanche	Tanche	15	33
Truite de rivière	Truite de rivière	39	143
Vairon			

Tableau 5 - Nombre de sites échantillonnés et d’analyses de poissons exploitables

4.1.2 Extraction des données sédiments

L’extraction des sites « sédiments » pour lesquels des données poissons sont disponibles ramène 143 entrées, de 1987 à 2009⁸. Ce jeu de données a été recentré sur les années 1999-2007, première approximation de la période d’exposition des poissons analysés entre 2007 et 2009. Ce filtrage ramène le nombre de sites à 92, avec des fréquences d’échantillonnage variant de 0.1 à 1. Le tableau récapitulatif des données sédiments figure en Annexe 1.

La mesure de micropolluants réalisées dans le cadre des réseaux de surveillance (RNB puis RCS) n’étaient jusqu’à présent pas accompagnées de celle de paramètres explicatifs comme le carbone organique total (COT) ou la granulométrie. Cependant, quelques mesures de ce type ont été faites dans différentes études récentes dans le bassin du Rhône (Tableau 6), dans certains cas associées à des analyses de PCB, ouvrant ainsi la possibilité de prendre en considération au moins le COT dans certaines analyses statistiques.

⁸ 1 seul site en 2009, au moment de l’extraction les données 2009 n’étaient pas encore chargées

Série	N	LQ (COT)	% > LQ (COT)	Autres paramètres
S1	13	-	100%	% fines, % eau, PCBi et DL
S2	21	-	100%	% fines, % eau, PCBi et DL
T	6	0.5	67%	% fines, % eau, PCBi et DL
CNR (2007)	89	0.1	83%	
CNR (2008-2009)	28	0.5	96%	% fines
	157		89%	

Tableau 6 – Mesures de COT disponibles dans les sédiments du Rhône

La série S1 correspond aux prélèvements de sédiments de surface effectuée dans le secteur de Miribel-Jonage en 2006, en complément des analyses de poissons dans le même secteur [1]. La série S2 comprend les échantillons collectés en 2007 pour établir un profil en long de la contamination des sédiments du Rhône ; ces échantillons ont été prélevés dans des zones de dépôt à proximité d'ouvrages (notamment écluses). T regroupe des échantillons analysés pour le compte de TREDI à Saint-Vulbas dans le cadre de la surveillance des impacts environnementaux de cet industriel. Les deux séries CNR (Compagnie Nationale du Rhône) couvrent le linéaire du Rhône depuis l'aval de Lyon (Vaugris) jusqu'à Barcarin / Port Saint Louis (PK 316 – 317).

4.1.3 Croisement des sites sédiments et poissons

Pour les 11 espèces du Tableau 4 (Effectif > 2) et du Tableau 5, en retirant 46 sites pour lesquels les seules données disponibles dans les sédiments sont antérieures à 1999, il reste 832 échantillons de poissons répartis entre 92 sites (Tableau 7).

	139 sites (cf. Tableau 4)		92 sites	
<i>Espèce</i>	<i>N sites</i>	<i>Effectif</i>	<i>N sites</i>	<i>Effectif</i>
Anguille d'Europe	29	73	20	48
Barbeau fluviatile	50	182	37	135
Brème commune	27	74	14	47
Carpe commune	29	72	20	55
Chevaine	85	302	58	215
Gardon	47	150	28	95
Hotu	20	89	10	57
Sandre	20	41	13	31
Silure glane	20	41	16	35
Tanche	15	33	8	15
Truite de rivière	39	143	27	99
		1200		832

Tableau 7 – Nombre de sites et d'analyses de PCB sélectionnés pour les poissons

Un certain nombre d'échantillons sont des échantillons composites ; selon l'opérateur, on a affaire soit à des lots homogènes en termes de taille, soit à des lots volontairement hétérogènes⁹. Cela dit, les lots supposés homogènes, prélevés notamment par l'ONEMA, sont souvent constitués de plus de 5 individus, et les poids moyens sont faibles. Enfin, pour un certain nombre d'échantillons le champ « nombre d'individus » n'est pas renseigné dans la base de données. Ceux-là sont également à écarter, d'autant plus qu'il s'agirait généralement d'échantillons composites. En filtrant les individus ou les lots de 2 individus prélevés par DREAL ou DSV (a priori constitués d'au plus 2 individus de taille homogène), il reste 482 échantillons répartis sur 75 sites (Tableau 8) pour lesquels des résultats d'analyse sur sédiments sont disponibles sur la période [1999-2007].

⁹ choix déterminé par l'AFSSA pour les stations de l'inventaire national.

Espèce	N sites	Effectif
Anguille d'Europe	13	19
Barbeau fluviatile	26	72
Brème commune	10	37
Carpe commune	19	54
Chevaine	39	121
Gardon	11	25
Hotu	4	38
Sandre	11	27
Silure glane	14	32
Tanche	5	8
Truite de rivière	21	49
		482

Tableau 8 – Sélection finale des données PCB dans les poissons

Le nombre d'espèces par site varie de 1 à 7, les effectifs par site-espèce-année entre 1 et 20 individus.

Pour les sédiments, on aboutit à 459 échantillons sur les mêmes 75 sites pour la période 1999-2007. Le nombre d'échantillons par site varie entre 1 et 9. La procédure de sélection décrite ci-dessus est résumée sur la Figure 8.

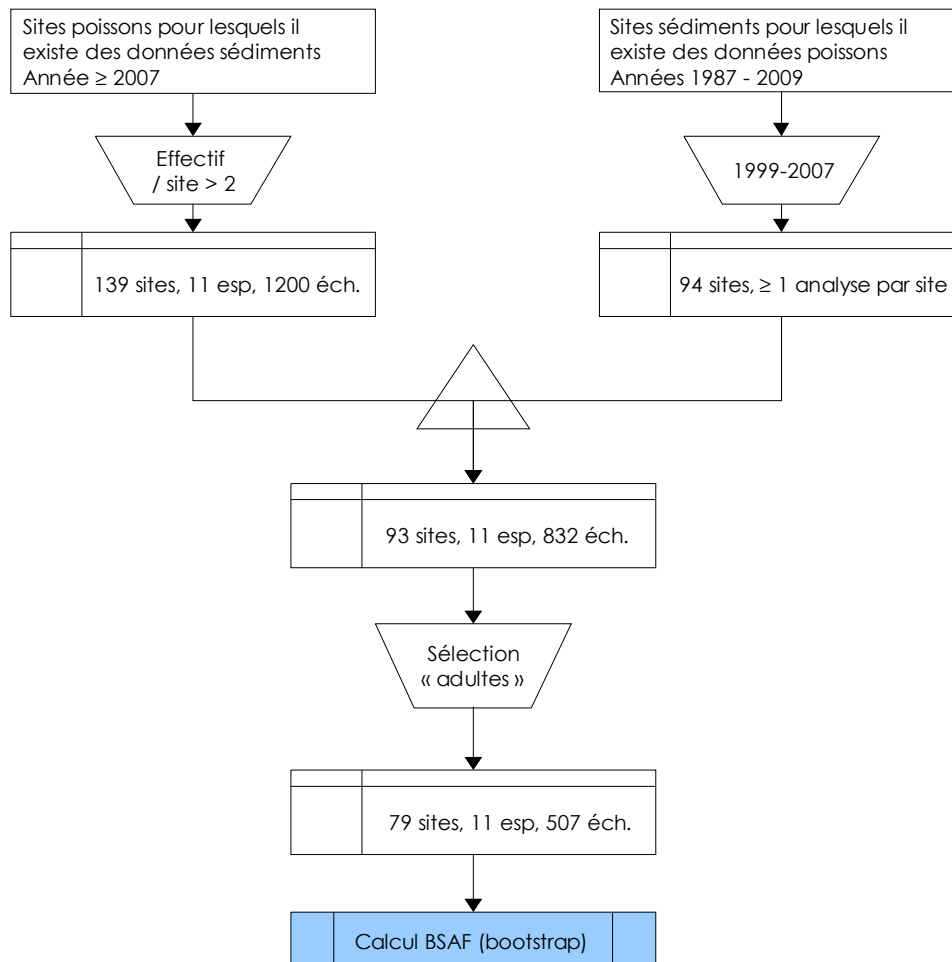


Figure 8 - Schéma récapitulatif de la procédure de sélection des données

4.2 Définition et détermination des BSAF

Dans sa conception la plus simple, le facteur d'accumulation du sédiment au biote (BSAF) est un quotient dont le numérateur est la concentration du contaminant considéré dans le biote, et le

dénominateur celle dans le sédiment. Cette version est plutôt moins utilisée que la version où les deux éléments du quotient sont normalisés par rapport au taux de lipides (numérateur) et au taux de COT (dénominateur).

Dans sa version normalisée, le BSAF est calculé selon l'Équation 2 [12].

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

Équation 2

Avec C_{org} la concentration 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).

Pour faciliter la lecture, nous avons conservé la dénomination BSAF pour l'utilisation la plus répandue dans la littérature ; le ratio des concentrations brutes sera désigné BSR.

Burkhard [13] distingue deux approches pour estimer les BSAF dans un écosystème ou un site¹⁰ : par régression de C_{sed} vs C_{org} , ou par calcul d'une moyenne de valeurs de BSAF individuels. Ces deux approches utilisent les mêmes jeux de données, à savoir des couples de mesures de contaminants sur sédiments et biote, en particulier poissons. Les mesures sur sédiment et poissons doivent être appariées en fonction de l'habitat des poissons.

Les deux approches citées ci-dessus [13] nous paraissent poser plusieurs difficultés pour une application à l'échelle d'un bassin avec les données disponibles :

- dans certains sites on dispose de plusieurs analyses dans le sédiment, réparties sur plusieurs années, en regard d'analyses dans les poissons pour une année ; la moyenne des concentrations dans les sédiments ne paraît toutefois pas une représentation très fiable de la contamination des sédiments (forte variabilité des concentrations, distributions inconnues)
- le calcul de moyennes ou la régression supposent en toute rigueur d'organiser les données en lots homogènes, par exemple sur une base spatiale ; cela semble assez difficile à l'échelle du bassin, où les sites d'échantillonnage sont souvent éloignés les uns des autres, et devraient être considérés comme relativement indépendants.
- Ces deux approches, moyennes et régression, paraissent assez bien adaptées pour la détermination d'une valeur de BSAF unique pour un site contaminé, dans le cadre par exemple de procédures d'évaluation des impacts de ce site. A l'échelle d'un bassin versant la variabilité est par contre une information utile.

Ainsi, notre objectif est d'estimer, autant que faire se peut, une distribution des BSAF par espèce et par site, en utilisant une procédure bootstrap sur les données poissons, et là où c'est possible également sur les données sédiments. En effet, comme on peut le voir en Annexe 1, pour certains sites on ne dispose que d'une seule mesure sur sédiment.

Deux procédures ont été développées :

- Calcul de BSR : par station et par espèce, tirage aléatoire des concentrations de congénères sélectionnés dans le tableau poissons et de concentrations des mêmes PCB dans les sédiments (s'il y en a plusieurs disponibles). La procédure consiste en un tirage au hasard de 10000 échantillons de concentrations du même congénère, par exemple le #153, dans les poissons (espèce par espèce sur un site) et dans les sédiments (site par site, une à plusieurs années). Les concentrations dans les poissons sont en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais et celles dans les sédiments en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de matière sèche.
- Calcul de BSAF : par station et par espèce, tirage aléatoire de couples concentration du congénère PCB – taux de lipides associé et de concentrations des mêmes PCB dans les sédiments, associées à des concentrations de COT tirées aléatoirement sur le tableau COT.

Les procédures bootstrap, développées sous R, figurent en Annexe 2.

¹⁰ Le document cité se réfère à des sites contaminés et aux évaluations de risque concernant ces sites, a priori assez étendus.

4.3 Distributions des PCB et autres paramètres d'intérêt dans les poissons et les sédiments sélectionnés

4.3.1 Synthèse de la contamination des poissons

Le nombre d'espèces présentes aux sites sélectionnés varie entre 1 et 7, et le nombre d'échantillons entre 1 et 36. Deux espèces, la tanche et le hotu, ne sont finalement présentes qu'à 4 sites. L'espèce la plus fréquemment représentée est le chevin (39 sites), suivie par le barbeau (25 sites). Il n'y a que 2 résultats inférieurs à la limite de quantification (LQ), à l'exception du congénère 28 (23 résultats < LQ). La somme des congénères indicateurs (Σ PCBis) est cependant toujours calculable, et s'étend de 1.5 à 6624 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf) sur l'ensemble de la base. Les teneurs en lipides valent de 0.0009 à 0.393 g.g^{-1} (pf). 143 échantillons de poissons sont supérieurs au seuil de 8 ou 12 pgTEQ.g^{-1} (pf) selon l'espèce, soit de 0 à 22 échantillons par site. Le sandre (N=27) et la tanche (N=8) ne dépassent jamais le seuil de 8 pg TEQ.g^{-1} (pf), tandis que l'anguille (15 sur 19), la brème (24 sur 37) et le barbeau (35 sur 72) dépassent fréquemment le seuil réglementaire.

Les concentrations des congénères #101, 118, 138, 153 et 180 sont corrélées à la somme des congénères indicateurs (Σ PCBis ; Tableau 9). Le #153 en particulier est fortement corrélé à Σ PCBis (ensemble des espèces ; R^2 ajusté 0.951; $p < 0.0001$; pente 2.73 ± 0.029 , ordonnée à l'origine 3.38 ± 5.53).

	Taux de lipides	# 28	# 52	# 101	# 118	# 138	# 153	# 180
# 28	0.472							
# 52	0.556	0.827						
# 101	0.362	0.588	0.842					
# 118	0.446	0.543	0.843	0.972				
# 138	0.327	0.490	0.705	0.890	0.871			
# 153	0.314	0.431	0.651	0.841	0.827	0.942		
# 180	0.178	0.351	0.461	0.615	0.580	0.871	0.834	
Σ PCBis	0.328	0.492	0.708	0.885	0.867	0.988	0.975	0.888

Tableau 9 - Matrice de similarité de Pearson (N=457) sur les concentrations des congénères de PCBs dans les poissons.

4.3.2 Synthèse des données relatives aux sédiments

Carbone Organique Total (COT)

Les sédiments de la série S2 présentent une proportion de particules fines plus élevée que pour les autres séries ; cette caractéristique, explicable par le choix des sites de prélèvement à proximité d'ouvrages où la vitesse du courant est diminuée, est associée à une teneur en matière organique plus élevée. Cependant ces sites appartiennent bien au système hydrographique, et des zones de ralentissement favorisant le dépôt de fines existent aussi à l'état naturel. D'autre part les échantillons collectés par la CNR sont groupés par secteur (jusqu'à une dizaine d'échantillons pour un secteur peu étendu), ce qui peut faire douter de la bonne représentativité spatiale du jeu de données. Cet ensemble de mesures de COT est-il par conséquent représentatif du système, dans la mesure où plusieurs stratégies d'échantillonnage ont été mises en œuvre ? A contrario tous les points appartiennent bien au même système hydrographique, et la distribution des teneurs en COT¹¹ suit une loi normale, comme on peut le voir Figure 9 ; il paraît donc possible de considérer ces mesures de COT comme représentatives du Rhône. La question des affluents n'est pas tranchée ; certains pourraient avoir des valeurs plus élevées.

En appliquant la méthode de Kaplan-Meier qui permet de calculer des centiles en tenant compte des données censurées [14], les premiers et troisième quartiles valent respectivement 1.3 et 1.9 %, et la médiane 1.5 %.

¹¹ En excluant les valeurs < LQ

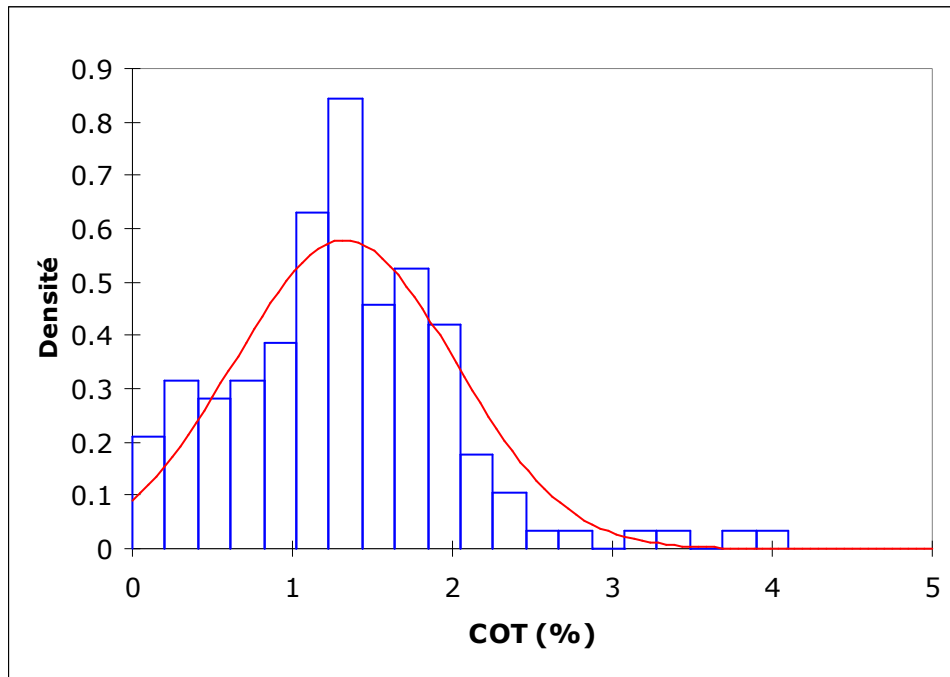


Figure 9 – Distribution des concentrations de COT dans les sédiments du Rhône (N=157)

On peut donc en première approximation estimer que les sédiments du Rhône auront une teneur en COT comprise entre ≈0.5% et 2.0% et utiliser cette gamme de valeurs pour estimer les BSAF en l'absence de mesure directe du COT. La mesure directe reste évidemment préférable, et doit être recommandée pour mise en œuvre dans les réseaux de surveillance.

PCBi

459 échantillons ont été extraits de la base de données, dont 111 ont des valeurs > LQ pour au moins un congénère, donc une somme des congénères indicateurs (ΣPCBi) également > LQ¹². La fréquence de quantification est globalement faible, mais est plus élevée pour les congénères les plus chlorés (Tableau 10). Pour 34 sites (sur 75), aucun congénère indicateur n'était quantifiable sur la période 1999-2007. 362/459 échantillons n'ont pas de ΣPCBi déterminée.

	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB 138	PCB 153	PCB 180	ΣPCBi
> LQ	5	21	54	49	88	90	68	97
fréquence	1.1%	4.6%	11.8%	10.7%	19.2%	19.6%	14.8%	21.1%

Tableau 10 – Fréquences de détection des PCB indicateurs dans les sédiments

Les concentrations des PCBs dans les sédiments ne montrent pas de tendance nette sur la période 1999-2007, et sont très variables même sur un site donné comme le montre la Figure 10 pour quelques sites à titre d'exemple (en incluant d'ailleurs des données postérieures). Les pics de concentrations sont probablement à mettre en relation avec des épisodes de crues, plus ou moins fortes. A contrario, l'impossibilité de quantifier des PCBs à certaines stations ne signifie pas nécessairement qu'il n'y a aucune contamination des sédiments pendant toute l'année, puisque chaque année est représentée au mieux par un échantillon pris en surface.

¹² Lorsque tous les congénères ont des concentrations < LQ, la LQ de ΣPCBi est considérée comme égale à la LQ d'un congénère 15. C.E., Directive établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. 2009, Journal officiel de l'Union européenne. p. 201/36 - 201/38.

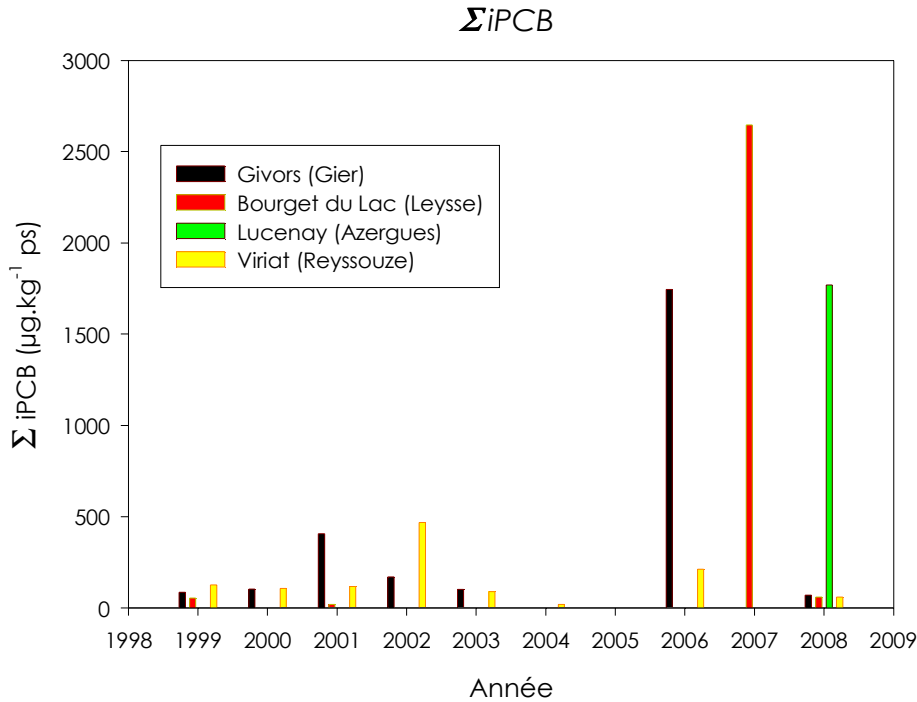


Figure 10 – Variabilité des concentrations de PCBi dans les sédiments

Si l'on ne prend en considération que les concentrations mesurables, les congénères #101, 138, 153 et 180, ainsi que le #118 dans une moindre mesure, sont corrélés à $\Sigma PCBis$. Le #153 représente 10 à 59% de $\Sigma PCBis$, et les concentrations de #101, 138 et 180 sont également corrélées à celles du #153.

Il paraît donc suffisant de se limiter au congénère 153 pour l'estimation des facteurs d'accumulation (BSAF). La relation entre le #153 et $\Sigma PCBis$ est donnée Équation 3.

$$\Sigma iPCB = (2.91(\pm 0.068) \times [\#153]) + 23.36(\pm 8.65)$$

Équation 3

Concentrations en $\mu g.kg^{-1}$ (poids sec).

4.3.3 Relations entre contamination des poissons et des sédiments

La fréquence de dépassement du seuil réglementaire¹³ dans les poissons paraît indépendante des concentrations dans les sédiments de surface (Figure 11). Sur 92 sites (Tableau 7), on a déterminé la fréquence de dépassement par site en calculant la proportion d'échantillons supérieurs au seuil réglementaire. Les concentrations <LQ comptent pour 0 dans l'estimation du TEQ, selon Helsel [14]. Ces fréquences ont été comparées graphiquement aux concentrations maximales dans les sédiments sur ces mêmes sites (Figure 11). On constate sur le graphique qu'il y a des fréquences de dépassement élevées alors qu'apparemment les analyses de sédiments ne donnent rien, et inversement ... Il n'est pas possible de chercher une corrélation sur ces données.

¹³ pour chaque site, rapport du nombre d'échantillons > seuil / nombre d'échantillons analysés

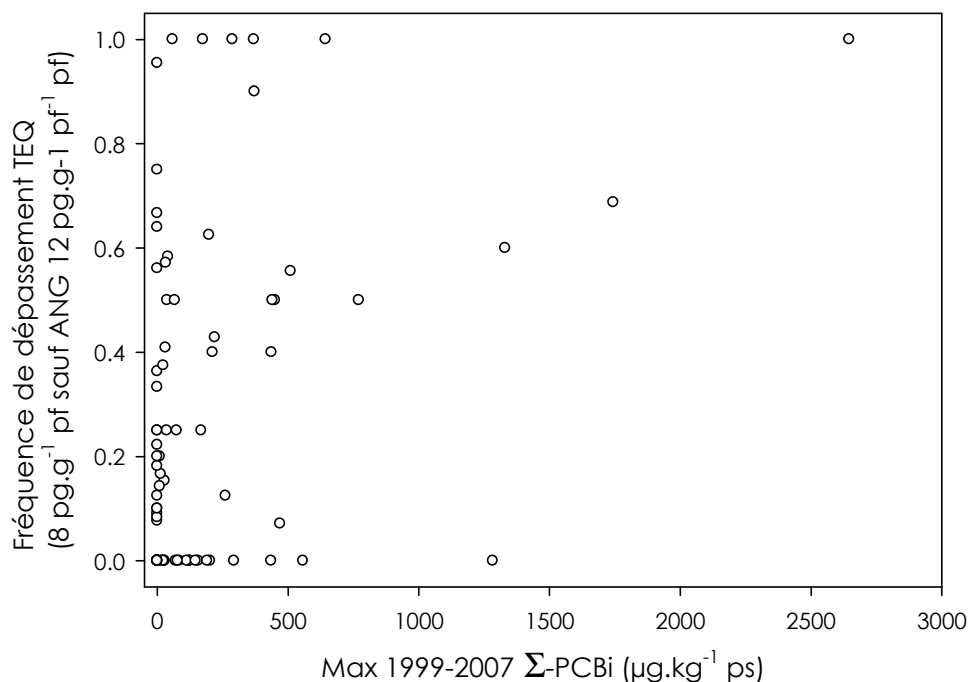


Figure 11 - Fréquences de dépassement des seuils de 8 ou 12 pg TEQ.g⁻¹ (pf) dans les poissons en fonction des concentrations maximales dans les sédiments

Cela ne signifie pas pour autant que les sédiments ne sont pas responsables de la contamination, mais plutôt (a) que le processus de transfert n'est pas simple ni contrôlé par un facteur aisément accessible et (b) que la représentativité des données sédiments est discutable.

4.4 Détermination des BSR et BSAF

4.4.1 BSR

Pour 35 sites sur 75 les BSR ne peuvent être calculés, puisque toutes les concentrations de #153 dans les sédiments sont < LQ. Sur les 40 sites restants nous avons pu déterminer des BSR pour 10 espèces – pour la 11^{ème}, le hotu, aucune concentration mesurée dans le sédiment n'était disponible sur les sites où cette espèce a été capturée et analysée.

Les valeurs obtenues sont résumées dans le Tableau 11.

	ANG	BAF	BRE	CCO	CHE	GAR	SAN	SIL	TAN	TRF
N sites > LQ	7	13	6	9	21	3	3	5	3	12
P (échantillons)	19	72	37	54	121	25	27	32	8	49
Valeurs médianes	1.82 - 35.3	1.50 - 26.3	0.72 - 9.83	0.000 - 0.004	0.001 - 0.011			0.04 - 11.7		0.52 - 31.2
3èmes quartiles	3.64 - 70.6	3.23 - 41.1	1.24 - 17.7	0.001 - 0.006	0.001 - 0.016	0.21 - 11.15	0.35 - 1.91	0.06 - 23.44	1.92 - 17.8	0.53 - 31.2

Tableau 11 - Distribution globale des BSR

ANG : anguille d'Europe ; BAF : barbeau fluviatile ; BRE : brème commune ; CCO : carpe commune ; CHE : chevaine ; GAR : gardon ; SAN : sandre ; SIL : silure ; TAN : tanche ; TRF : truite de rivière. N sites > LQ : nombre de sites où au moins une donnée sédiment est ≥ LQ ; P : effectif des poissons pris en compte dans la procédure. Cellules grisées : valeurs non considérées, effectif trop limité.

La Figure 12 présente les 3^{ème} quartiles des BSR par espèce et par site. Les teneurs dans les sédiments sont représentées par la valeur maximale sur la période. On ne distingue pas de structure patente dans cette figure, sinon une séparation nette entre chevaine (CHE) et carpe (CCO) d'une part, et les autres espèces d'autre part. Les valeurs de BSR semblent globalement indépendantes de la concentration maximale mesurée dans le sédiment.

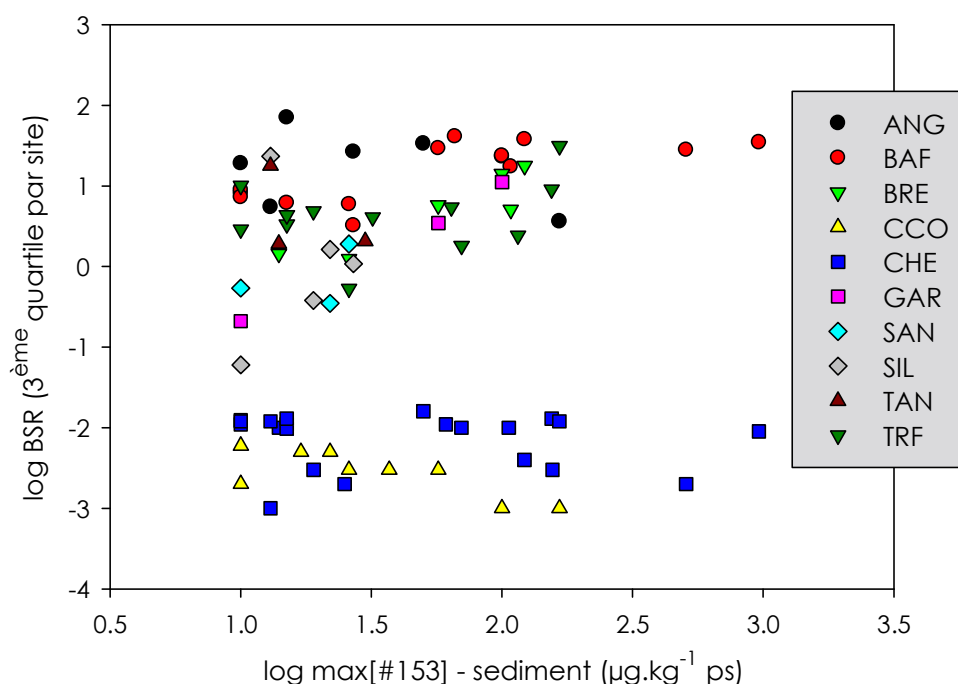


Figure 12 - Distribution des BSR par espèce et par site en fonction des concentrations en PCBi dans les sédiments

ANG : anguille d'Europe ; BAF : barbeau fluviatile ; BRE : brème commune ; CCO : carpe commune ; CHE : chevaine ; GAR : gardon ; SAN : sandre ; SIL : silure ; TAN : tanche ; TRF : truite de rivière.

La procédure bootstrap a été réappliquée en calculant séparément les BSR par site pour les échantillons de poissons qui sont inférieurs au seuil réglementaire, et ceux qui lui sont supérieurs ou égal. G1 désigne l'ensemble des sites pour lesquels au moins 1 espèce dépasse le seuil réglementaire, G2 l'ensemble des sites où les mêmes espèces sont inférieures à ce seuil. A noter qu'un même site peut appartenir simultanément à G1 et G2. Les résultats obtenus montrent des plages de concentrations dans les sédiments différentes dans les 2 groupes (Tableau 12 ; percentiles calculés avec la procédure NADA sous Excel® pour tenir compte des valeurs censurées, cf. [14]).

	G1	G2
N sites	31	69
N sites > LQ / N sites	58%	39%
1er quartile	10	10
médiane	15	10
moyenne	82	25.87
Écart type	193	69.74
3ème quartile	100	22
maximum	963	507

Tableau 12 – Distribution des concentrations des sédiments selon le dépassement ou non du seuil TEQ

Les BSR dans les deux groupes sont également différents (même s'il n'est pas possible de faire une comparaison à l'aide d'un test d'hypothèse), comme on peut le constater à la lecture Tableau 13.

	ANG	BAF	BRE	CCO	CHE	GAR	SAN	SIL	TAN	TRF
G1										
N sites	9	13	6	9	13	4	0	3	0	4
N (sites > LQ)	5	10	3	5	9	1	0	1	0	4
P (échantillons)	15	35	24	14	29	7	0	8	0	5
médianes	12.4 - 43.9	4.42 - 26.3	5.07 - 13.8	0.000 - 0.002	0.001 - 0.011	(11.15)		(11.7)		2.43 - 31.22
3èmes quartiles	15.1 - 106	6.19 - 41.1	5.07 - 17.7	0.001 - 0.003	0.003 - 0.022	(22.3)		(23.4)		4.85 - 31.22
G2										
N sites	4	16	6	14	35	9	11	13	4	18
N (sites > LQ)	2	6	4	5	18	3	3	4	3	8
P (échantillons)	4	37	13	40	92	20	27	24	8	44
médianes	(1.82 - 1.85)	1.50 - 5.96	5.07 - 13.5	0.002 - 0.005	0.001 - 0.012	0.18 - 3.79	0.18 - 1.91	0.04 - 1.63	1.40 - 8.90	0.52 - 5.40
3èmes quartiles	(2.31 - 3.64)	2.93 - 7.31	5.07 - 17.7	0.003 - 0.006	0.001 - 0.016	0.21 - 7.57	0.35 - 1.91	0.63 - 1.63	1.92 - 17.8	0.53 - 8.98

Tableau 13 – Distribution des BSR dans les groupes G1 et G2

Pour les médianes et 3èmes quartiles, les valeurs reportées correspondent aux bornes des valeurs respectives aux différents sites. Les cellules en grisé correspondent aux cas où ces indicateurs ne peuvent être calculés (ou sont reportés à titre indicatif), en raison d'un nombre d'échantillons limité.

4.4.2 BSAF

La normalisation réduit les écarts entre valeurs de BSAF pour les différentes espèces (Tableau 14). Cependant la carpe et (CCO) le chevaine (CHE) d'une part, le barbeau et l'anguille d'autre part, contrastent avec le reste des espèces (Figure 13).

	ANG	BAF	BRE	CCO	CHE	GAR	SAN	SIL	TAN	TRF
N (sites > LQ)	7	13	6	9	21	3	3	5	3	12
P (échantillons)	19	72	37	54	121	25	27	32	8	49
Valurs médianes	0.27 - 6.77	0.86 - 15.50	1.11 - 4.07	0.0001 - 0.009	0.0002 - 0.033			0.076 - 3.42		0.186 - 5.34
3èmes quartiles	1.73 - 15.46	0.14 - 31	1.58 - 6.26	0.0001 - 0.02	0.0003 - 0.072			0.104 - 8.65		0.27 - 8.02
flip (3rd quartile)	0.25	0.034	0.028	0.031	0.033	0.031	0.005	0.025	0.012	0.043

Tableau 14 – Distribution globale des BSAF

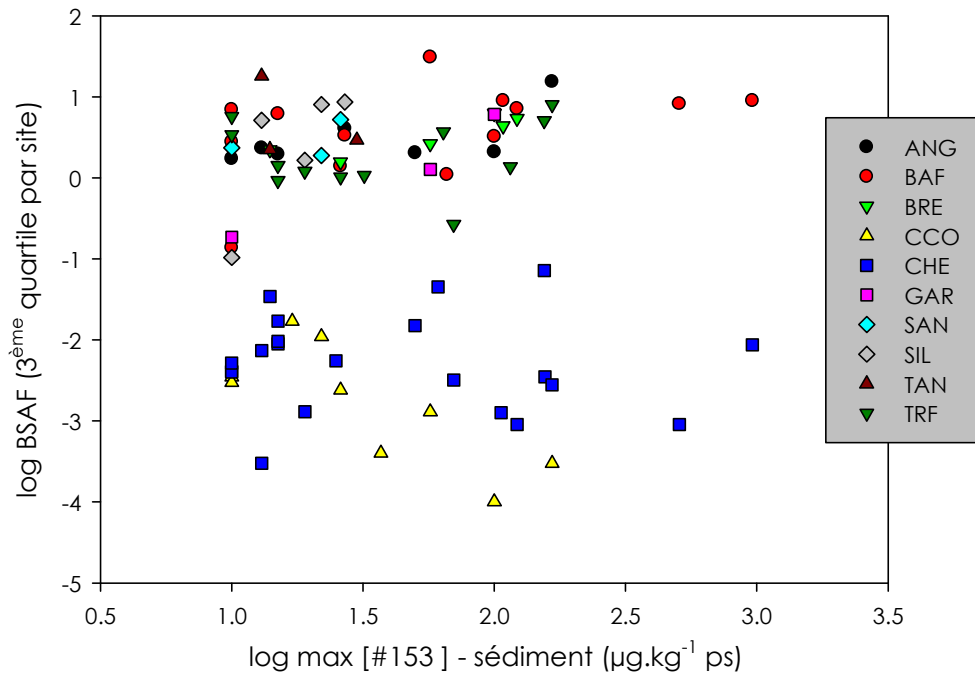


Figure 13 – 3èmes quartiles des BSAF par espèce et par site en fonction des concentrations en PCBi dans les sédiments

ANG : anguille d'Europe ; BAF : barbeau fluviatile ; BRE : brème commune ; CCO : carpe commune ; CHE : cheveine ; GAR : gardon ; SAN : sandre ; SIL : silure ; TAN : tanche ; TRF : truite de rivière.

De même que précédemment, les BSAF ont été recalculés en séparant les échantillons de poissons inférieurs au seuil réglementaire, et ceux qui lui sont supérieurs ou égal. Les résultats sont rapportés au Tableau 15.

	ANG	BAF	BRE	CCO	CHE	GAR	SAN	SIL	TAN	TRF
G1										
N sites	9	13	6	9	13	4	0	3	0	4
N (sites > LQ)	5	10	3	5	9	1		1		4
P (échantillons)	15	35	24	14	29	7		8		5
médianes	1.04 - 6.87	1.89 - 15.5	2.40 - 2.47	0.0001 - 0.0007	0.0003 - 0.011	(3.91)		(3.42)		0.72 - 5.34
3èmes quartiles	1.935 - 15.9	3.31 - 32.5	4.38 - 5.40	0.0001 - 0.0017	0.0007 - 0.024	(6.19)		(5.13)		1.21 - 7.94
G2										
N sites	4	16	6	14	35	9	11	13	4	18
N (sites > LQ)	2	6	4	5	18	3	3	4	3	8
P (échant.)	4	37	13	40	92	20	27	24	8	44
médianes	(0.27 - 1.26)	0.54 - 8.39	0.83 - 4.19	0.0015 - 0.014	0.0002 - 0.032	0.12 - 3.76	1.02 - 3.58	0.08 - 0.98	1.30 - 12.1	0.19 - 3.65
3èmes quartiles	(0.41 - 1.73)	0.8 - 11.99	1.58 - 6.57	0.0024 - 0.021	0.0003 - 0.067	0.18 - 5.95	1.89 - 5.23	0.10 - 1.65	2.24 - 18.15	0.271 - 5.08

Tableau 15 - Distribution des BSAF dans les groupes G1 et G2

Pour les médianes et 3èmes quartiles, les valeurs reportées correspondent aux bornes des valeurs respectives aux différents sites. Les cellules en grisé correspondent aux cas où ces

indicateurs ne peuvent être calculés (ou sont reportés à titre indicatif), en raison d'un nombre d'échantillons limité.

4.5 Discussion : pertinence des BSAF déterminés par l'approche bootstrap

4.5.1 Comparaison avec les BSAF poissons publiés

Avec des valeurs médianes jusqu'à 15.5 chez le barbeau, 6.87 chez l'anguille ou 5.34 chez la truite, les BSAF développés avec la procédure bootstrap paraissent parfois élevés par rapport à la littérature. La comparaison est cependant difficile, dans la mesure où beaucoup de valeurs publiées ont été déterminées pour des Aroclor ou « PCB totaux » plutôt que des congénères séparés. De plus les quelques valeurs disponibles pour le #153 sont souvent des moyennes estimées à partir de plusieurs paires de mesures. Des BSAF de 10.1 et 9.84 selon le congénère ont été déterminées pour l'anguille et le brochet dans l'estuaire de la rivière Severn (UK) [16]. Wong et al. ont trouvé une médiane de 2.4 pour les PCBs totaux aux USA ($n = 11$, toutes espèces confondues) [17]. Dans une étude de la truite du lac Michigan (USA), Burkhard et al. obtiennent pour le #153 des BSAF de 3.82 (truites de 2 ans) à 5.69 (truites de 9 ans) [18]. La base de données de l'USEPA sur les concentrations dans les tissus de poissons (http://www.epa.gov/med/Prods_Pubs/pcbres.htm) ne contient qu'une valeur de BSAF pour le #153, pour le « black bass » (*Micropterus salmoides*). Sachant que dans ces études la composante « poissons » du BSAF provient d'échantillons composites, l'écart-type sur le BSAF n'apporte pas la même information sur la variabilité que celle (plus large) résultant de l'approche bootstrap. Aussi, en tenant compte de ces différences méthodologiques, les BSAF estimés pour le bassin Rhône-Méditerranée sont tout compte fait assez comparables à ceux des études déjà publiées.

Par ailleurs, Bhavsar et al. [19] ont calculé des BSR moyens (« PCB totaux ») pour la partie canadienne des Grands Lacs pour la truite de lac (*Salvelinus namaycush*), une espèce de corégone (*Coregonus clupeaformis*), la truite arc en ciel (*Oncorhynchus mykiss*) et une espèce de poisson chat (*Ictalurus punctatus*) [19]. Ils obtiennent des valeurs de 2 (± 0) à 5 (± 2) pour l'ensemble des espèces dans le lac Ontario, et 11 (± 3) à 72 (± 21) dans le Lac Supérieur.

4.5.2 BSAF de la carpe

Les valeurs de BSAF estimées pour la carpe, espèce benthique, apparaissent aussi faibles que celles du chevaie, espèce pélagique omnivore, alors qu'elles sont plus élevées pour des espèces pélagiques comme le gardon, elles-mêmes comparables à celles du silure glane ou de la brème commune, autres espèces benthiques. Les BSAF pour les chevaines paraissent cohérents avec leur habitat : cette espèce fréquente des zones variées (mouilles et radiers), et se nourrit d'une gamme étendue d'invertébrés aquatiques ou terrestres, ainsi que de végétaux. Par conséquent, si les PCBs accumulés par les poissons sont effectivement principalement véhiculés par les sédiments, cette variété des zones fréquentées et de sources de nourriture devrait contribuer à diminuer l'exposition des chevaines.

Les habitats des carpes et des brèmes paraissent en revanche comparables. Les brèmes préfèrent les eaux calmes et se nourrissent d'insectes, de mollusques et de petits crustacés, tandis que les carpes préfèrent des cours d'eau larges, s'écoulant lentement, et se nourrissent d'organismes benthiques et de plantes [20]. Les carpes ont par ailleurs été considérées comme une espèce « bio-monitrice » de choix pour les contaminants hydrophobes comme les PCB [21]. Ainsi, en raison de la similitude des habitats, on pourrait s'attendre à ce que les BSAF de ces espèces soient comparables, alors qu'ils diffèrent de plusieurs ordres de grandeur, notamment sur les 3 sites où ces deux espèces ont été échantillonnées simultanément (0.04 – 14.6 pour les brèmes, 0.00002 – 0.007 pour les carpes). Dans leur étude des BSAF dans les fleuves américains, Wong et al. trouvent des BSAF pour la carpe commune similaires à ceux d'autres espèces benthiques, avec une valeur médiane d'environ 4 [17]. Cependant leurs analyses portaient sur des poissons entiers. La dilution par croissance, qui concerne a priori plus les jeunes individus, ne paraît pas pouvoir expliquer les faibles BSAF des carpes de ce jeu de données, dont l'âge peut être estimé entre 2 et ≥ 10 ans selon les individus (Annexe 3). Deux hypothèses peuvent être proposées pour expliquer cette différence :

- a. les carpes accumulent préférentiellement les composés hydrophobes comme les dioxines dans le cerveau et la graisse mésentérique, plutôt que dans les filets [22], et de ce fait pourraient avoir des concentrations de composés hydrophobes similaires aux dioxines, comme les PCBs, plus basses dans leurs filets que dans ceux d'espèces exploitant des habitats comparables qui elles n'auraient pas la même distribution interne des PCBs. De telles différences ont déjà été noté dans une autre étude sur les PCB [23].

- b. La carpe commune est potamodrome¹⁴ (migre en eau douce) ; ainsi les adultes pourraient exploiter des habitats plus étendus que les juvéniles, et avoir par conséquent une alimentation plus variée en termes de contamination. De fait dans le jeu de données étudié les carpes les plus contaminées par les PCB ont une masse inférieure ou égale à 830 g (Figure 14).

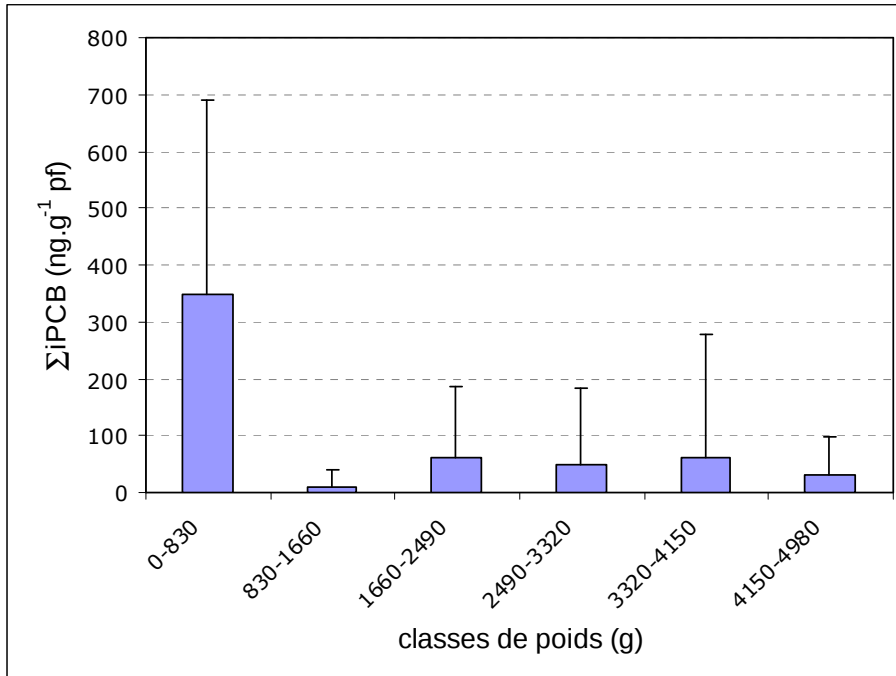


Figure 14 – Contamination des carpes par classe de poids

4.5.3 Influence de la contamination des sédiments

Lorsqu'on détermine des BSAF à partir de mesures appariées sur des poissons et sédiments, la correspondance entre les sédiments et les poissons est un point délicat [11]. Il s'agit entre autres de savoir si les mesures dans les sédiments correspondent à la fenêtre d'exposition des poissons. La période retenue ici (1999-2007) peut paraître trop longue de ce point de vue, compte tenu de la capacité des poissons à éliminer les PCB accumulés, avec des demi-vies¹⁵ estimées selon les congénères à par exemple 1-4 mois chez la truite arc en ciel [24], 6-7 mois (#153) chez les juvéniles de la même espèce [25-26], ou 12-24 mois chez le guppy (*Poecilia reticulata*, #153)[27]. Cependant dans le milieu « naturel » l'excrétion des PCB est plus ou moins continuellement compensée par l'apport par la nourriture. La représentativité d'échantillons ponctuels de sédiments de surface vis à vis de l'exposition moyenne de poissons âgés de plusieurs années paraît donc a priori assez faible. En revanche, en extrayant aléatoirement des données sédiments sur l'ensemble de la période délimitée par l'âge des poissons, nous espérons obtenir une estimation plus précise de l'exposition probable des poissons adultes. En d'autres termes nous faisons ici l'hypothèse que les apports de PCB au milieu à l'amont des sites échantillonnés n'a pas changé significativement entre 1999 et 2007 ; ainsi la variabilité des concentrations dans les sédiments de surface durant cette période serait liée essentiellement aux variations du débit, et reflèteraient l'exposition réelle des poissons. La sélection des données sédiments aurait été différente si nous avions détecté des tendances dans la contamination de cette matrice.

Si la contamination des sédiments impacte visiblement la contamination des poissons, comme on peut le constater notamment en comparant les BSAF des groupes G1 et G2, ce rôle n'est cependant pas univoque. Les BSAF et les concentrations des PCBs dans les sédiments sont en effet

¹⁴ Cf. Fishbase <http://fishbase.org/search.php>

¹⁵ temps nécessaire pour éliminer 50% de la concentration accumulée, après arrêt de l'exposition ; dans les exemples cités il s'agit d'expériences de laboratoire

plus élevés dans le groupe G1. Cependant, les BSAF n'augmentent pas pour autant linéairement en fonction des concentrations dans les sédiments, et les fourchettes de concentrations des sédiments dans G1 et G2 sont partiellement superposées. Ceci suggère des différences de biodisponibilité des PCB selon les sites. De telles différences ont déjà été signalées, et expliquées notamment par le carbone kérogène ¹⁶ [18, 28].

5 APPLICATION DES BSAF POUR LA DETERMINATION D'UNE VALEUR-SEUIL DANS LES SEDIMENTS

5.1 Méthodologie

Les BSAF (ou les BSR) sont des indicateurs simples de la relation entre la contamination des sédiments et celle des poissons. Associés à des valeurs limites toxicologiques dans des tissus biologiques, ils peuvent permettre de déterminer les valeurs limites correspondantes dans le sédiment [29]. Cependant, la contrainte réglementaire s'appliquant actuellement aux poissons en Europe ne vise pas les PCBs, mais les dioxines, furanes et par extension certains congénères de PCB, affichant des caractéristiques toxicologiques similaires à celles des dioxines (PCB-DL). En revanche, comme on ne dispose pas de beaucoup de données sur la contamination des sédiments par les dioxines, furanes et PCB-DL, contrairement aux PCB indicateurs, la détermination d'une valeur seuil ne peut se faire que de manière indirecte.

Il a été démontré que dans la chair des poissons les PCB-DL représentent assez généralement 80% de la concentration totale en dioxines et composés apparentés lorsqu'elle est exprimée en TEQ, et que celle-ci, et a fortiori la somme des PCB-DL exprimée en TEQ est corrélée à la somme des PCB indicateurs (PCBi, congénères # 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) [8].

Ainsi, le seuil réglementaire (anguille, ou autre espèce) peut être remplacé par la valeur correspondante de la somme des PCBi. Cependant, les BSAF sont plus robustes s'ils sont estimés pour des congénères individuels que pour un « total » de composition mal déterminée. Les congénères les plus chlorés constituent habituellement la fraction majoritaire de la somme des congénères indicateurs (cf. par exemple [30-32]) ; la corrélation entre l'un ou l'autre de ces congénères et Σ PCBi peut donc être mise à profit pour déterminer une concentration en un congénère équivalente à l'un des seuils réglementaires.

A partir de l'Équation 2, en remplaçant le terme C_{org} par l'équivalent PCB du seuil réglementaire (TT), on obtient :

$$SQG\#i = \frac{TT / f_{lip}}{BSAF / f_{OC}}$$

Équation 4

SQG#i désigne un seuil sédiment pour la somme des congénères indicateurs (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ps) correspondant au seuil réglementaire. En pratique tant pour SQG#i que pour le terme TT on utilise la corrélation entre la somme des indicateurs et le #153. On obtiendrait au final le même résultat en utilisant un BSR au lieu d'un BSAF. En effet, sachant que l'Équation 2 s'écrit

$$BSAF = \frac{C_{lip}}{C_{SOC}} = \frac{C_{org} / f_{lip}}{C_{sed} / f_{OC}},$$

ce qui est équivalent à

$$BSAF = \frac{C_{ORG} \times f_{OC}}{C_{SED} \times f_{lip}}$$

l'Équation 4 devient

¹⁶ forme de carbone (suie notamment) présente dans les sédiments, après diagénèse, qui présente de fortes capacités d'adsorption des composés hydrophobes et n'est pas appréhendée par la mesure du COT ; terme équivalent à *black carbon* en anglais.

$$SQG\#i = \frac{\frac{\pi}{f_{lip}}}{\frac{C_{ORG} \times f_{OC}}{C_{SED} \times f_{lip}} \times \frac{1}{f_{OC}}} = \frac{\frac{\pi}{f_{lip}}}{\frac{C_{ORG}}{C_{SED} \times f_{lip}}} = \frac{\pi}{f_{lip}} \times \frac{C_{SED} \times f_{lip}}{C_{ORG}}$$

qui peut être simplifiée en

$$SQG\#i = \pi \times \frac{C_{SED}}{C_{ORG}}$$

Comme

$$\frac{C_{SED}}{C_{ORG}} = \frac{1}{BSR} ,$$

calculer un seuil sédiment à l'aide de BSAF revient exactement au même que le faire avec un BSR issu des mêmes données.

Les résultats présentés ci-après (§ 5.2) ont été obtenus à l'aide des BSAFs ; si toutefois une procédure similaire devait servir pour d'autres substances hydrophobes bioaccumulables, il serait plus facile de se baser sur les BSR, ce qui aurait notamment pour intérêt de ne pas avoir besoin des teneurs en carbone organique. La procédure de détermination du seuil sédiment est reprise en détail en Annexe 4.

5.2 Niveaux de PCB dans le sédiment compatibles avec la consommation des poissons

Des distributions de BSAF pour au moins 10 sites sont disponibles pour 6 espèces de poissons (anguille, barbeau, carpe, chevaine, silure et truite). Les barbeaux ont des BSAF plus élevés que les autres espèces, dans les 2 groupes G1 et G2 (Tableau 15). Par ailleurs, le seuil applicable aux anguilles est plus élevé que le seuil applicable au barbeau, alors que les BSAF des anguilles sont plutôt inférieurs. Par conséquent un seuil sédiment calculé à l'aide des BSAF du barbeau fournira globalement une meilleure protection vis à vis du risque de dépassement du seuil réglementaire.

L'équivalent ΣPCB au seuil de 8 pg TEQ.g⁻¹ est égal à 154 ng.g⁻¹ (pf), avec un intervalle de confiance compris entre 120 et 200 ng.g⁻¹ (pf) [8]. Sur la base des corrélations rapportées précédemment (cf. § 4.3.1 et 4.3.2 ci-dessus) ceci correspond à une concentration de 37.4 ng.g⁻¹ (pf) [9.8 – 72.5] de #153 dans les muscles de barbeau. Le 3^{ème} quartile des BSAF pour cette espèce (tous sites confondus) est égal à 11.3. En appliquant l'Équation 4 avec un f_{OC} à 0.013 (1^{er} quartile) et f_{lip} à 0.03 (3^{ème} quartile de la fraction lipidique pour le barbeau), on obtient une concentration seuil dans le sédiment de 1.26 µg.kg⁻¹ (ps) [0.33 – 2.45] pour le #153, ou de 27 µg.kg⁻¹ (ps) [15.6 – 39.3] pour ΣPCB . Le détail de la procédure de calcul des intervalles de confiance est donné en Annexe 5.

Idéalement, l'efficacité de ce seuil sédiment pour prédire le dépassement de la valeur réglementaire dans la chair des poissons devrait être testée sur un jeu de données indépendant, ce qui n'était pas faisable en l'état des données disponibles dans le bassin. C'est pourquoi nous avons simplement comparé les données réelles sur la contamination des poissons avec le seuil sédiments et les concentrations mesurées dans les sédiments aux différents sites (Figure 15).

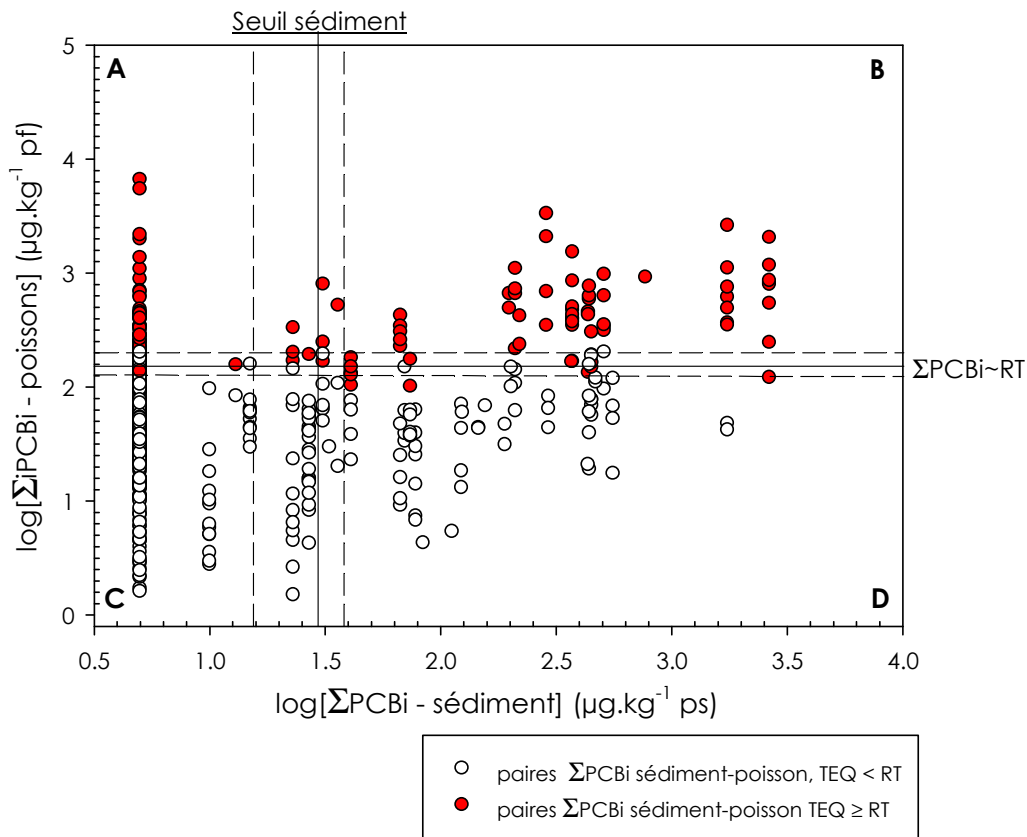


Figure 15 – Pertinence du seuil sédiment établi sur la base du 75^{ème} percentile des BSAF du barbeau

Chaque point associe une concentration en ΣPCBi maximum dans le sédiment (en log) à la ΣPCBi (en log également) chez un poisson au même site. La ligne verticale continue (SQG) correspond à la valeur du seuil sédiment calculée précédemment ($27 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ps pour la somme des PCB indicateurs). Les deux lignes verticales en tirets fins qui l'encadrent correspondent à l'intervalle de confiance. Les échantillons de poissons capturés sur des sites où la concentration maximale dans le sédiment est $< \text{LQ}$ sont représentés avec une concentration (fictive) de $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$, pour les besoins de la représentation. La ligne horizontale continue et les deux lignes en tirets fins correspondent à la concentration ΣPCBi s équivalente au seuil réglementaire de 8 pg.g^{-1} ($\Sigma\text{PCBi} \sim \text{RT}$) et son intervalle de confiance. Les points rouges représentent les échantillons qui dépassent effectivement le seuil exprimé en TEQ.

Les quadrants A à D déterminés par ces droites correspondent à différentes situations :

- A : échantillons de poissons prédits (sur la base de la concentration dans le sédiment) comme conformes (inférieurs au seuil réglementaire) et qui sont effectivement supérieurs
- B : échantillons de poissons prédits comme non conformes (supérieurs au seuil réglementaire) qui sont effectivement supérieurs au seuil
- C : échantillons de poissons prédits comme conformes (inférieurs au seuil réglementaire) qui sont effectivement inférieurs au seuil
- D : échantillons de poissons prédits comme non conformes (inférieurs au seuil réglementaire) qui sont effectivement inférieurs au seuil

La proportion d'échantillons dans le quadrant D est égale au taux d'erreur de type I (faux positifs), et celle d'échantillons dans le quadrant A au taux d'erreur de type II (faux négatifs). Cette classification permet également d'estimer, selon les définitions de Shine et al. [33] :

- la *sensibilité* ($B/(A+B)$), soit la capacité à prédire correctement le dépassement du seuil réglementaire
- la *spécificité* ($C/(C+D)$), soit la capacité à prédire correctement le non-dépassement de ce seuil réglementaire
- l'*efficacité globale* ($(B+C)/(A+B+C+D)$)

298 échantillons de poissons sur 482 (62 %) sont correctement classés à l'aide du seuil sédiment proposé, en d'autres termes leurs TEQ réelles sont supérieures ou égales au seuil réglementaire quand la concentration maximale observée dans le sédiment est supérieure ou égale à $27 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps, ΣPCBi), ou au contraire leurs TEQ sont inférieures au seuil réglementaire lorsque les concentrations dans le sédiment ne dépassent pas $27 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

La sensibilité, la spécificité et l'efficacité globale¹⁷ valent respectivement 0.500, 0.714 et 0.654. L'efficacité globale est seulement faiblement améliorée (0.680) lorsque le seuil sédiment est fixé à la borne supérieure et la valeur de ΣPCBi équivalent à la TEQ réglementaire à la borne inférieure des intervalles de confiance respectifs, dans le but de minimiser le taux d'erreur de type I (faux positifs) ; en réalité si dans ce cas la spécificité augmente (0.808), la sensibilité diminue (0.436). A l'inverse, lorsque le seuil sédiment est fixé à la borne inférieure et la valeur de ΣPCBi équivalent à la TEQ réglementaire à la borne supérieure des intervalles de confiance respectifs, dans le but de minimiser le taux d'erreur de type II, l'efficacité globale reste à 0.649, la sensibilité n'augmente que légèrement (0.558) et la spécificité diminue (0.674).

Il ne nous a pas semblé utile de chercher la balance optimale entre spécificité et sensibilité, dans la mesure où la représentativité des données sédiments paraît trop limitée pour que cet exercice ait du sens.

5.3 Discussion

5.3.1 Incertitude sur la détermination du seuil sédiment

L'incertitude globale sur le seuil sédiment dépend de l'incertitude associée à chaque terme de l'Équation 4 ; en d'autres termes, l'incertitude globale dépend (a) des incertitudes liées à la détermination de f_{lip} ou de f_{OC} , (b) de l'incertitude sur la détermination des BSAF, et (c) des incertitudes résultant de la série de conversions TEQ- ΣPCBi -#153. Au-delà du calcul de l'intervalle de confiance sur le seuil, rapporté plus haut, nous souhaitons ici discuter qualitativement des sources d'incertitude et des perspectives de réduction de celle-ci.

En l'état actuel des données, il est pratiquement impossible d'étudier les relations entre contamination des poissons et des sédiments par des composés apparentés aux dioxines (PCDD, PCDF et PCB-DL), alors que ces composés sont les seuls réglementés actuellement en ce qui concerne les poissons. Alors qu'il y a un jeu de données substantiel pour les PCBs indicateurs dans les sédiments, il n'y a que très peu de données sur les PCB-DL, dioxines et furanes dans cette matrice sur l'ensemble du bassin Rhône-Méditerranée. Il n'est donc pas possible de déterminer des BSAF robustes à cette échelle spatiale, alors que cette étude démontre que c'est faisable pour les PCB indicateurs. Bien qu'il n'y ait pas de norme alimentaire pour les PCB indicateurs (ou les congénères « non-dioxin like », PCB NDL), la corrélation entre les PCBs indicateurs et les PCB-DL dans la chair des poissons [8] permet de contourner la difficulté induite par le manque de données sur les PCDD, PCDF et PCB-DL dans les sédiments. Cependant, la démarche de détermination d'un seuil sédiment passe aussi par les corrélations entre ΣPCBi et #153 dans les deux matrices, ce qui augmente l'incertitude globale sur le résultat.

La faible représentativité des données sédiment est une autre source (majeure, mais non quantifiable) d'incertitude, en particulier en ce qui concerne la détermination des BSAF.

L'utilisation de la procédure bootstrap pour estimer la distribution des BSAF nous paraît cependant le meilleur moyen de réduire l'incertitude sur ce terme, dans la mesure où les plages de valeur de BSAF représentent l'ensemble des valeurs probables plus précisément qu'un calcul basé sur des concentrations appariées en nombre limité.

5.3.2 Pertinence du seuil sédiment

Au-delà de l'incertitude estimée sur le seuil sédiment, qui dépend des données utilisées et de la méthode, il nous paraît important d'évaluer son efficacité, c'est à dire sa capacité à prédire correctement la contamination des poissons en fonction de celle des sédiments. Idéalement il conviendrait de le faire sur un jeu de données complètement indépendant de celui ayant servi à déterminer le seuil. Cependant, le seuil proposé ci-dessus ($27 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ps) a été élaboré à partir de

¹⁷ Calculées par rapport à l'équivalent PCB du seuil réglementaire

la distribution du BSAF du barbeau, alors que la base de données sélectionnée comporte 9 autres espèces ; le barbeau n'est présent que sur environ la moitié des sites. Par conséquent la capacité prédictive du seuil proposé nous paraît pouvoir être testé sur cette base de données

Le taux relativement élevé d'erreurs de type II (faux négatifs), qui explique la faible *sensibilité* du seuil, pourrait s'expliquer par une mauvaise représentativité de l'échantillonnage des sédiments, déjà signalée, tandis que le taux d'erreurs de type I (faux positifs), qui explique la faible *spécificité*, correspondrait plutôt à des variations de bio-disponibilité des PCBs.

Dans leur récent article sur la détermination d'un seuil sédiment protecteur vis à vis de la consommation de poissons pour la partie canadienne des Grands Lacs, Bhavsar et co-auteurs avancent qu'il est plus facile de déterminer ce seuil sur la base des BSR que sur celle des BSAF, dans la mesure où le COT n'est pas systématiquement mesuré, et que les seuls sont généralement exprimés sur la base de concentrations brutes (non normalisées) [19]. Nous concluons dans le même sens, d'autant plus que les deux procédures conduisent au même résultat – dans une même région à tout le moins¹⁸ -.

Le seuil de qualité des sédiments de $27 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps) que nous avons développé dans cette étude sur le bassin Rhône-Méditerranée apparaît relativement comparable aux seuils de qualité basés sur la co-occurrence d'effets sur les invertébrés publiés antérieurement : $22\text{--}23 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps) [34-35] à $34.1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps) [36] pour une variable « PCBs » mal définie. Il est en revanche inférieur aux seuils dérivés par la méthode de l'équilibre de partage à partir de la toxicité dans l'eau pour les invertébrés (cf. notamment [37], quand bien même ces derniers sont exprimés en termes d'Aroclor. Dans l'étude citée plus haut, qui est conceptuellement la plus proche de la nôtre, Bhavsar et co-auteurs [19] obtiennent des seuils entre 1 et $60 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps) selon le lac et l'espèce de poisson considérés. Dans leur étude, l'espèce induisant les seuils les plus bas (entre 1 et $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ps) est la truite de lac (*Salvelinus namaycush*).

L'intérêt de développer différents seuils pour les sédiments, par exemple un seuil basé sur les BSAF du barbeau pour les parties aval des cours d'eau, et un autre sur les BSAF de la truite pour les parties plus amont, ne nous paraît en l'état actuel pas pertinent, en raison (i) du manque de représentativité des mesures sur sédiments, qui affecte probablement plus encore les secteurs amont, et (b) de l'incertitude liée à cette démarche à large échelle spatiale, qui produit des seuils peu sensibles et peu spécifiques. En tout état de cause, le seuil sédiment calculé à partir des BSAF du barbeau sera suffisamment protecteur vis à vis de la truite, qui a des BSAF en général inférieurs à ceux des barbeaux.

5.3.3 Perspectives

Compte tenu de son efficience globale limitée et de sa sensibilité réduite, le seuil de qualité sédiments déterminé dans cette étude ne pourrait en aucun cas être considéré comme une « norme de qualité », qui suppose notamment une sensibilité beaucoup plus élevée. On obtiendrait peut-être un seuil plus efficient en améliorant la fiabilité des données sédiment, ce qui n'est pas à portée immédiate.

Les PCB, de même que le cortège des dioxines et substances apparentées, font partie des substances candidates à l'inscription sur la liste des substances prioritaires au titre de la directive cadre en 2011. Dans ce contexte, des normes de qualité environnementales (NQE) devront être déterminées dans les matrices pertinentes. Il paraît probable que pour les dioxines et substances apparentées la matrice pertinente soit le biote (poissons) plutôt que le sédiment. Il pourra cependant paraître intéressant de disposer également d'un seuil indicatif dans le sédiment, qui pourrait être défini à partir de la présente étude sur les BSAF, en suivant le même raisonnement que celui développé au § 5.1.

¹⁸ Par définition en effet, les BSR ne sont pas directement comparables d'un système à un autre, contrairement aux BSAF.

6 IMPACT DES MODIFICATIONS ENVISAGEES POUR LES SEUILS REGLEMENTAIRES RELATIFS A LA CONSOMMATION DES POISSONS

6.1 Contexte et objectifs

Des discussions sont en cours au niveau européen dans la perspective de modifier les valeurs seuils applicables aux dioxines et composés apparentés dans l'alimentation. Deux modifications sont en discussion¹⁹ :

- a. les facteurs d'équivalence toxique (TEF) actuels [38] seraient remplacés par ceux adoptés par l'Organisation Mondiale de la Santé en 2005 [39],
- b. les valeurs seuil passeraient de 8 et 12 pgTEQ.g⁻¹ (poids frais) pour respectivement les anguilles et les autres espèces à 6.5 et 10 pgTEQ.g⁻¹ (poids frais),

La modification des TEF semble acquise, celle des seuils plus incertaine. Pour autant il ne s'agira toujours pas de seuils toxicologiques.

Dans ce contexte, l'objectif est ici d'évaluer les conséquences de ces modifications sur (i) les concentrations équivalents aux seuils en PCB_i, (ii) le classement des échantillons et des sites (conforme ou non), et (iii) les valeurs repères estimées dans les sédiments.

6.2 Etapes de la démarche

- Reconstitution du jeu de données ayant servi à étudier les corrélations entre PCB_i et TEQ utilisé en 2008 [8], puis
 - Calcul des valeurs de TEQ'05 pour PCB-DL et PCDDF
 - Détermination des modèles statistiques liant PCB_i, PCB-DL et PCB-DL+PCDD-PCDF (en TEQ) avec les TEF 2005
 - Détermination des concentrations en PCB_i équivalentes aux seuils
 - o sur la base des niveaux existants (8 et 12 pg TEQ.g⁻¹ pf)
 - o sur la base des niveaux projetés (6.5 et 10 pg TEQ.g⁻¹ pf)
- Etudes des impacts sur la base de données du bassin Rhône-Méditerranée, sans distinguer les échantillons selon le type individus ou pool et en précisant l'effet intrinsèque des TEF 2005 et l'effet de l'abaissement des seuils combiné aux TEF
 - Comparaison globale des valeurs de TEQ-98 et TEQ-05 sur l'ensemble de la base poissons
 - calcul des TEQ sur la base des TEF'05 (les poissons marins, les invertébrés ne sont pas pris en considération ; les poissons d'eau douce sont affectés à 4 catégories sur la base des préconisations de l'AFSSA [4, 40].
 - Analyse de covariance (ANCOVA) : il s'agit d'un modèle linéaire général avec une variable prédite continue (quantitative) et deux (ou plus) variables prédictives.
 - Impact sur le classement des sites.
- Impacts sur les seuils sédiments
 - Seuil développé à l'aide des BSAF²⁰ (cf. § 5)
 - Seuil déterminé à l'aide d'un modèle statistique sur trois espèces de poissons et trois sites du Rhône [2]

Les TEF-2005 [39] sont tantôt supérieurs, tantôt égaux, tantôt inférieurs aux TEF-1998. Les changements sont reportés dans le tableau ci-dessous (en gras, augmentation ; en italique diminution).

¹⁹ Information donnée au GECU-PCB, ANSES

²⁰ Facteurs d'accumulation sédiment-biote

Famille	Congénères	TEF 1998	TEF 2005
Polychlorodibenzodioxines (PCDD) : T = tétra, Pe=penta, Hx=hexa, Hp=hepta, O=octa; les chiffres indiquent les positions des atomes de chlore	2,3,7,8 TCDD	1	1
	1,2,3,7,8 PeCDD	1	1
	1,2,3,4,7,8 HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8 HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9 HxCDD	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	0.01	0.01
	OCDD	0.0001	0.0003
Polychlorodibenzofuranes (PCDF) : T = tétra, Pe=penta, Hx=hexa, Hp=hepta, O=octa; les chiffres indiquent les positions des atomes de chlore	2,3,7,8 TCDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8 PeCDF	0.05	0.03
	2,3,4,7,8 PeCDF	0.5	0.3
	1,2,3,4,7,8 HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,6,7,8 HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,7,8,9 HxCDF	0.1	0.1
	2,3,4,6,7,8 HxCDF	0.1	0.1
	1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	0.01	0.01
	1,2,3,4,7,8,9 HpCDF	0.01	0.01
	OCDF	0.0001	0.0003
PCB « coplanaires »	#77	0.0001	0.0001
	#81	0.0001	0.0003
	#126	0.1	0.1
	#169	0.01	0.03
PCB non coplanaires	#105	0.0001	0.00003
	#114	0.0001	0.00003
	#118	0.0001	0.00003
	#123	0.0001	0.00003
	#156	0.0005	0.00003
	#157	0.0005	0.00003
	#167	0.00001	0.00003
	#189	0.0001	0.00003

Tableau 16 - TEF 98/2005

6.3 Résultats

6.3.1 Corrélations PCBi-TEQ

Reconstitution du tableau de données - Corrélations PCBi et TEQ

Les données utilisées pour établir le modèle statistique liant TEQ (base TEF 1998) et Σ PCBi sont énumérées dans le matériel supplémentaires de la publication tirée de ce travail [8]. Il s'agit de 128 échantillons de poissons du Rhône, collectés et analysés entre 2005 et 2007. Plusieurs corrélations ont été établies, sur la base de 7 PCBi (#28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180) ou de 6 (les mêmes moins le 118, qui est un PCB-DL et est donc pris en compte dans la TEQ qu'on cherche à corrélérer à Σ PCBi, ce qui constitue un léger biais discuté dans la publication).

Selon qu'on choisit 6 ou 7 congénères pour Σ PCBi, la pente de la corrélation entre TEQ calculées avec les TEF 2005 et l'ordonnée à l'origine varient légèrement (Tableau 17).

	pente		ordonnée à l'origine	
#7 PCBi				
TEQ PCB-DL = f(PCBi)	0.9596	(0.0268)	- 1.3502	(0.061)
TEQ totale = f(PCBi)	0.9572	(0.0275)	- 1.3082	(0.063)
#6 PCBi				
TEQ PCB-DL = f(PCBi)	0.9506	(0.0270)	-1.3082	(0.061)
TEQ totale = f(PCBi)	0.9481	(0.0278)	-1.2664	(0.063)

Tableau 17 - Paramètres des régressions entre PCBi et TEQ-2005

Entre parenthèses les intervalles de confiance respectifs.

Les modèles à 6 congénères, sans le #118 qui est aussi un PCB-DL, sont donc plus rigoureux, mais les différences avec les modèles à 7 congénères sont faibles. Dans la publication citée plus haut [8]

et après on a surtout utilisé le modèle utilisant les 7 congénères indicateurs pour prédire la TEQ totale.

Concentrations Σ PCBi équivalentes aux seuils réglementaires actuels ou projetés

Ces concentrations ont été déterminées sur la base du modèle TEQ totale = f(PCBi#7) ci-dessus.

Les concentrations (Σ PCBi) équivalentes aux seuils ont été calculées pour les seuils en vigueur et pour les seuils projetés, pour différencier l'effet des TEF 2005 et ceux du changement de seuil. Dans le Tableau 18 ci-dessous, « 2006 » réfère au règlement européen fixant les valeurs seuils dans l'alimentation [7]. Les valeurs projetées actuellement seraient 10 et 6.5 pgTEQ.g⁻¹ (poids frais, pf) pour les anguilles et les autres espèces respectivement.

Espèces	Seuil (pgTEQ.g ⁻¹ pf)	TEF'98			TEF'05		
		Σ PCBi équivalente (valeur centrale, ng.g ⁻¹ pf)	Borne inférieure (ng.g ⁻¹ pf)	Borne supérieure (ng.g ⁻¹ pf)	Σ PCBi équivalente (valeur centrale, ng.g ⁻¹ pf)	Borne inférieure (ng.g ⁻¹ pf)	Borne supérieure (ng.g ⁻¹ pf)
Anguille 2006	12	238	183	312	312	221	358
Autres	8	154	120	200	204	147	239
Anguille projet	10				258	184	298
Autres	6.5				164	120	194

Tableau 18 – Concentrations Σ PCBi équivalentes aux seuils réglementaires actuels et projetés

Le fait de baisser les seuils en appliquant les TEF 2005 revient donc à rehausser légèrement les concentrations en PCBi équivalentes aux seuils réglementaires : pour les espèces autres qu'anguilles par exemple, l'équivalent PCBi passe de 154 (120-200) [8] à 164 ng.g⁻¹ pf (120-194).

6.4 Impacts sur la base poissons du bassin RM&C

6.4.1 Relations entre concentrations toxiques équivalentes basées sur TEF 1998 et 2005

En toute logique les TEQ calculées sur la base des TEF 2005 et celles calculées avec les TEF 1998 sont corrélées, puisque le seul changement concerne les valeurs de certains facteurs multiplicatifs. La dispersion augmente cependant en fonction de la TEQ totale, suggérant des disparités dans les profils de congénères.

Sur la base globale, l'utilisation des TEF'05 diminue les TEQ, et modifie légèrement la proportion des PCB-DL dans la TEQ totale. La diminution des TEQ pour les PCB-DL seuls est de 24% en moyenne. Les PCB-DL représentent entre 74% et ~100% de la TEQ totale, moyenne et médiane à 92 % ; 3ème quartile à 95%.

Toutefois les changements relatifs aux TEQ peuvent différer selon les espèces, voire les concentrations totales, suggérant notamment des différences de profils (répartition des congénères) entre espèces ou groupes d'espèces. Une ANCOVA a donc été réalisée pour évaluer cet effet sur la corrélation entre TEQ'98 et TEQ'05, en regroupant les espèces selon leur aptitude à l'accumulation.

La base de données comporte 3468 échantillons (extrait 19/05/2011), soit 59 espèces ou types mal caractérisés²¹, incluant des poissons marins, des invertébrés (bivalves, crabes, crevettes, écrevisses, et des catégories indistinctes (par ex, « cyprinidés »). La méthodologie de l'ANSES²² déjà citée [4, 40] implique d'affecter les espèces à des groupes d'aptitude à l'accumulation (fort ou faible), en considérant les anguilles à part (« très fort »), ainsi que les truites. Certaines espèces

²¹ Par ex. « hybride brème-gardon », « mugilidés », « crabes », « crevettes » ...

²² AFSSA au moment de l'élaboration de ladite méthodologie

de la base ne sont pas mentionnées dans la liste établie à l'origine par l'AFSSA, qui ne concerne pas non plus les poissons marins et les invertébrés.

Par conséquent, l'ANCOVA a été appliquée à un tableau plus restreint, comprenant uniquement les poissons d'eau douce. Les espèces non répertoriées dans un des groupes par l'AFSSA ont été affectées provisoirement à l'un de ces groupes (Annexe 6). Cette sélection aboutit à 3284 lots appartenant à 41 espèces ; le groupe 1 (anguilles) compte 279 lots, le groupe 2 (espèces réputées fortement accumulatrices) rassemble 868 lots, le 3 (espèces faiblement accumulatrices) en compte 1720, et le 4 (truites) 336. L'analyse a été réalisée sur les logarithmes des TEQ de façon à mieux respecter les conditions de l'ANCOVA (normalité et homogénéité des résidus).

Comme attendu, l'ANCOVA montre que les TEQ'98 et '05 sont corrélées ($R^2 = 0.98$), et qu'il y a un effet de la catégorie. Le test post-hoc de Tukey comparant les groupes deux à deux montre que les anguilles diffèrent de tous les autres groupes ($p < 0.0001$). Les espèces du groupe 2 (fortement accumulatrices) diffèrent de celles du groupe 3 (faiblement accumulatrices) ; le groupe 4 (truites) ne diffère ni du groupe 2 ni du groupe 3. Les pentes et coordonnées à l'origine des régressions linéaires TEQ'05 par TEQ'98 par catégorie sont rapportées au Tableau 19. L'appartenance à l'une des catégories n'explique cependant qu'une faible part de la variance totale.

Catégorie	Pente (écart-type)	Constante (écart-type)
anguilles	0.617 (0.008)	0.040 (0.302)
forts	0.729 (0.005)	-0.661 (0.193)
faibles	0.693 (0.004)	0.050 (0.054)
truite	0.635 (0.006)	0.280 (0.053)

Tableau 19 – Corrélations entre TEQ'05 et TEQ'98 selon les catégories d'aptitude à l'accumulation

L'introduction des TEF 2005 aura donc un effet différent selon les catégories. Cette observation suggère que les congénères contribuant le plus à la TEQ dans chaque catégorie ne sont pas les mêmes que pour les autres catégories, ce qui renvoie notamment aux modes de contamination respectifs. Le PCB #118 qui est souvent doté d'une concentration non négligeable et dont le TEF diminue fortement entre 1998 et 2005 (0.0001 à 0.00003) pourrait être l'une des substances expliquant la différence entre anguille et autres espèces.

6.4.2 Conséquences sur le classement des échantillons et des sites

25 lots d'anguilles dont la TEQ actuelle est supérieure à 12 pg.g^{-1} et considérées par conséquent comme *non conformes* deviendraient *conformes* si l'on appliquait les TEF 2005 et le seuil à 10 pg.g^{-1} , soit 19.4 % des anguilles non conformes (129 lots). En revanche aucune anguille (sur 150) actuellement *conforme* ne deviendrait *non conforme*.

Hors anguilles, 113 lots sur 708, soit 16%, *non conformes* actuellement deviendraient *conformes* en appliquant les TEF 2005 et le seuil à 6 pg.g^{-1} . Les échantillons les plus affectés, comme on pouvait s'y attendre, sont ceux dont les valeurs de TEQ sont actuellement proches de la limite réglementaire (78.5% des poissons dont la TEQ-totale est actuellement comprise entre 8 et 9 pg.g^{-1} , et 67.7% de ceux dont la TEQ-totale est comprise entre 9 et 10 pg.g^{-1} deviendraient conformes).

Trois échantillons (un barbeau, un chevine et une tanche, ces deux derniers ayant été pêchés dans la Reyssouze à Viriat²³) passent en revanche de conforme à non conforme.

Ces modifications du classement des lots affectent aussi le classement des sites :

- 17 sites pour les anguilles seules seraient considérés comme conformes, alors qu'ils sont considérés comme non conformes actuellement
- Au total, 73 sites sur 307 changent de statut, dont 71 passent de *non conforme* à *conforme*. La liste des sites concernés figure en Annexe 7.

Cette analyse est à nuancer en fonction des règles appliquées par l'ANSES [40], qui pour certains de ces sites pourraient aboutir à des décisions plus nuancées, et une recommandation de procéder à des analyses complémentaires. Cette recommandation de refaire des prélèvements et des

²³ Code station 06046000

analyses permettrait peut-être au demeurant d'expliquer plus facilement le reclassement éventuel des sites. Les sites listés en Annexe 7 seraient ainsi à échantillonner en priorité.

6.5 Impacts sur les concentrations seuils dans les sédiments

Les différentes approches envisagées pour déterminer une concentration repère dans les sédiments qui prévienne le dépassement du seuil réglementaire dans la chair des poissons utilisent toutes la relation entre ΣPCBi et TEQ, et la valeur ΣPCBi équivalente au(x) seuil(s) réglementaire(s). La modification des TEF et le changement des valeurs seuils auront donc là aussi des effets a priori contradictoires.

- Approche à l'échelle du bassin utilisant les BSAF (§ 5.2) : l'utilisation des TEF 2005 sans modifier la valeur seuil de 8 pg TEQ.g^{-1} rehausse la valeur repère dans le sédiment à $28.5 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps) et élargit l'intervalle de confiance ; si les seuils sont abaissés la valeur repère se maintient à $27.0 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps) et l'intervalle reste le même ($15.6 - 38.3$).
- approche utilisant le modèle statistique développé dans le cadre de l'étude « transferts de contaminants hydrophobes du sédiment au biote » [2] : deux valeurs représentant respectivement 75% et 90% des poissons conformes (3 espèces confondues) avaient été déterminées, à savoir 12.7 et $5.9 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps) pour la somme des PCBi dans les sédiments ; sous l'effet du changement de TEF ces valeurs passeraient à 20.7 et $9.6 \text{ }\mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps) ; cet effet est comme précédemment contrebalancé par l'abaissement du seuil alimentaire, ramenant les valeurs à 14.3 et 6.6 respectivement (donc peu d'effet).

6.6 Conclusion

Niveau de précaution

La révision des TEF résulte d'une réappréciation des données toxicologiques ; dans cette perspective, il est logique que certains échantillons voient leurs TEQ diminuer. Par ailleurs, les seuils réglementaires actuels [7] résultent d'un compromis²⁴ entre notamment l'appréciation de la toxicité des dioxines et substances apparentées, et les bénéfices sanitaires de différents types d'aliments, notamment les poissons. Le fait d'abaisser les seuils réglementaires augmentera donc le niveau de précaution pour les consommateurs.

Classement des échantillons et des sites

Inévitablement, la double modification envisagée (modification des TEF et des valeurs de seuil) impacterait des échantillons proches des seuils actuels. Cela devrait donc logiquement avoir des conséquences sur les interdictions de consommation des sites correspondants, ce qui peut être difficile à comprendre pour les usagers. Il conviendrait de refaire des analyses sur ces sites pour renforcer la fiabilité des décisions de classement de ces sites lorsque les nouvelles valeurs de seuil seront adoptées.

Seuils sédiment

Les seuils sédiments calculés à l'aide des BSAF, ou du modèle statistique développé dans « l'étude trophique » [2] ne seraient pas significativement modifiés par les modifications actuellement envisagées pour les seuils réglementaires appliqués au poisson.

²⁴ ALARA : as low as reasonably achievable

7 MERCURE ET COMPOSES D'INTERET EMERGENT

7.1 Mercure et dérivés

7.1.1 Base de données utilisée

Sur les 3064 lots que compte la base de données du bassin Rhône-Méditerranée, le mercure a été analysé sur 1801 lots. Si l'on ne garde que les lots d'un individu, il en reste 1119. On sélectionne les espèces qui ont plus de 30 individus, il reste alors 1016 individus. On sélectionne les entités hydrographiques qui ont plus de 10 individus, il reste 732 individus dans la base, répartis en 27 entités hydrographiques et 13 espèces (Annexe 8).

7.1.2 Distribution des concentrations en mercure dans les poissons

Les barbeaux et les tanches présentent des concentrations en mercure semblables tant en teneur (médiane = $0.32 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf) qu'en variabilité (Figure 16), ce sont les espèces les plus contaminées. Les anguilles sont un peu moins contaminées (médiane = $0.25 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf). Viennent ensuite les silures et les sandres dont les contaminations sont semblables (médiane = $0.2 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf) et peu variables. Les perches, brochets, chevaines et brèmes ont des médianes de concentrations allant de 0.17 à $0.19 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf. Les carpes, truites gardons et hotus sont les moins contaminés, avec des médianes de concentrations allant de 0.07 à $0.11 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf.

Sur la Figure 16 ci-dessous, la « norme européenne » (ligne supérieure) correspond à la norme alimentaire, égale à $0.5 \mu\text{g.g}^{-1}$ (pf) pour toutes les espèces sauf l'anguille et le brochet pour lesquelles cette norme est égale à $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ (pf) [41], et « norme DCE » renvoie à la NQE pour le biote publiée en application de la directive cadre pour l'eau [3], soit $0.02 \mu\text{g.g}^{-1}$ (pf). La plupart des échantillons examinés se situent entre ces deux normes. Une proportion limitée d'échantillons, variable selon l'espèce, dépasse le critère alimentaire : barbeau, tanche, perche, brochet et chevaine présentent les plus fortes proportions de dépassements.

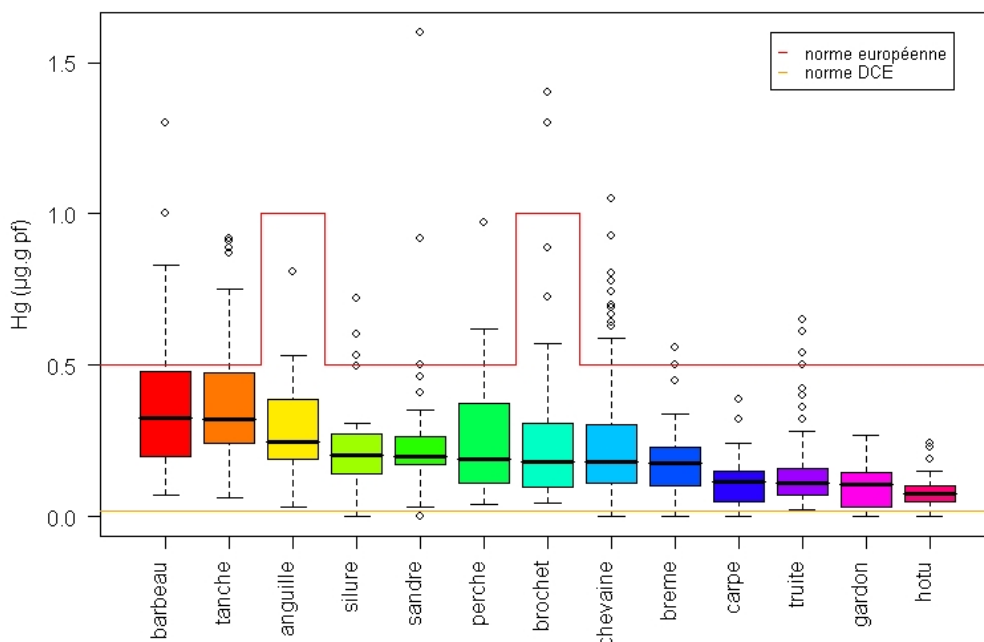


Figure 16 - Boîtes à moustaches des concentrations en Hg des espèces sélectionnées

Espèces présentées par ordre décroissant des valeurs de médianes.

La NQE biote est assez systématiquement dépassée, quelle que soit l'espèce de poisson considérée. Cette NQE est identique quel que soit le niveau trophique, ce qui paraît incohérent avec le caractère bioamplifiable du mercure²⁵. Par ailleurs les sources ponctuelles (rejets industriels en particulier) et certaines sources diffuses (dentisterie, thermomètres médicaux) ont été réduites sous l'effet de la réglementation ou d'actions de prévention. La marge de manœuvre pour réduire les rejets de mercure à l'environnement aquatique apparaît donc potentiellement limitée. Il semble difficile d'appliquer cette NQE aux poissons si les apports aux milieux aquatiques sont essentiellement diffus et d'origine atmosphérique.

7.1.3 Effet des facteurs espèce, matière grasse et poids

Les facteurs disponibles afin de comprendre l'accumulation du mercure sont l'espèce, la matière grasse et le poids. Comme précédemment, le rôle de ces facteurs peut être étudié à l'aide d'ANOVA (Tableau 20). Excepté la variable poids pour le gardon et la tanche, toutes les distributions en poids et matière grasse suivent une loi normale.

Toutes espèces confondues		Espèce par espèce			
Facteur étudié	p-value	Poids	p-value	MG	p-value
Espèce	<0.001	Anguille	0.49	Anguille	0.3
Poids	<0.001	Barbeau	<0.001	Barbeau	0.08
Matière grasse	0.73	Brème	0.07	Brème	0.001
		Brochet	0.001	Brochet	0.29
		Carpe	0.01	Carpe	0.05
		Chevaine	0.31	Chevaine	0.18
		Gardon	0.58	Gardon	0.69
		Hotu	0.14	Hotu	0.08
		Perche	<0.001	Perche	0.1
		Sandre	0.13	Sandre	0.04
		Silure	0.001	Silure	0.04
		Tanche	0.67	Tanche	0.5
		Truite	0.55	Truite	0.42

Tableau 20 - Résultats des ANOVA réalisées pour tester les effets espèce, poids et taux de lipides sur la concentration en Hg dans la chair des poissons

Les facteurs espèce et poids toutes espèces confondues sont corrélés à la concentration en mercure. Cependant, lorsque l'on considère les espèces prises indépendamment, seule la concentration en mercure des barbeaux, brochets, carpes et perches est corrélée positivement au poids des individus, et seule celle des brèmes, carpes, sandres et silures est corrélée positivement au pourcentage de matière grasse. Ces facteurs expliquent nettement moins l'accumulation du mercure que précédemment l'accumulation des PCB, comme le montre la discrimination prédictive.

Comme précédemment, 20 individus de chaque espèce ont été sélectionnés au hasard pour la première étape.

Si l'on essaye de discriminer les espèces selon leur concentration en mercure (Figure 17), le taux de matière grasse et leur poids, les anguilles sont bien reclassées, mais un tiers des individus des autres espèces sont prédits comme étant des chevaines. La médiane des concentrations en mercure de l'ensemble des poissons est égale à celle des chevaines ($0.18 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf), la médiane du taux de matière grasse est proche de celle de cette espèce (1.67 % et 1.76 %), de même que la médiane du poids (940 g et 1028 g pour l'ensemble de la base et le chevaine respectivement). Les gammes de valeurs de ces variables dans les espèces de la base étant partiellement superposées, il paraît assez normal que des individus d'autres espèces soient prédits comme étant des chevaines, qui sont des poissons « moyens » à plus d'un titre. L'anguille est mieux prédite en raison de sa teneur élevée en lipides.

²⁵ plus exactement de sa forme organique, le méthyl-mercure, qui constitue la majeure partie du mercure quantifié dans ces analyses

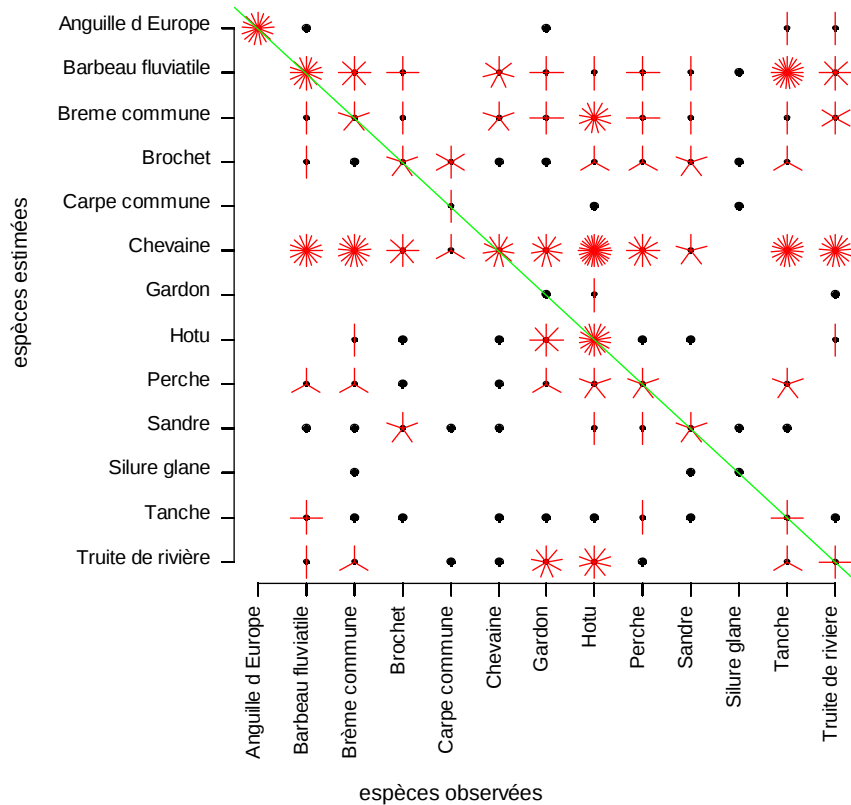


Figure 17 - Résultats de la discrimination prédictive pour le mercure

7.2 Autres métaux et composés d'intérêt émergent

Afin de valoriser pleinement l'effort de pêche mis en œuvre dans le cadre du programme de bassin mais également d'acquies des connaissances complémentaires sur les secteurs prospectés, les DREAL du bassin ont choisi en complément des PCB de faire analyser, 8 métaux et éléments en trace (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc), ainsi que différents composés « d'intérêt émergent » tels que les polybromodiphényl-éthers (9 congénères, #28, 47, 99, 100, 153, 154, 183, 205, 209), les composés perfluorés (17 composés)²⁶, et enfin deux autres composés chlorés, l'hexachlorobenzène (HCB) et l'hexachlorobutadiène (HCBd)²⁷.

Choix des sites

Lors des premières campagnes d'échantillonnage (2008-2009), les composés émergents de même que les métaux ont été analysés au minimum sur les anguilles, barbeaux et chevaines. Certaines DREALs ont fait le choix de faire analyser ces composés sur l'ensemble des échantillons constitués en vue des analyses PCB.

En revanche, en 2010, les composés d'intérêt émergent n'ont été analysés que pour les cours d'eau pour lesquels aucune donnée n'avait été recueillie les années précédentes. Sachant que les investigations 2010 visaient essentiellement à affiner les connaissances des cours d'eau déjà prospectés et contaminés en PCB, il n'y a donc eu que très peu d'analyses de composés émergents au cours de cette année.

²⁶ Perfluorobutane sulfonate PFBS, perfluorohexane sulfonate PFHxS, perfluoroheptane sulfonate PFHpS, perfluorooctane sulfonate PFOS, perfluoro-décane sulfonate PFDS, acide perfluorobutanoïque PFBA, acide perfluoropentanoïque PFPA, acide perfluorohexanoïque PFHxA, acide perfluoroheptanoïque PFHpA, acide perfluorooctanoïque PFOA, acide perfluoro-octane sulfonique PFOSA, acide perfluorononanoïque PFNA, acide perfluorodécanoïque PFDA, acide perfluoroundécanoïque PFUnA, acide perfluorododécanoïque PFDaA, acide perfluorotridécanoïque PFTrDA, acide perfluorotétradécanoïque PFTeDA

²⁷ ces deux dernières substances sont prioritaires au titre de la directive 2000/60 sur l'eau (DCE)

Aperçu global des résultats

Dans le cadre du diagnostic fin, les métaux ont été analysés sur près de 1500 échantillons. Ce diagnostic a permis de recueillir également plus de 1200 résultats pour les PBDE, les composés perfluorés, l'hexachlorobutadiène et l'hexachlorobenzène. L'ONEMA ayant également réalisé en 2009 des analyses de HCB, HCBD dans le cadre du plan national d'actions PCB, ce sont au total près de 1400 résultats qui ont été bancarisés pour ces deux composés organochlorés dans le bassin Rhône-Méditerranée.

Pour les métaux, les limites de quantification varient entre 0.01 et 0.2 $\mu\text{g.g}^{-1}$ pf. Arsenic, cuivre, mercure et zinc sont quantifiés dans la plupart des cas, en revanche le cadmium n'est quant à lui quantifié que dans 15% des échantillons.

Concernant les PBDE, la limite de quantification est comprise selon les congénères entre 0.0001 et 0.04 ng.g^{-1} pf. Mis à part le congénère 205 quasiment toujours en dessous de la limite de quantification, les 8 autres congénères sont quantifiés pour la plupart des échantillons.

Les composés perfluorés présentent quant à eux des limites de quantification plus variables, elles sont comprises entre 0.005 et 10 ng.g^{-1} pf. Mis à part le PFOS quantifié dans plus de 80% des échantillons, les autres composés de cette famille ne sont que peu souvent quantifiés.

L'hexachlorobenzène présente une limite de quantification comprise entre $5 \cdot 10^{-5}$ et 0.1 ng.g^{-1} pf, selon les échantillons, cependant ce composé est quantifié pour plus de 95% des échantillons. L'hexachlorobutadiène n'est quant à lui quantifié que très rarement, sa limite de quantification étant égale à 5 ng.g^{-1} pf. Les données relatives à ces deux composés ne seront pas discutées plus en détail ici : il ne s'agit pas de composés d'intérêt émergent mais de substances réglementées depuis de nombreuses années, et pour lesquelles une norme de qualité environnementale (NQE) pour le biote a été adoptée en 2008 [3]. Leur analyse se justifie surtout pour anticiper sur le prochain rapportage DCE, hors du champ de cette étude.

Au total, pour PBDE et PFC des données sont disponibles pour 93 sites et 27 espèces (minimum 1 maximum 9 espèces par site), soit au total 823 lots. Les effectifs les plus importants concernent le chevaie, le barbeau fluviatile, la truite de rivière, le gardon, le goujon, et le hotu, et dans une moindre mesure l'anguille, le blageon, la brème commune, la perche, et la tanche (Tableau 21). L'analyse portera donc essentiellement sur anguille, barbeau, chevaie, gardon, goujon, hotu et truite de rivière.

<i>Espèce</i>	<i>Nombre de sites</i>	<i>Effectif total</i>
Anguille d'Europe (<i>Anguilla anguilla</i>)	12	40
Barbeau fluviatile (<i>Barbus barbus</i>)	30	110
Blageon (<i>Telestes souffia</i>)	12	19
Brème commune (<i>Abramis brama</i>)	11	19
Brochet (<i>Esox lucius</i>)	13	18
Chevaie (<i>Squalius cephalus</i>)	50	180
Gardon (<i>Rutilus rutilus</i>)	24	54
Goujon (<i>Gobio gobio</i>)	24	37
Hotu (<i>Chondrostoma nasus</i>)	13	48
Perche (<i>Perca fluviatilis</i>)	21	32
Tanche (<i>Tinca tinca</i>)	10	18
Truite de rivière (<i>Salmo trutta fario</i>)	41	157

Tableau 21 – Effectifs et nombre de sites par espèce pour PBDE et PFC

7.3 Polybromodiphényl-éthers (PBDE)

7.3.1 Introduction

Les PBDE²⁸ sont des substances de synthèse comportant 1 à 10 atomes de brome et de formule chimique $C_{12}H_{(10-n)}Br_nO$. Il existe théoriquement 209 congénères possibles, en fonction du nombre et de la position des atomes de brome sur les noyaux phényl. Ce sont des molécules très stables, hydrophobes et liposolubles.

Les PBDE ont été utilisés comme produits retardateurs de flamme et ignifugeants dans les textiles, les matériaux isolants, les matières plastiques, les peintures, les colles, l'équipement électronique et électrique. Ils ont été distribués en mélanges commerciaux dont les principaux sont le Penta-BDE (mélange de tétra-, penta- et hexa-bromodiphényl-éther), l'Octa-BDE, mélange d'hexa-, hepta-, et octa-bromodiphényl-éther et ainsi que des traces de penta-, nona- et déca-bromodiphényl-éther) et le Déca-BDE contenant essentiellement du déca-bromodiphényl-éther (#209) et une faible quantité de nona-bromodiphényl-éther.

Depuis 2003 le Penta-BDE et l'Octa-BDE sont interdits dans l'Union Européenne (directive 2003/11/CE), l'usage du Déca-BDE continuant d'être autorisé. Les penta- et octa-bromodiphényl-éthers sont considérés comme des substances prioritaires au titre de la directive 2000/60, leurs « normes de qualité environnementale » (NQE) étant actuellement à l'étude.

9 congénères ont été recherchés dans la chair (muscle) de poissons du bassin Rhône-Méditerranée (cf. Tableau 22) ; le choix de ces congénères s'appuie sur des considérations d'occurrence dans le biote²⁹, tout en permettant de couvrir tous les niveaux de bromation.

7.3.2 Résultats

A l'exception du congénère octabromé #205, les PBDE recherchés ont été détectés et quantifiés dans la grande majorité des échantillons (Tableau 22).

Désignation	Nombre et position des Br	N > LQ	% > LQ	LQ
PBDE 28	tri (2,4,4')	822	99.9%	0.00047
PBDE 47	tétra (2,2',4,4')	823	100.0%	-
PBDE 99	penta (2,2',4,4',5)	808	98.2%	0.0034 - 0.016
PBDE 100	penta (2,2',4,4',6)	823	100.0%	-
PBDE 153	hexa (2,2',4,4',5,5')	822	99.9%	0.00015
PBDE 154	hexa (2,2',4,4',5,6')	823	100.0%	-
PBDE 183	hepta (2,2',3,4,4',5',6)	821	99.8%	0.0003-0.00114
PBDE 205	octa (2,3,3',4,4',5,5',6)	8	1.0%	0.006-0.18
PBDE 209	déca	755	91.7%	0.07-1.5

Tableau 22 – Détection (fréquence et limite, en ng.g⁻¹ pf) des congénères de PBDE

Les distributions respectives des congénères, sauf le #205, sont résumées sur la Figure 18. On note une variabilité plus importante des congénères # 47 et #209, et pour tous les congénères la présence d'un certain nombre « d'outliers » qui évoquent des situations de contamination franche, sortant du « bruit de fond » représenté par les boîtes à moustaches.

²⁸ Voir éventuellement pour plus de détails <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polybromodiph%C3%A9nyl%C3%A9ther>

²⁹ Et la littérature scientifique, pour avoir des éléments de comparaison

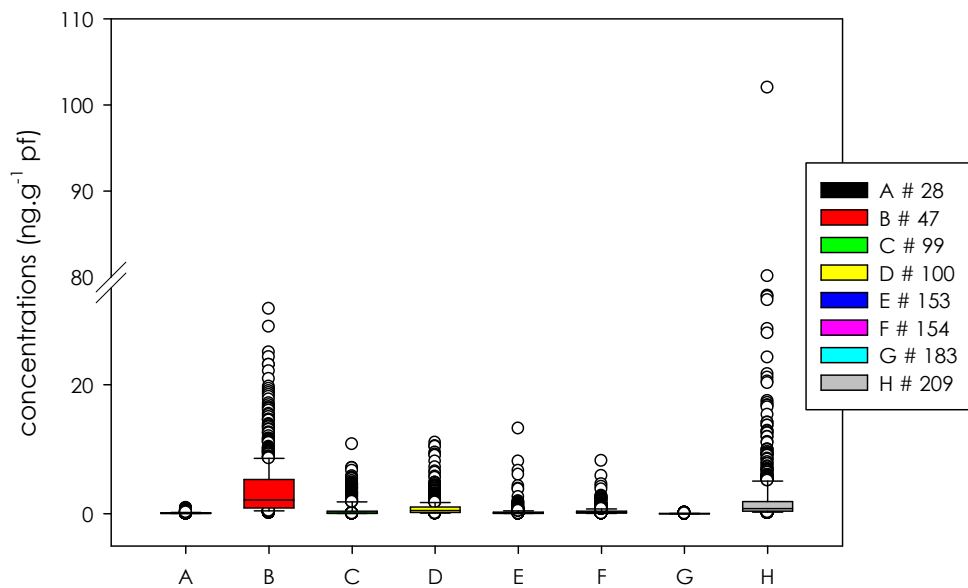


Figure 18 – Variabilité des concentrations des congénères de PBDE (N=823)

Boîtes à moustache établies sur l'ensemble de la base de données, sans considération du type d'échantillon. Les valeurs <LQ comptent pour 0. Les boîtes sont bornées par le premier et troisième quartiles (25^{ème} – 75^{ème} percentiles) et le trait dans les boîtes représente la médiane ; les moustaches (barres extérieures aux boîtes) représentent les 10^{ème} et 90^{ème} percentiles. Les points représentent les outliers, c'est à dire les valeurs inférieures au 10^{ème} percentile ou supérieures au 90^{ème} percentile.

La variabilité des valeurs de PBDE (somme des congénères analysés) par espèce et tous sites confondus est représentée sur la Figure 19. En toute rigueur, les distributions des différentes espèces ne sont pas strictement comparables, dans la mesure où les sites de capture ne sont pas tous les mêmes, néanmoins cela donne une première idée du comportement de ces espèces vis à vis des PBDE. L'anguille a tendance à accumuler plus que les autres espèces, à mettre en relation avec le caractère liposoluble des PBDE et le taux de lipides élevé chez cette espèce. A l'inverse le chevaie apparaît comme l'espèce la moins contaminée, tandis que les autres (chevaie, gardon, goujon, hotu et truite) présentent des distributions similaires.

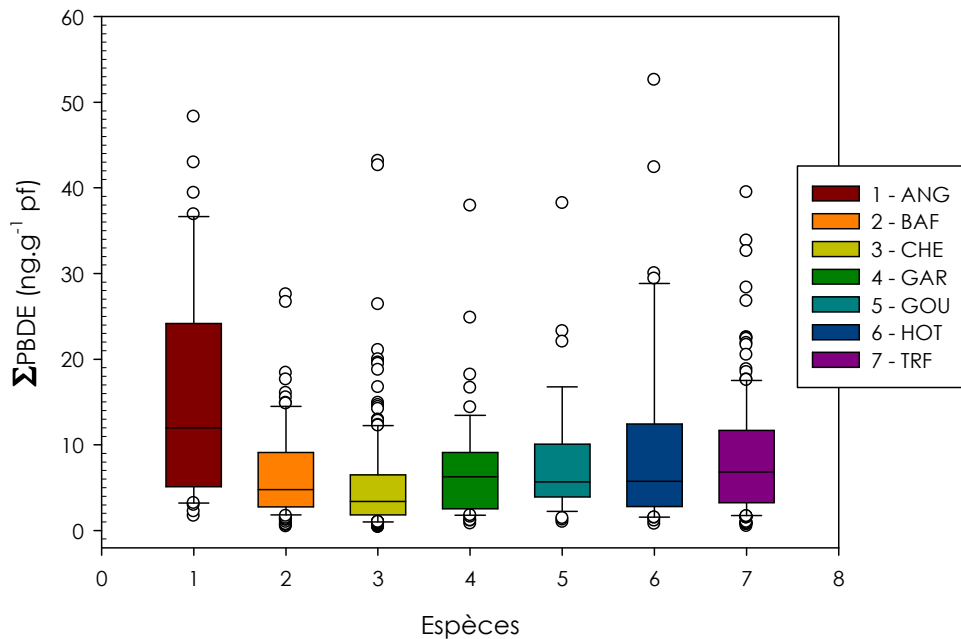


Figure 19 – Boîtes à moustaches des valeurs de Σ PBDE pour les espèces sélectionnées, tous sites confondus

Boîtes à moustache établies sur l'ensemble de la base de données, sans considération du type d'échantillon. Les valeurs <LQ comptent pour 0. ANG : Anguille d'Europe ; BAF : barbeau fluviatile ; CHE : chevaine ; GAR : gardon ; GOU : goujon ; HOT : hotu ; TRF : truite de rivière.

Cette présentation masque les éventuelles différences interspécifiques d'accumulation des congénères. Ces différences apparaissent sur la Figure 20 : les profils de contamination de l'anguille et du chevaine sont marqués par les congénères #47, #100 et #209, ceux du barbeau et du hotu essentiellement par les congénères #47 et #209. Le gardon et le goujon ont des profils voisins, dominés par le congénère #47, tandis que les congénères #100 et #209 sont moins présents. On retrouve chez la truite les congénères #47, #100 et #209, mais également une proportion notable de #99. Ces différences de profil peuvent être dues à des différences au niveau des sources d'exposition ainsi qu'à des différences de métabolisme.

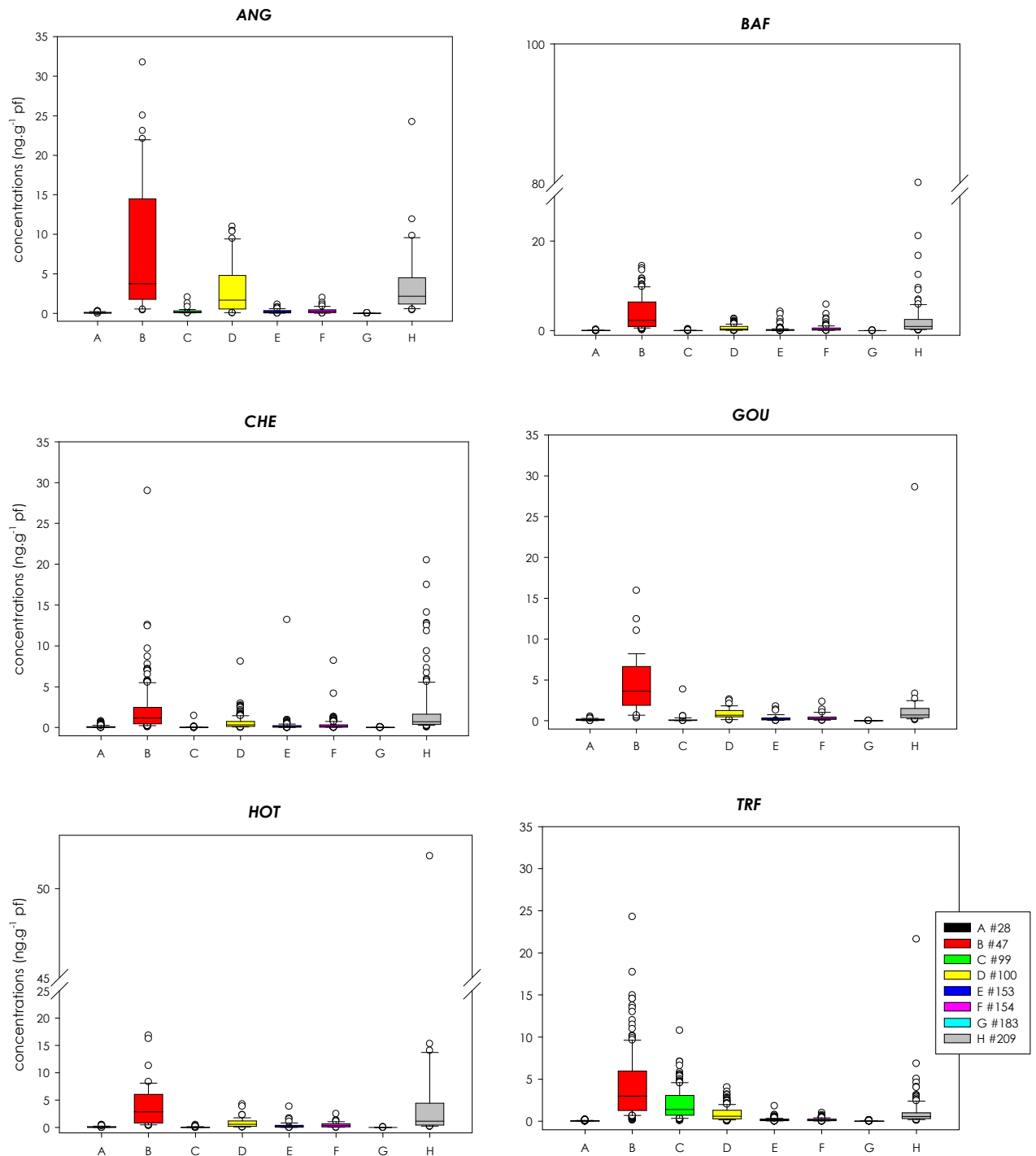


Figure 20 – Boîtes à moustache des concentrations de congénères de PBDE chez différentes espèces

ANG : Anguille d'Europe ; BAF : barbeau fluviatile ; CHE : chevaine ; GOU : goujon ; HOT : hotu ; TRF : truite de rivière. Congénères de PBDE : A : #28 ; B : #47 ; C : #99 ; D : #100 ; E : #153 ; F : #154 ; G : #183 ; H : #209. NB : échelles des concentrations différentes pour BAF et HOT.

Sur la totalité de la base (N= 823) le taux de lipides n'est pas corrélé à la somme des congénères (ΣPBDE). Il ne l'est pas non plus en considérant séparément l'anguille, ni le barbeau, le chevaine, le gardon, le goujon, le hotu ou la truite.

Cette régression a été faite sans séparer les résultats d'analyse des lots composites et des lots d'un seul individu. Si on se restreint à des lots composés d'un seul individu (N=442 pour l'ensemble des espèces), il n'y a plus de goujon et pas assez d'échantillons pour l'anguille, le gardon et la truite. Pour les espèces restantes la sélection des lots composés d'un seul individu n'améliore pas la corrélation entre taux de lipides et Σ PBDE.

Nous n'avons pas non plus pu mettre en évidence de corrélation entre Σ PCBi et Σ PBDE sur l'ensemble de la base.

7.3.3 Discussion

Niveaux de contamination

Les gammes de concentrations observées dans la chair des poissons du bassin Rhône-Méditerranée sont tout à fait comparables à celles signalées dans la littérature³⁰. Compte tenu des objectifs de cette étude et de l'état des réflexions sur les critères d'interprétation (cf. ci-dessous), il ne nous a pas paru opportun de chercher à interpréter plus les données recueillies, et à identifier par exemple des « points noirs ».

Profils de contamination

Le congénère tétra-bromé #47 est généralement cité comme dominant dans le biote (cf. par exemple [43-45]). Ceci s'explique à la fois par la présence de ce congénère dans la formule du mélange commercial Penta-BDE et par les voies de métabolisation de congénères plus fortement bromés. La présence du congénère #209, plus rarement rapportée dans la littérature alors qu'elle semble assez générale dans le bassin Rhône-Méditerranée, est expliquée par l'exposition récente au mélange commercial Déca-BDE [44-45], dont ce congénère est le principal composant.

L'accumulation des congénères hexa-bromés (#153, #154) ou hepta-bromés (#183) témoigne en revanche d'une exposition au mélange commercial Octa-BDE [44]. Bien que généralement présents à des concentrations mesurables dans la chair des poissons du bassin Rhône-Méditerranée (cf. Tableau 22), ces congénères ne représentent qu'une faible proportion du total mesuré (Σ PBDE), suggérant au moins une plus faible exposition à l'Octa-BDE, ou une métabolisation de ces congénères.

Le congénère #99 n'est trouvé de manière significative que chez la truite de rivière, présente plutôt dans les parties amont des cours d'eau du bassin Rhône-Méditerranée. Dans une étude sur le corégone à travers huit lacs suisses, Zenneg et al. [46] trouvent également deux congénères dominants, le #47 et le #99, situation observée également dans différents lacs américains d'après leur bibliographie. Faisant l'hypothèse de l'absence de source ponctuelle dans ces lacs, et observant une corrélation entre le ratio surface/volume des lacs, ils concluent à la prévalence d'un apport atmosphérique. Le transfert atmosphérique de ces deux congénères vers les têtes de bassin pourrait donc expliquer le profil de contamination particulier de la truite. Cependant, Debruyne et al. [43] ont signalé également les congénères #47 et #99 comme dominants dans des échantillons de sédiments et de moules en zone côtière, ce qui suggère d'une part qu'il existe d'autres sources que le transport atmosphérique, d'autre part que les différences de métabolisme peuvent également expliquer en partie la présence plus marquée du #99 chez la truite de rivière. Dans leur étude, Zenneg et al. [46] ont également analysé des truites d'élevage (truite arc en ciel *O. mykiss*) et notent un rapport entre les concentrations de #47 et de #99 plus élevé que chez le corégone, et similaire à celui de salmonidés des Grands Lacs américains, indiquant selon eux des différences de niveau trophique et de métabolisme.

Métabolisation des PBDE

Comme indiqué dans la section précédente, une partie des différences de profils de contamination pourraient s'expliquer par la transformation (débromination) de certains congénères. Celle-ci intervient dans le foie, et l'hypothèse de différences interspécifiques a été formulée de longue date et à plusieurs reprises. Stapleton et al. [47] notamment ont démontré la transformation du congénère #99 en #47, et du #183 en #154 chez la carpe (*Cyprinus carpio*). Alors que le #209 a longtemps été supposé peu ou très faiblement dégradé³¹, des études récentes ont au contraire indiqué que ce congénère l'était très probablement [45, 48]

³⁰ Revue dans 42. Babut, M., et al., *Transferts de contaminants sédiment au biote et construction de modèles dans une perspective de gestion*, ONEMA, Editor. 2010. p. 47.

³¹ Raison du maintien de son utilisation ?

Roberts et al. [49] ont étudié la métabolisation de 11 congénères de PBDE chez 3 espèces (la truite arc en ciel *O. mykiss*, la carpe *C. carpio*, et le saumon chinook *Oncorhynchus tshawytscha*). Ils montrent que les congénères #99, #153, #183, #203, #208 et #209 sont bio-transformés en congénères moins bromés, jusqu'au #47, #49 et #66. Cette transformation concerne les congénères ayant au moins un Br en position *méta*, tandis que les congénères dépourvus de cette caractéristique, comme le #28, le #47 ou le #100, ne sont pas métabolisés. Les différences entre les 3 espèces étudiées concernent le taux et la vitesse de métabolisation (plus élevés chez la carpe), mais aussi les positions des Br (la truite et le saumon métabolisant également les Br en *méta* et *para*) et les métabolites formés (peu de #47 chez la carpe).

Les profils que nous avons observés paraissent assez cohérents avec ce panorama ; les concentrations réduites des congénères #153 et #183 notamment par rapport au #47 et aux niveaux rapportés il y a quelques années dans la littérature pourraient ainsi s'expliquer par leur métabolisation. Nous n'avons par contre pas trouvé de référence concernant la métabolisation éventuellement réduite du congénère #99 chez la truite.

Tendances de la contamination des poissons

L'arrêt des formulations commerciales Penta-BDE et Octa-BDE, ainsi que la métabolisation de certains congénères, devrait logiquement conduire à une diminution des niveaux de contamination globaux (Σ PBDE), et une accentuation de la dominance de congénères réfractaires à la métabolisation comme le #47. La diminution des niveaux de contamination a notamment déjà été observée entre 1998 et 2008 dans les sols sur un transect Grande-Bretagne – Norvège, diminution plus rapide d'ailleurs pour les PBDE que pour les PCB [50].

Cependant le maintien de l'utilisation du Déca-BDE devrait moduler quelque peu cette tendance, d'autant plus qu'à l'instar des PCB les sédiments sont susceptibles de stocker les PBDE, en particulier le #209. Ainsi Roosens et al. [45] ont montré que ce congénère était dominant dans tous les sédiments qu'ils ont analysé en même temps que des anguilles, alors qu'il ne l'était que dans certains échantillons de cette espèce. Il paraît donc plausible que la tendance globale pour le congénère #47 ne soit pas à la diminution dans le biote, mais au moins à la stabilité.

Éléments de réflexion sur la qualité des milieux

L'interprétation des niveaux de contamination en termes de qualité des milieux ou de risque pour les consommateurs renvoie à des niveaux-guide ou des normes de qualité.

L'Autorité Européenne pour la Sécurité de l'Alimentation (EFSA, Parme, I) a publié récemment un avis sur la présence de PBDE dans l'alimentation humaine [51], sachant que les poissons représentent la principale source de contamination pour le congénères #47, mais que d'autres sources, notamment le lait et les produits laitiers, sont incriminés pour d'autres congénères comme le #99 ou le #153. Considérant les effets neurotoxiques comme l'élément critique, l'EFSA a déterminé des niveaux d'apport alimentaire moyens correspondant à la dose limite (BMDL) pour différents congénères, notamment le #47, et calculé les « marges d'exposition » (MOE). Cette marge d'exposition est calculée en comparant le niveau d'apport alimentaire moyen correspondant au BMDL avec l'exposition alimentaire réelle, telle qu'elle peut être évaluée sur la base des données disponibles. L'EFSA conclut qu'à l'heure actuelle, en Europe, les niveaux d'exposition alimentaire aux congénères #47, #153 et #209 ne suscitent pas d'inquiétude.

Par ailleurs une norme de qualité environnementale (NQE) dans le cadre de la mise en œuvre de la directive 2000/60 pour l'eau est en préparation³² pour l'ensemble penta- et octa-bromodiphényl-éthers. Une NQE pour le biote est en préparation.

7.4 Composés perfluorés (PFC)

7.4.1 Introduction

Le terme de « composés perfluorés » (PFC) recouvre une grande variété de substances. Les plus connues, et les plus étudiées ces 10 dernières années, sont les perfluoro-alkyl [C_nF_{2n+1}]. Sur ces chaînes carbonées, linéaires ou ramifiées, tous les hydrogènes (H) ont été substitués par des fluor (F). À l'extrémité de la chaîne carbonée se trouve soit un groupement acide carboxylique, soit un groupement sulfonate [52]. Les polyfluoroalkyls présentent une structure analogue, mais certains H ne sont pas substitués.

³² Comme elle n'a pas été publiée nous n'avons pu la confronter aux données du bassin Rhône-Méditerranée.

Depuis le premier article sur la présence du sulfonate de perfluoro-octane (PFOS) dans le biote [53], on a assisté à une prolifération rapide d'études sur les PFC dans l'environnement, prolifération inévitablement accompagnée de variations terminologiques assez dommageable [52]. L'acronyme PFC n'est pas optimal, notamment parce qu'il a été employé à l'origine pour les perfluorocarbones, composés gazeux assez différents, visés dans le protocole de Kyoto (1997) sur les gaz à effet de serre. Nous l'avons cependant conservé dans ce rapport, dans la mesure où il est passé dans l'usage pour le moment. L'acronyme PFASs est considéré comme meilleur par Buck et al. [52], mais il est souvent employé dans une acception restreinte aux perfluoro-alkyl sulfonates.

La longueur de la chaîne carbonée des PFC est variable, à partir de 2 C. Les composés considérés actuellement comme préoccupants, parce que persistants et accumulables, ont plus de 6 C (sulfonates) ou 8 C (acides).

Les PFC présentent des propriétés tensio-actives. Les deux principales voies de synthèse sont la fluorination électrochimique (ECF) ou la télomérisation [52, 54]³³. L'ECF produit des mélanges de PFC linéaires et ramifiés. La télomérisation produit des PFC soit linéaires, soit ramifiés selon les réactifs introduits. La ramification influence les propriétés physico-chimiques, notamment l'aptitude à la sorption sur les particules. Ce sont les isomères linéaires qui semblent prédominer dans le biote [55]. Les produits finaux peuvent subir des dégradations ultérieures, se traduisant notamment par le raccourcissement des chaînes. Ainsi, PFNA, PFUnA ou PFTTrDA³⁴ seraient le résultat de la dégradation de produits issus de la télomérisation.

Dans l'environnement les PFC proviennent (a) de rejets industriels (production ou transformation ou application de PFC), (b) des usages et de l'élimination (centres d'enfouissement) de produits de consommation, et (c) de la dégradation de composés à chaînes longues ou de polymères [54, 56].

Le premier producteur mondial de PFOS, 3M, a volontairement abandonné la production de ce composé en 2002. L'agence américaine de protection de l'environnement (USEPA) a passé un accord avec les industries concernées pour réduire les émissions d'acide perfluoro-octanoïque (PFOA) de 95% à 2010, visant l'arrêt complet de production en 2015. Des restrictions similaires sont en cours au Canada [52]. En Europe une directive de 2006, modifiant la directive 76/769 sur les substances dangereuses, limite également l'emploi du PFOS [57]. Celui-ci a été ajouté à la liste des polluants organiques persistants (POP) du Programme des Nations Unies pour l'environnement (convention de Stockholm, POP, annexe B) en 2009.

Le PFOS fait partie des substances prioritaires candidates dans le cadre de la mise en œuvre de la directive 2000/60 pour l'eau, et à ce titre un ensemble de NQE (eau, biote ...) est à l'étude.

7.4.2 Résultats

Les PFC ont été nettement moins fréquemment détectés que les PBDE dans les 823 échantillons du bassin Rhône-Méditerranée. Les plus communs sont PFOS, PFOSA, PFNA, PFDA et PFUnA (Tableau 23). Le seul pour lequel il soit réellement possible d'estimer les quartiles par la procédure NADA [14] est le PFOS (premier quartile non calculable, médiane 5 ng.g⁻¹ pf, troisième quartile 12 ng.g⁻¹ pf, 90^{ème} centile 23 ng.g⁻¹ pf, maximum 264 ng.g⁻¹ pf).

³³ Résumé de ces voies de synthèse dans 52. Buck, R.C., et al., *Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the environment: terminology, classification, and origins*. Integrated Environmental Assessment and Management, 2011: p. n/a-n/a.

³⁴ Cf. Tableau 23 pour les noms détaillés

Désignation		N > LQ	% > LQ	LQ
PFBS	perfluoro-butane sulfonate	0	0.0%	0.5
PFHxS	perfluoro-hexane sulfonate	35	4.3%	0.5
PFHpS	perfluoro-heptane sulfonate	0	0.0%	2.0
PFOS	perfluoro-octane sulfonate	617	75.0%	2.0
PFDS	perfluoro-décane sulfonate	0	0.0%	10.0
PFOSA	acide perfluoro-octane sulfonique	109	13.2%	2.0
PFBA	acide perfluoro-butanoïque	2	0.2%	0.5
PFPA	acide perfluoro-pentanoïque	4	0.5%	0.5
PFHxA	acide perfluoro-hexanoïque	39	4.7%	0.5
PFHpA	acide perfluoro-heptanoïque	5	0.6%	0.5
PFOA	acide perfluoro-octanoïque	13	1.6%	2.0
PFNA	acide perfluoro-nonanoïque	59	7.2%	2.0
PFDA	acide perfluoro-décanoïque	142	17.3%	2.0
PFUnA	acide perfluoro-undécanoïque	76	9.2%	10
PFDoA	acide perfluoro-dodécanoïque	43	5.2%	10
PFTTrDA	acide perfluoro-tridécanoïque	41	5.0%	5.0
PFTeDA	acide perfluoro-tétradécanoïque	7	0.9%	5.0

Tableau 23 - Détection (fréquence et limite, en ng.g⁻¹ pf) des congénères de PFC dans les 823 échantillons de la base de données Rhône-Méditerranée

La variabilité des concentrations de PFC par espèce est résumée Figure 21. Lorsque l'on considère la somme des 17 composés analysés (A), les espèces les plus accumulatrices sont le goujon, le gardon, et dans une moindre mesure l'anguille et le barbeau. Les différences interspécifiques paraissent moins marquées si l'on considère le PFOS seul (B).

Le goujon ayant été analysé uniquement par lots composites, il ne serait pas possible de rechercher les facteurs explicatifs (écologiques, physiologiques) pour cette espèce en recherchant des relations statistiques. Le gardon pourrait être un bon compromis, le barbeau et peut-être le cheveine ne doivent pas être négligés en raison de leur abondance ; ces deux espèces présentent des échantillons très contaminés.

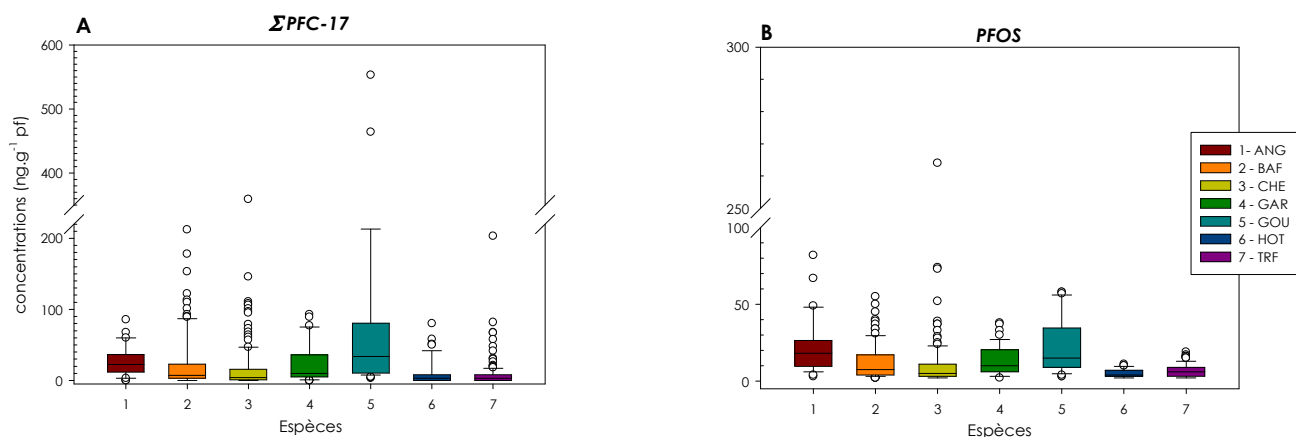


Figure 21 - Boîtes à moustaches des valeurs de ΣPFC et PFOS pour les espèces sélectionnées, tous sites confondus

A : somme des concentrations des 17 congénères de PFC analysés ; les valeurs <LQ sont comptées 0 [58]. B : PFOS. Attention, les échelles des graphes A et B sont différentes.

Indépendamment du PFOS, présent dans 75% des échantillons et détecté dans pratiquement toutes les stations, 1 à 7 PFC différents sont présents par station, le nombre médian étant égal à 2 (Tableau 24). Tandis que la présence d'un petit nombre de substances, notamment le PFOS, renvoie plutôt à des sources diffuses, du moins quand les concentrations restent dans l'intervalle

interquartile, la présence de plusieurs composés ou des concentrations élevées suggèrent des sources ponctuelles, liées à la production ou l'utilisation de PFC.

On peut ainsi suspecter des sources ponctuelles dans les stations ou secteurs suivants (cf. Tableau 24) :

- Aix les Bains / Le Tillet (06074500)
- Turdine à l'Arbresle (06057200) - Azergues à Lucenay (06057700)
- Garon à Vourles (06094365), à rapprocher de Rhône à Givors (06098000) et Saint Vallier (06104000) ; on trouve pratiquement les mêmes PFC.
- Poliéna sur canal de Morge (Isère, 06147160), à rapprocher peut-être de la Fure à Tullins (06147140) ? Les profils sont similaires, et les stations sont proches, bien que non connectées.
- Villard Léger (06139815) à Bourgneuf (06800050) sur le Gelon ; à noter l'absence des composés à plus longue chaîne à Bourgneuf (aval)

Les concentrations les plus fortes sont également retrouvées sur ces sites.

Bassin	Entité	Code station	PFHxS	PFOSA	PFHxA	PFNA	PFDA	PFUnA	PFDoA	PFTrDA
Rhône amont Saône	La Bourbre	06082250								
	Lac du Bourget	V1335003	X	X	X			X		X
	L'Ange	06086100			X					
	Le Chéran	06071000		X						
	Le Merdanson	06085720			X					
	Le Rhône	06108540		X			X	X		
	Le Tillet	06074500		X	X	X	X		X	
	Les Usses	06069050		X						
Saône	La Bourbeuse	06457300		X						
	La Colombine	06412370		X						
	La Combeauté	06001960		X						
	L'Ouche	06015120		X						
	La Combeauté	06408200	X							
	La Feschotte	06471450		X					X	X
	La Lizaine	06461400	X	X						
	La Madeleine	06457850		X			X		X	
	La Reyssouze	06046000	X	X			X			
	La Rôge	06407400		X						
	La Sémouse	06409800	X							
	La Veyle	06049000			X					
	L'Augronne	06408800	X							
	L'Azergues	06690100	X							
	La Turdine	06057200		X	X	X	X	X	X	X
	L'Azergues	06057700		X	X	X	X	X		
Rhône aval Saône-amont Isère	Le Doux	06106030						X		X
	Le Garon	06094365		X		X	X	X	X	
	Le Gier	06097000					X	X		X
	Le Rhône	06098000		X		X		X	X	X
	Le Rhône	06104000		X		X	X	X	X	X
Isère	Canal de la Morge	06147160		X			X	X	X	
	La Fure	06147140		X			X	X	X	X
	La Fure	06147141				X				
	Le Drac - Retenue de Monteynard	06108310	X							
	Le Gelon	06139815		X	X	X	X	X	X	
	Le Gelon	06800050	X	X	X	X	X			
	L'Isère	06840120	X		X					
	L'Isère	06840130	X		X					
	L'Isère	06840140		X						
Rhône aval Isère amont	L'Aigue	06117100	X		X					
Durance	Le Roubion	06300046			X					
Durance	La Durance	06840030	X			X	X			
Côte méditerranéenne	Etang de Berre	Y4225003	X		X	X				
	Etang de Vainé	Y4225043	X		X					
	La Cadière	06196150	X							
	La Touloubre	06196850	X						X	

Tableau 24 – PFC détectés selon les sites (toutes espèces confondues, hors PFOS)

7.4.3 Discussion

Niveaux de contamination

Les gammes de concentrations observées dans la chair des poissons du bassin Rhône-Méditerranée sont comparables à celles rapportées dans la littérature (cf. par exemple [59 , 60-61], les maxima

rapportés dans le bassin Rhône-Méditerranée, notamment pour le PFOS, étant cependant dans l'ensemble inférieurs à ceux d'autres régions³⁵.

Facteurs expliquant la contamination des poissons

Certains auteurs considèrent que pour le PFOS, l'accumulation est liée au niveau trophique, les espèces situées aux niveaux trophiques les plus élevés étant les plus chargées [62]. Dans le jeu de données du bassin, les différences intersites (dus aux sources) semblent plus fortes qu'entre les espèces. De plus le niveau trophique d'une même espèce peut varier d'un site à l'autre. Il paraît donc difficile d'explorer cette piste avec ce jeu de données, pour le PFOS et a fortiori pour les autres PFC. Des études plus locales, incluant des paramètres descriptifs des réseaux trophiques ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{15}\text{N}$) seraient mieux à même d'identifier les voies de contamination et d'élucider les différences interspécifiques. Le goujon, qui semble capable d'accumuler globalement plus fortement les PFC que les autres espèces, notamment les PFC à chaînes longues, nous semble une espèce à étudier en priorité.

Éléments de réflexion sur la qualité des milieux

Peu d'informations sont actuellement disponibles sur la place publique pour interpréter les analyses de PFC en termes de qualité des milieux. Une tentative de déterminer une concentration probablement sans effet (PNEC) a été publiée en 2011 [63], en faisant largement appel à des modèles théoriques pour compenser le manque de données écotoxicologiques. La PNEC obtenue permettrait tout au plus d'interpréter des résultats d'analyse de PFC dans l'eau, mais pas dans la chair des poissons.

A côté d'impacts directs sur les écosystèmes, qui restent à évaluer, on peut s'interroger sur les effets indirects, y compris sur l'homme. En effet, les poissons constituent une source importante de PFC pour les consommateurs, notamment dans les zones côtières soumises à des rejets [64]. Une dose de référence (Rfd) de $0.025 \mu\text{g.g}^{-1}.\text{jour}^{-1}$ a été établie pour le PFOS, sur la base d'une publication de Thayer (2002) citée par [61], ce qui conduit à une dose journalière admissible (DJA) de $2.4 \pm 2.9 \text{ ng.kg}^{-1}$ de poids corporel par jour, sur la base d'adultes de 60 kg, et d'une consommation « asiatique » de 60 kg de poissons par an. Zhao et al. [61] concluent que pour les citoyens chinois il n'y a pas vraiment de risque.

L'EFSA a publié récemment un avis sur les sels de perfluoro-octane (PFOS et PFOA), aboutissant à une DJA plus contraignante que celle établie par Zhao et al., puisqu'elle est égale à $1.5 \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{jr}^{-1}$ [65]. L'EFSA reconnaît qu'il y a un certain nombre d'incertitudes quant aux voies d'exposition de l'homme aux PFC, ainsi qu'à leur importance relative. Celle des poissons notamment ne serait pas suffisamment bien cernée. Néanmoins, ils considèrent que le risque pour la population européenne est faible, puisque l'exposition par voie alimentaire est estimée à $0.6 \mu\text{g.kg}^{-1}.\text{jr}^{-1}$. Ainsi seuls les individus les plus exposés pourraient dépasser la DJA.

La NQE en cours d'élaboration au titre de la directive 2000/60 concerne le PFOS, et pas les composés à chaîne plus longue trouvés dans les sites les plus contaminés du bassin Rhône-Méditerranée. Ces composés à chaîne longue sont soupçonnés de produire des composés à chaîne plus courte, notamment par biotransformation [59].

³⁵ Revue datée de 2009 dans 42. Babut, M., et al., *Transferts de contaminants sédiment au biote et construction de modèles dans une perspective de gestion*, ONEMA, Editor. 2010. p. 47.

8 SYNTHÈSE ET CONCLUSIONS

8.1 PCB et dioxines (TEQ)

L'étude de la distribution des concentrations de dioxines et composés apparentés, basée sur les équivalents toxique (TEQ totale) a montré que les anguilles, silures, barbeaux, brèmes et carpes ont des distributions de concentrations très variables et sont globalement plus contaminées que les tanches, gardons, chevaines (bien que ces derniers soient assez variables). Les brochets et sandres sont les espèces les moins contaminées.

Les sandres, perches et brochets de la base de données sont principalement des individus jeunes, mais qui peuvent cependant être considérés comme représentatifs de la population effectivement présente dans l'environnement.

L'espèce ainsi que le poids et la matière grasse étudiés toutes espèces confondues sont des facteurs très bien corrélés à la TEQ totale des poissons. Poids et matière grasse sont le plus souvent corrélés à la TEQ totale lorsqu'on considère les espèces individuellement, à l'exception du sandre, l'anguille, le barbeau et le brochet.

Les distributions probables des facteurs d'accumulation sédiment-biote (BSR = facteurs bruts, BSAF = facteurs normalisés, selon le taux de matière grasse et le carbone organique total) ont été déterminés pour le congénère PCB indicateur #153 par bootstrapping, à l'échelle du bassin Rhône-Méditerranée, pour 10 espèces. La comparaison avec les BSAF publiés dans la littérature scientifique est délicate, en raison de différences méthodologiques, cependant les valeurs médianes dans le bassin Rhône-Méditerranée sont assez comparables aux moyennes publiées. Il n'aurait guère été possible de procéder différemment en raison de la nature des données sédiment et poisson. Les BSAF les plus élevés sont obtenus pour le barbeau et l'anguille, les plus faibles pour la carpe et le chevaine. Par rapport à la question des aptitudes des espèces à la bioaccumulation des PCB, ceci tendrait à distinguer des espèces faiblement accumulatrices (chevaine et carpe, cette dernière à confirmer), des espèces moyennement accumulatrices (brème, gardon, sandre, silure, tanche et truite) et des espèces plus fortement accumulatrices (anguille et barbeau). Les résultats obtenus pour la carpe sont inattendus, mais pourraient s'expliquer par une répartition interne des PCB différente des autres espèces ou par le comportement potamodrome des carpes adultes qui leur permettrait de réduire leur exposition.

Les concentrations de PCB indicateurs dans les sédiments des sites où les poissons dépassent la norme alimentaire sont plus élevées que dans les sites où les poissons ne dépassent pas (ou peu souvent) cette limite. Il en va de même des BSAF, plus élevés dans le premier groupe. Il n'y a cependant pas de relation directe entre concentration en PCB des sédiments et BSAF, ce qui s'expliquerait en partie par des variations de biodisponibilité des PCB.

Une valeur seuil de ΣPCBi dans le sédiment égale à $27 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ps ($15.6 - 39.3$), correspondant au seuil réglementaire de 8 pg TEQ.g^{-1} pf dans la chair des poissons a été déterminée sur la base de la distribution des BSAF du barbeau. L'efficacité de ce seuil reste limitée, en d'autres termes seulement 60% des poissons sont correctement classés sur la base des concentrations en sédiments aux sites de pêche et de ce seuil. Cependant la représentativité des mesures de PCB dans les sédiments paraît discutable, au moins sur une partie des sites.

8.2 Mercure et composés d'intérêt émergent

Les espèces les plus contaminées par le mercure sont le barbeau et la tanche, et dans une moindre mesure les anguilles, les sandres, silures brochets et perches. La plupart des échantillons se situent entre la norme de qualité environnementale (NQE) pour le biote établie dans le cadre de la DCE [3] et la norme alimentaire [41]. Les facteurs espèce et poids toutes espèces confondues sont corrélés à la concentration en mercure. Cependant, lorsque l'on considère les espèces individuellement le poids n'est corrélé à la teneur en mercure que chez les barbeaux, brochets, carpes et perches, et la matière grasse que chez les brèmes, carpes, sandre et silures.

Des métaux ainsi que l'arsenic ont été analysés dans une partie des échantillons ainsi que l'hexachlorobutadiène et l'hexachlorobenzène, substances prioritaires au titre de la directive 2000/60 pour l'eau et pour lesquelles il existe des NQE biote, des polybromo-diphényl-éthers (PBDE) et des composés perfluorés (PFC). L'arsenic, le cuivre et le zinc, l'hexachlorobenzène, tous

les PBDE sauf le congénère #205, et le sulfonate de perfluoro-octane (PFOS), sont presque systématiquement quantifiés, tandis que le cadmium et la plupart des PFC ne sont quantifiés que dans une faible proportion des échantillons. L'hexachlorobutadiène n'est que très rarement quantifié.

Pour les PBDE et les PFC, des données sont disponibles pour 93 sites et 27 espèces (823 lots, dont 442 lots composés d'un individu). Les effectifs les plus importants concernent le chevaïne, le barbeau fluviatile, la truite de rivière, le gardon, le goujon, et la perche, et l'anguille dans une moindre mesure.

Parmi les 9 congénères de PBDE analysés, le #47 apparaît dominant (variabilité, troisième quartile), suivi par le congénère #209. Les profils de contamination diffèrent entre espèces : ceux de l'anguille et du chevaïne sont marqués par les congénères #47, #100 et #209, ceux du barbeau et du hotu essentiellement par les congénères #47 et #209. Le gardon et le goujon ont des profils voisins, dominés par le congénère #47. La truite de rivière présente un profil à part, avec les congénères #47, #99, #100 et #209. Ces différences interspécifiques pourraient s'expliquer en termes de sources (notamment transport atmosphérique) et de métabolisation hépatique.

Les PFC les plus fréquemment quantifiés sont les PFOS, PFOSA, PFNA, PFDA et PFUnA. Seul le PFOS l'est suffisamment souvent pour qu'il soit possible de déterminer sa distribution à l'échelle du bassin Rhône-Méditerranée (médiane 5 ng.g⁻¹ pf, troisième quartile 12 ng.g⁻¹ pf, 90^{ème} centile 23 ng.g⁻¹ pf, maximum 264 ng.g⁻¹ pf). Pour les autres cela ne serait faisable qu'à l'échelle des tronçons où ils ont été détectés, si suffisamment d'échantillons sont disponibles. Lorsque l'on considère la somme des 17 PFC analysés, les espèces les plus accumulatrices sont le goujon, le gardon, et dans une moindre mesure l'anguille et le barbeau. Les différences interspécifiques paraissent moins marquées si l'on considère le PFOS seul. Indépendamment du PFOS, présent dans 75% des échantillons et détecté dans pratiquement toutes les stations, 1 à 7 PFC différents sont présents par station. Tandis que la présence d'un petit nombre de substances, en particulier le PFOS, renvoie plutôt à des sources diffuses, la présence de plusieurs composés ou des concentrations élevées suggèrent des sources ponctuelles, liées à la production ou l'utilisation de PFC. 5 sites ou secteurs (Le Tillet, la Turdine et l'Azergues aval, le Garon et le Rhône à l'aval de l'agglomération lyonnaise, le canal de Morge et la Fure, et le Gelon) ressortent plus particulièrement, avec des profils contrastés.

Des NQE sont en préparation pour les PBDE (Penta- et Octa-BDE), ainsi que pour le PFOS. Il serait donc intéressant de confronter ces NQE aux données recueillies dans le bassin Rhône-Méditerranée.

8.3 Perspectives – surveillance à long terme

Le chevaïne ressort comme en quelque sorte le « poisson médian » de la base de données. Que l'on regarde sa distribution en poids, matière grasse, concentration en PCB ou en mercure, la médiane de chaque variable pour le chevaïne est proche ou identique de la médiane de la même variable pour l'ensemble de la base. Cette observation, ainsi que la répartition géographique étendue de cette espèce, militeraient pour recommander le chevaïne comme une espèce sentinelle, assurant une bonne comparabilité entre sites. Toutefois, cette espèce n'accumule pas beaucoup les PCB ni le mercure ; du fait de sa position médiane une partie notable des échantillons d'autres espèces seront plus contaminés. On ne pourrait donc pas classer un site comme non contaminé uniquement sur la base des observations du chevaïne.

Le barbeau, moins répandu, représente une espèce qui au contraire accumule aussi bien le mercure que les PCB ou les PBDE, et relativement fortement les PFC. Il paraît donc judicieux de le rechercher et l'analyser autant que possible. L'utilisation de cette espèce paraît notamment indispensable pour étudier les tendances à long terme, notamment dans le cas des PCB, et statuer sur le retour à une situation acceptable au regard des normes.

Dans cette même perspective de surveillance du biote vis à vis de polluants prioritaires ou persistants, il paraît indispensable de réduire le nombre d'espèces analysées. Les espèces les plus courantes dans la base de données du bassin Rhône-Méditerranée sont l'anguille, le barbeau fluviatile, le chevaïne, le gardon, le hotu, et la truite de rivière. Ces espèces sont aussi celles qui accumulent le plus, avec des différences qu'il importe de mieux comprendre, l'ensemble des contaminants étudiés dans le bassin (PCB, PBDE, PFC, mercure en particulier). Le cas du goujon, qui est l'espèce accumulant le plus les PFC, mais qui n'a jusqu'à présent été analysé qu'en lots composites, mérite encore réflexion. L'analyse de lots composés d'un seul individu nous paraît quoi qu'il en soit plus appropriée d'un point de vue environnemental, puisqu'elle seule permet

d'étudier les facteurs écologiques et physiologiques influençant l'accumulation des contaminants et de déterminer des tendances à long terme de manière fiable [66].

Les espèces piscivores (sandre et brochet) sont présentes partout dans le bassin, ont aussi une position écologique particulièrement intéressante, notamment pour le mercure. Cependant les effectifs sont assez limités, et très peu d'individus adultes ont pu être examinés. Leur utilisation en surveillance environnementale paraît donc plus difficile.

Ces réflexions sont nécessairement incomplètes, puisque les modalités de sélection des données pour les approches statistiques ont conduit à écarter des espèces abondantes, et parfois prisées par certains pêcheurs, comme les ablettes. De même les espèces présentes en plan d'eau sont souvent différentes de celles des cours d'eau (par ex. corégone), mais elles n'ont pu être prises en considération ici, faute d'effectifs suffisants. Les quelques éléments rassemblées dans ce paragraphe ne sauraient donc représenter une conclusion définitive, d'autant moins que ce n'était pas l'objet principal de notre étude.

Annexe 1 Synthèse des données sédiments (µg.kg-1 ps)

Code site	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
06005500	67	70	38		ND	ND	ND	ND	
06006550	ND	123	ND		ND	ND	ND	ND	
06006990	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	
06014970									84
06018200	ND	ND	27		ND	ND	ND	ND	
06018500	ND	ND	27		ND	ND	ND	ND	ND
06024000	ND	ND	198		ND	ND	ND	ND	
06026000	72	301	372		ND	170	ND		
06027000	66	211	97		ND	ND	ND	122	
06027700	26	ND	11		ND	510	ND	ND	
06029000	20	124	22		ND	ND	ND	ND	
06031200	82	ND	436		ND	ND	74	ND	
06033000		ND	ND		ND	ND	ND	ND	ND
06037300	ND	ND	13		ND	ND	ND	ND	
06037400	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	
06039500	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	ND
06041000	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	
06042000		ND			220	ND	62	117	
06045000	ND	ND	ND		ND	ND	ND	112	
06045800	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	
06046000	126	106	118	469	90	20	ND	213	
06049600	ND	ND			ND	ND	ND		
06051550		ND		ND		ND		ND	ND
06057200	5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	557	
06057700	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
06059500	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	ND
06063900	11	ND	27	27	ND	ND	ND	ND	ND
06066000	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	
06069050		ND				ND		ND	ND
06070100	ND	ND	13		450	ND	ND	ND	
06071000		ND			ND	ND		ND	
06072300	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	
06073500	54	ND	20		ND	ND	ND	ND	2646
06079000	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	ND
06080000	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	ND
06085500		ND			ND	ND		ND	
06085720			99	293		ND		ND	
06086100			58	74		ND		ND	ND
06092000	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	

ND : non détecté – tous les congénères sont < LQ

Code site	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
06092500	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND	
06097000	86	103	406	171	102	ND	ND	1744	
06098000	ND	ND	31		ND	ND	ND	ND	
06104000	23	ND	14		ND	ND	ND	ND	
06106030									ND
06112500		ND							
06115090	ND		ND		ND		ND		ND
06117100									ND
06124900	ND		ND		440		ND		
06127900	52		435		ND			ND	
06128050			ND	15	ND	ND	ND	ND	
06134000		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
06137000	ND	ND	ND		ND	156	ND	ND	ND
06137200	23	ND	202	32	ND	ND	ND	ND	
06139815									ND
06147130	6	770	90	78	23	ND	ND		ND
06147160	41		36		ND		ND		
06150500	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
06172100	ND	ND	36		ND	ND	ND	ND	ND
06177000		ND			ND	ND			ND
06179000		ND			ND	190		ND	ND
06180150		ND		ND		ND		ND	
06180500		ND		ND		ND		78	
06180900		ND	ND		ND	10	ND	ND	ND
06192000	11		23		ND			ND	
06196850	19	ND	5	31	ND	ND	ND	33	
06196950	280	287	162	231	ND	ND	90	163	
06196990		ND		ND		ND		ND	
06198100		ND		369		290		ND	112
06204000		ND		ND		ND		ND	
06208900	ND	ND	67	14	ND	ND	ND	ND	ND
06209900	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND		ND
06300046									ND
06405950			ND		ND		ND		ND
06408800									146
06810010									ND

a- corrélation des congénères à ΣPCBis			
	N	R ² ajusté	p
# 101	54	0.73	< 0.0001
# 118	49	0.15	0.003
# 138	88	0.94	< 0.0001
# 153	90	0.95	< 0.0001
# 180	68	0.90	< 0.0001
b- corrélation des congénères au #153			
	N	R ² ajusté	p
# 101	54	0.62	< 0.0001
# 138	83	0.89	< 0.0001
# 180	68	0.95	< 0.0001

Annexe 2 Procédure bootstrap pour le calcul des BSAF ou BSR (annexe de la publication soumise à Journal of Soils & Sediments)

The followed script was developed to realize bootstrapping in the statistical R software (<http://cran.r-project.org/>). In italic are mentioned the comments.

Step 1: Definition of data sets:

Download of data sets: the sediment data set ("sed" table) where each line corresponds to a sample and the columns are the station code (named "station") and the concentrations (in µg/kg dw) measured for each PCB_i congener (named "PCB_x" where x is the number of the congener); the organic carbon data set ("OC" table) where each line corresponds to a sample and columns are the reference of the sample (named "ref") and the total organic carbon measured (named "COT", in %); and finally the fish data set ("esp1" table), where each line corresponds to one individual and the columns are the station code (named "station"), the lipid content (named "MG", in %) and the concentrations (in pg/g ww) measured for each iPCB congener (named "PCB_x" where x is the number of the congener). Each species have a specific fish data set. Here is presented the procedure for the barbel data set. In all data sets, not available data are specified by "NA".

```
sed=read.table("sediments.txt",h=T, na.strings = "NA")
```

```
OC=read.table("OC.txt",h=T, na.strings = "NA")
```

```
esp1=read.table("barbeau.txt",h=T, na.strings = "NA")
```

#Definition of useful variables

```
station=as.factor(esp1$station)          # station names of fish sampling
```

```
nbstation=length(levels(station))        # number of stations where fish  
were sampled
```

```
nbOC=length(levels(as.factor(OC$ref)))    # number of stations where OC is  
available
```

Reduction of the fish data set to the useful columns

```
esp=cbind(esp1$station,esp1$PCB153,esp1$MG)
```

```
esp=as.data.frame(esp)
```

A fourth column (named "ratioPCBfl") is added with the #153 concentration normalized by the lipid content (the % of lipid is divided by 100 to obtain the lipid fraction in g/g)

```
esp[,4]=esp[,2]/(esp[,3]/100)
```

```
names(esp)=c("station","PCB153","MG","ratioPCBfl")
```

#Summary of the sediment data set

#number of stations where sediments were sampled

```
nbstationsed=length(levels(as.factor(sed$station)))
```

table summarizing the number of sediment samples per station

```
nbdatedsed=matrix(0,nbstationsed,2)
```

```
for (j in 1:nbstationsed)
```

```
{
```

```

# the first column is the name of the station
nbdatased[j,1]=levels(as.factor(sed$station))[j]
#the second column is the number of #153 concentrations available for each
station

nbdatased[j,2]=length(sed[sed$station==levels(as.factor(sed$station))[j],]$PCB153
)
}
nbdatased=as.data.frame(nbdatased)
nbdatased[,2]=as.numeric(as.character(nbdatased[,2]))
names(nbdatased)[1]="station"

#Table of sediment contamination data per station
datased=matrix(NA,nbstationsed,max(nbdatased[,2])+1)
datased=as.data.frame(datased)
for (j in 1:nbstationsed)
{
# the first column is the code of the station
datased[j,1]=levels(as.factor(sed$station))[j]
# the following column corresponds to the #153 concentrations inn sediment
measured at each station.
datased[j,2:(nbdatased[j,2]+1)]=sed[sed$station==levels(as.factor(sed$station))[j],]$PCB153
}
names(datased)[1]="station"

#Final table with fish and sediment data
esp[,5:(4+max(nbdatased[,2]))]=NA
names(esp)[5]="sed1"
for (i in 1:dim(esp)[1])
{
for(j in 1:nbstationsed)
{
if (esp[i,1]==datased[j,1])
esp[i,5:dim(esp)[2]]=datased[datased$station==esp[i,1],-1]
}
}

#Checking that each fish station have sediment data
sanssed=na.action(na.exclude(esp[,5]))

```

```

#if not, the lines without sediment data are suppressed
esp=esp[-sanssed[1:length(sanssed)],]

# Final useful variables
station=as.factor(esp$station) #names of the stations with both fish and
sediment data nbstation=length(levels(station)) #number of stations with both fish
and sediment data
maxsed=(4+max(nbdatsed[,2])) # maximal number of sediment samples in
a station
#A last column is added in the fish and sediment data set with the maximal
#153 concentration observed in the sediment
for (i in 1:dim(esp)[1]) esp[i,(1+maxsed)]=max(esp[i,5:maxsed],na.rm=T)
#the lines of the table are ordered according to this maximal #153
concentration observed in the sediment
esp=esp[order(esp[, (1+maxsed)]),]

ordrestation=unique(esp$station)
nbdata=matrix(0,1,nbstation)
for(i in 1:nbstation)
{
nbdata[1,i]=dim(esp[esp$station==(ordrestation[i]),,])[1]
}

#Step 2: Bootstrapping method
#Random draw of "nbiteration" fish normalized contamination values per
station
numerator=function(nbiteration){
fishPCB=matrix(nrow=nbiteration,ncol=nbstation,data=0)
for (f in 1:nbiteration){
for(j in 1:nbstation){
t=runif(1,0,nbdata[1,j])
i=trunc(t)+1
fishPCB[f,j]=(esp[esp$station==ordrestation[j],]$ratioPCBfl)[i]
}
}
return(fishPCB)
}

#OC distribution representation
h=hist(OC$COT,breaks=15)
xhist=c(min(h$breaks),h$breaks)
yhist=c(0,h$density,0)

```

```

xfit=seq(min(OC$COT,na.rm=T),max(OC$COT,na.rm=T),length=1000)
yfit=dnorm(xfit,mean=mean(OC$COT,na.rm=T),sd=sd(OC$COT,na.rm=T))
plot(xhist,yhist,type="s",ylim=c(0,1))
lines(xfit,yfit,col=2)

```

Random draw of nbiteration sediment contamination values per station

```

denominator1=function(nbiteration){
sedimentPCB=matrix(nrow=nbiteration,ncol=nbstation,data=0)
  for (f in 1:nbiteration){
    for(j in 1:nbstation){
      echsed=nbdated[nbdated$station==ordrestation[j],2]
      t=runif(1,0,echsed)
      i=trunc(t)+1
      k=4+i
      sedimentPCB[f,j]=mean(esp[esp$station==ordrestation[j],k])
    }
  }
  return(sedimentPCB)
}

```

Random draw of nbiteration OC values in OC distribution

```

denominator2=function(nbiteration){
valueOC=matrix(nrow=nbiteration,ncol=nbstation,data=0)
  for (f in 1:nbiteration){
    for(j in 1:nbstation){
      t1=runif(1,0,nbOC)
      i1=trunc(t1)+1
      valueOC[f,j]=OC$COT[i1]
    }
  }
  return(valueOC)
}

```

Bootstrap sampling

```

nbiteration=10000    #Number of bootstrap iterations
boostEsp=numerator(nbiteration)
boostSed=denominator1(nbiteration)
boost2OC=denominator2(nbiteration)

```

Step3: BSAF estimation:

fish concentrations are divided by 1.000 in order to get the same units as in the sediment and OC values are divided by 100 in order to have the organic fraction in g/g.

$BSAF = (boostEsp/1000)/(boostSed/(boostOC/100))$

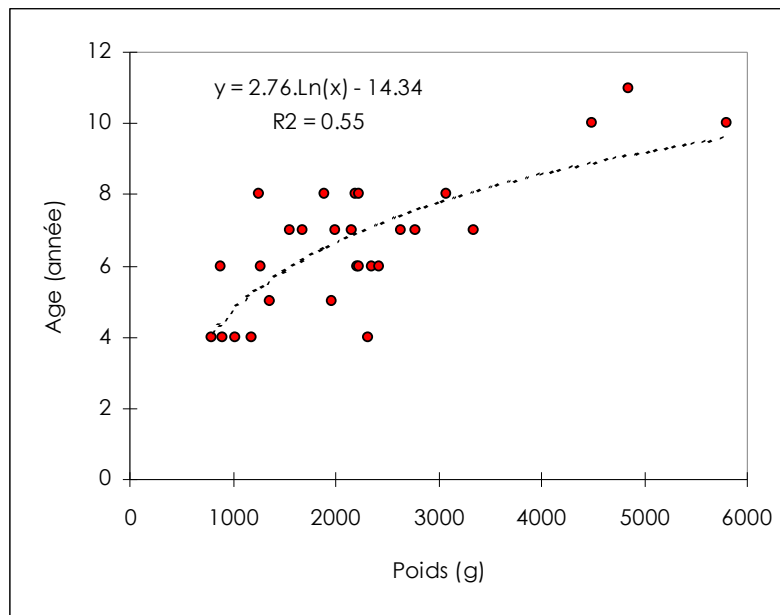
summary(BSAF)

Annexe 3 Relations poids – âge chez la carpe commune

Sites et individus pris en compte pour l'estimation des BSAF et BSR des carpes

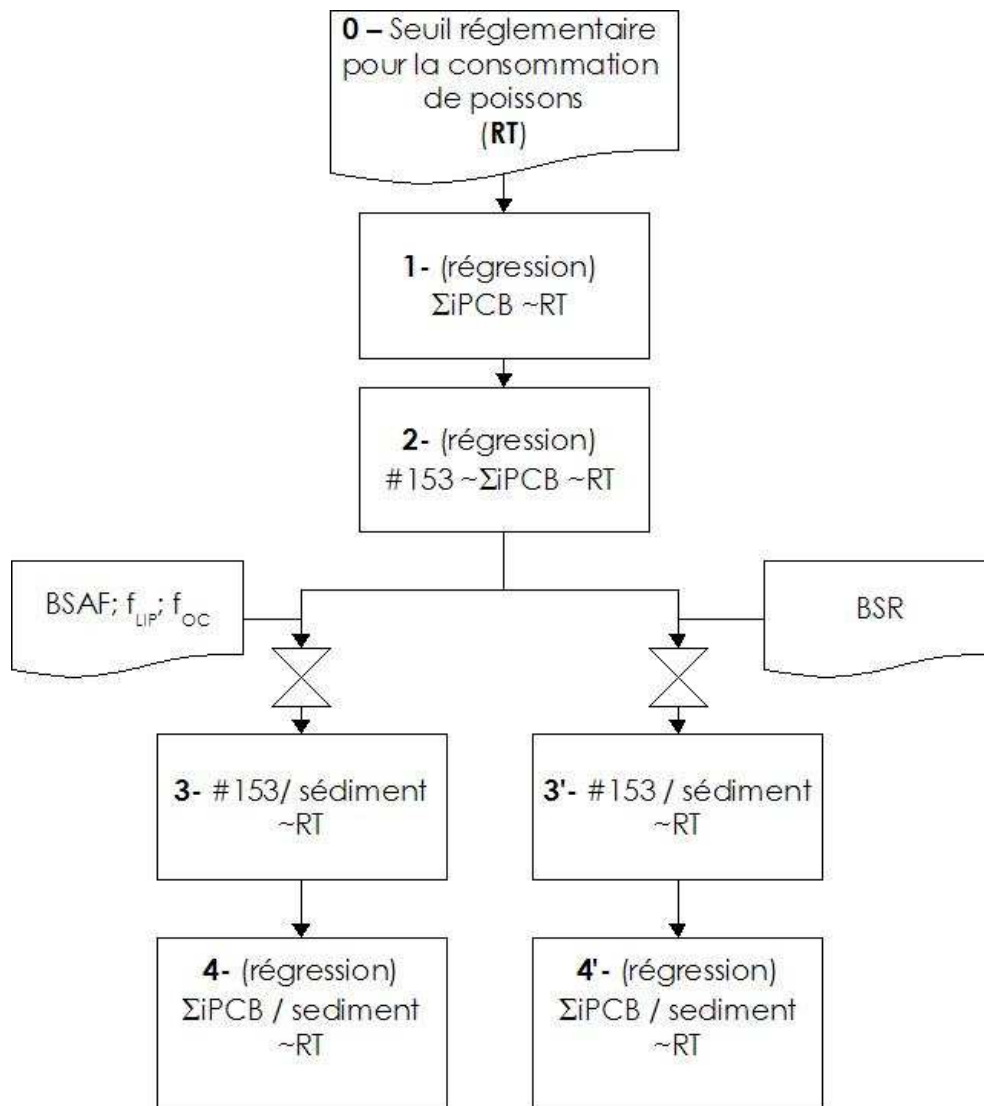
Sites	Référence échantillon	Poids (g)	Taille (mm)	Age (ans)
06005500	1074	3479	640	8
06027000	1043	6480	740	<i>>=10</i>
06027700	1053	2735	530	7
06042000	1119	2388	480	7
06042000	1118	8212	650	<i>>=11</i>
06128050	21710	1970	580	5
06128050	21708	2310	580	4
06128050	21709	2430	560	6
06128050	21707	3080	620	8
06172100	21730	2222	560	8
06172100	21732	2236	560	6
06172100	21731	2362	580	6
06180500	21761	1560	470	7
06180500	21758	1680	510	7
06180500	21762	1900	580	8
06180500	21760	2000	530	7
06180500	21759	2160	580	7
06192000	21776	1190	450	4
06192000	21775	2220	580	6
06192000	21774	2780	590	7
06196950	982	524	338	<i><=2</i>
06196950	983	598	366	<i><=2</i>

En italique, âge estimé à partir de la relation ci-dessous



Relations poids – âge chez les carpes de la base de données Age estimé par scalimétrie

Annexe 4 Procédure de détermination du seuil sédiment



Etape	Variable	Acronyme	Unité	Modèles	Calcul du seuil
0	Seuil réglementaire	RT	pg TEQ.g ⁻¹ pf		
1	ΣPCBi équivalent à RT	ΣPCBi~RT	ng.g ⁻¹ pf	$\log RT = -1.1283 + 0.929 \cdot \log \Sigma PCBi$	$\log \Sigma PCBi = (\log RT + 1.1283) / 0.929$
2	#153 équivalent à ΣPCBi~RT	#153~RT (barbeau) #153~RT (eel)	ng.g ⁻¹ pf	$\Sigma PCBi = 62.09 + 2.45 \cdot \#153$ $SPC Bi = -63.60 + 3.12 \cdot \#153$	$\#153 = (\Sigma PCBi - 62.09) / 2.45$
Procédure basée sur le BSAF					
3	#153 / sédiment équivalent à RT	#153-S~RT	ng.g ⁻¹ ps	$\#153-S \sim RT = (\#153 \sim RT(\text{fish}) / f_{LIP}) / (BSAF / f_{OC})$	3ème quartile BSAF, f_{LIP} ; 1er quartile f_{OC}
4	ΣPCBi / sédiment équivalent à RT	ΣPCBi-S~RT	ng.g ⁻¹ ps	$\Sigma PCBi-S = 23.36 + 2.91 \cdot \#153-S$	
Procédure basée sur le BSR					
3'	#153 / sédiment équivalent to RT	#153-S~RT	ng.g ⁻¹ ps	$\#153-S \sim RT = \#153 \sim RT(\text{fish}) / BSR$	3ème quartile BSR
4'	ΣPCBi / sédiment équivalent à RT	ΣPCBi-S~RT	ng.g ⁻¹ ps	$\Sigma PCBi-S = 23.36 + 2.91 \cdot \#153-S$	

Annexe 5 Estimation de l'incertitude sur le seuil sédiment

Première étape : relation entre Σ PCBis et TEQ – calcul des bornes de l'intervalle de confiance en utilisant la pente (slope) et l'ordonnée à l'origine (*intercept*) du modèle ; SD indique l'écart type

- Borne supérieure = $(\log RT - (\text{intercept} - \text{intercept-SD})) / (\text{slope} - \text{slope-SD})$ (UB1)
- Borne inférieure = $(\log RT - (\text{intercept} + \text{intercept-SD})) / (\text{slope} + \text{slope-SD})$ (LB1)

Les résultats sont en log, convertis en Σ PCBis en ng.g-1 (ps) pour l'étape 2

Deuxième étape : régression Σ PCBis en #153 : la moyenne dans l'équation est remplacée par UB1 ou LB1, et les écart-types (SD) sont ajoutés ou soustraits

- Borne supérieure = $(UB1 - (\text{interceptfish} - \text{interceptfish-SD})) / (\text{slopefish} - \text{slopefish-SD})$ (UB2)
- Borne inférieure = $(LB1 - (\text{interceptfish} + \text{interceptfish-SD})) / (\text{slopefish} + \text{slopefish-SD})$ (LB2)

interceptfish et *slopefish* étant respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression entre Σ PCBis et #153 pour l'espèce choisie.

Troisième étape : calcul de la concentration limite en #153 dans le sédiment : la moyenne dans l'équation est remplacée par UB2 ou LB2

- Borne supérieure = $(UB2 / f_{LIP}) / (BSAF / f_{OC})$ (UB3)
- Borne inférieure = $(LB2 / f_{LIP}) / (BSAF / f_{OC})$ (LB3)

- Quatrième étape : calcul de Σ PCBis à partir de #153 dans le sédiment : la moyenne dans l'équation est remplacée par UB3 ou LB3, et l'écart type (SD) ajouté ou soustrait

- Borne supérieure = $(UB3 - (\text{interceptsed} - \text{interceptsed-SD})) / (\text{slopesed} - \text{slopesed-SD})$ (UB4)
- Borne inférieure = $(LB3 - (\text{interceptsed} + \text{interceptsed-SD})) / (\text{slopesed} + \text{slopesed-SD})$ (LB4)

interceptsed et *slopesed* étant respectivement l'ordonnée à l'origine et la pente de la régression entre #153 et Σ PCBis pour les sédiments

Annexe 6 Affectation des espèces de poissons aux catégories faiblement / fortement accumulatrices

<i>nom vernaculaire (espèce)</i>	<i>groupe</i>
anguille	1
accu fort	2
accu faible	3
truite(s)	4
alose feinte	5
black bass	3
blageon	3
bouvière	2
bogue	5
chabot	3
corégone	3
grémille	2
Lote de rivière	3
Loche franche	5
omble	2
ombre	3
poisson-chat	2
pseudorasbora	3
spirlin	3
toxostome	3
vandoise	3

Annexe 7 Liste des sites qui changeraient de statut en cas de modification du seuil réglementaire applicable au poissons

Région	Département	Région hydrographiques	Code station	Cours d'eau	Commune
Franche-Comté	Haute-Saône	La Saône	06001960	La Combeauté	FOUGEROLLES
Bourgogne	Côte-d'Or	La Saône	06015120	L'Ouche	DIJON
Bourgogne	Côte-d'Or	La Saône	06016000	L'Ouche	CRIMOLOIS
Franche-Comté	Doubs	La Saône	06021500	Le Gland	AUDINCOURT
Franche-Comté	Doubs	La Saône	06024000	La Savoureuse	VIEUX-CHARMONT
Franche-Comté	Doubs	La Saône	06027000	Le Doubs	COLOMBIER-FONTAINE
Franche-Comté	Doubs	La Saône	06027700	Le Doubs	VAIRE-LE-PETIT
Franche-Comté	Jura	La Saône	06031200	Le Doubs	GEVRY
Bourgogne	Saône-et-Loire	La Saône	06037400	La Saône	VERJUX
Bourgogne	Saône-et-Loire	La Saône	06039500	La Saône	OUROUX-SUR-SAONE
Bourgogne	Saône-et-Loire	La Saône	06045800	La Saône	MONTBELLET
Rhône-Alpes	Ain	La Saône	06046000	La Reyssouze	VIRIAT
Rhône-Alpes	Ain	La Saône	06047200	La Reyssouze - Bras du Moulin de Corcelles	PONT-DE-VAUX
Rhône-Alpes	Rhône	La Saône	06054300	L'Azergues	CHATILLON
Rhône-Alpes	Rhône	La Saône	06057200	La Turdine	L'ARBRESLE
Rhône-Alpes	Rhône	La Saône	06057700	L'Azergues	LUCENAY
Rhône-Alpes	Rhône	La Saône	06059500	La Saône	LYON
Rhône-Alpes	Ain	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06069550	Le Rhône	MASSIGNIEU-DE-RIVES
Rhône-Alpes	Haute-Savoie	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06070100	Le Fier	LOVAGNY
Rhône-Alpes	Isère	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06080975	La Bourbre	CESSIEU
Rhône-Alpes	Isère	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06082250	La Bourbre	LA VERPILLIERE
Rhône-Alpes	Rhône	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06093050	Le Rhône	LYON
Rhône-Alpes	Rhône	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06098000	Le Rhône	GIVORS
Rhône-Alpes	Isère	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06100500	Le Rhône	SAINT-ALBAN-DU-RHONE
Rhône-Alpes	Ardèche	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06107910	L'Eyrieux	SAINT-LAURENT-DU-PAPE
Rhône-Alpes	Ardèche	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108200	Dérivation de Beauchastel	BEAUCHASTEL
Rhône-Alpes	Rhône	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108210	Canal de Jonage	JONAGE
Rhône-Alpes	Drôme	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108290	Dérivation de Montélimar	MONTÉLIMAR
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Bouches-du-Rhône	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108330	Le Petit-Rhône	SAINTES-MARIES-DE-LA-MER

Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Bouches-du-Rhône	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108350	Le Rhône	ARLES
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Bouches-du-Rhône	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108360	Le Rhône	ARLES
Rhône-Alpes	Ain	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108400	Le Rhône	BREGNIER-CORDON
Rhône-Alpes	Drôme	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108410	Le Rhône	DONZERE
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Bouches-du-Rhône	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108570	Le Rhône	TARASCON
Languedoc-Roussillon	Gard	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06108590	Le Rhône	VALLABREGUES
Rhône-Alpes	Rhône	La Saône	06108670	La Saône	QUINCIEUX
Rhône-Alpes	Ardèche	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06112500	Le Rhône	VIVIERS
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Vaucluse	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06118000	La Meyne	ORANGE
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Vaucluse	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06124900	La Sorgue de Velleron	BEDARRIDES
Languedoc-Roussillon	Gard	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06131900	Le Petit-Rhône	SAINT-GILLES
Rhône-Alpes	Savoie	L'Isère	06138160	L'Arc (73)	ORELLE
Rhône-Alpes	Savoie	L'Isère	06139975	Le Coisetan	LES MOLLETES
Rhône-Alpes	Isère	L'Isère	06147130	L'Isère	TULLINS
Rhône-Alpes	Isère	L'Isère	06147140	La Fure	TULLINS
Rhône-Alpes	Isère	L'Isère	06147160	Canal de la Morge	POLIENAS
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Vaucluse	La Durance	06166000	La Durance	AVIGNON
Languedoc-Roussillon	Pyrénées-Orientales	Côtiers Méditerranéens	06171070	La Têt	PERPIGNAN
Languedoc-Roussillon	Aude	Côtiers Méditerranéens	06180900	L'Aude	SALLES-D'AUDE
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Bouches-du-Rhône	Côtiers Méditerranéens	06194000	La Luyne	AIX-EN-PROVENCE
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Bouches-du-Rhône	Côtiers Méditerranéens	06196850	La Touloubre	SAINT-CHAMAS
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Bouches-du-Rhône	Côtiers Méditerranéens	06198100	L'Huveaune	MARSEILLE
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Alpes-Maritimes	Côtiers Méditerranéens	06208900	La Mourachonne	PEGOMAS
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Alpes-Maritimes	Côtiers Méditerranéens	06209900	La Siagne	MANDELIEU-LA-NAPOULE
Provence-Alpes-Côte-d'Azur	Alpes-Maritimes	Côtiers Méditerranéens	06209970	La Brague	BIOT
Rhône-Alpes	Ain	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06300005	Le Suran	VILLEREVERSURE
Franche-Comté	Haute-Saône	La Saône	06300210	La Sémouse	SAINT-LOUP-SUR-SEMOUSE
Franche-Comté	Haute-Saône	La Saône	06408010	La Combeauté	FONTAINE-LES-LUXEUIL
Franche-Comté	Haute-Saône	La Saône	06408200	La Combeauté	SAINT-LOUP-SUR-SEMOUSE

Franche-Comté	Haute-Saône	La Saône	06408800	L'Augronne	FOUGEROLLES
Franche-Comté	Doubs	La Saône	06411730	L'Ognon	MONTAGNEY-SERVIGNEY
Franche-Comté	Doubs	La Saône	06455350	L'Allan	ETUPES
Franche-Comté	Doubs	La Saône	06461700	La Lizaine	BETHONCOURT
Franche-Comté	Doubs	La Saône	06461800	La Lizaine	BETHONCOURT
Rhône-Alpes	Ain	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06580186	Le Bras du Lac	MONTREAL-LA-CLUSE
Rhône-Alpes	Drôme	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06580439	La Drôme	LORIOLE-SUR-DRÔME
Rhône-Alpes	Ain	La Saône	06580629	La Reyssouze	MALAFRETAZ
Rhône-Alpes	Ain	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06820600	Le Rhône	BELLEGARDE-SUR-VALSERINE
Rhône-Alpes	Ardèche	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06830025	La Cance	ROIFFIEUX
Rhône-Alpes	Haute-Savoie	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	06830500	Le Fier	VALLIERES
Rhône-Alpes	Isère	L'Isère	06840120	L'Isère	SAINT-HILAIRE-DU-ROSIER
Rhône-Alpes	Isère	L'Isère	06840140	L'Isère	LE VERSOUD
Rhône-Alpes	Savoie	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	V1335003	Lac du Bourget	LE BOURGET-DU-LAC
Rhône-Alpes	Rhône	Le Rhône (Saône-Isère-Durance exclues)	V3005003	Le Grand Large	MEYZIEU

Annexe 8 Effectifs des espèces par entité hydrographique sélectionnés pour l'étude de la contamination des poissons par le mercure

	Anguille d'Europe	Barbeau fluvial	Brème commune	Brochet	Carpe commune	Chevaie	Gardon	Hotu	Perche	Sandre	Silure glane	Tanche	Truite de rivière	Total
Dérivation de Beauchastel	5			3		5			1					14
Dérivation de Montélimar	5			1		4	4		2					16
L Ain		1				1			2			5	7	16
L Ain - Retenue d Allement			5	1	1				3			3		13
L Allan		6		2	2	8								18
L Ardèche	1				5	4			1					11
L Aude	2	5			2	1			1					11
L Azergues		2				1		5	1				1	10
L Eyrieux	4	3		3	1				6			3		20
L Isère		2	1	2		7		2	1	3			16	34
L Ognon		2	2	1		7		13				2		27
La Bourbre		2				8			1			2	1	14
La Chalaronne	1	4						5						10
La Colombine			2	3		2	1					2		10
La Combeauté		5	2	2		14	1	2					3	29
La Durance - Retenue de Serre-Ponçon			6	1					2				1	10
La Lanterne		3		1		2		2	1			1		10
La Lizaine		4		1		2		1				5	1	14
La Loue		2				6					3		5	16
La Mourachonne	5					5								10
La Rôge			2	1		10						1		14
La Saône	2	5	23	2	3	18	5		1	11	8			78
La Sémouse		1	3		1	2	1	5				5	4	22
La Veyre		5				5								10
Lac du Bourget				16					2					18
Le Breuchin		5						5						10
Le Chéran		5				5							3	13
Le Doubs	1	9	5	2		10			1	1		6	3	38
Le Drac - Retenue de Monteynard- Avignonet		3	4	4					2					13
Le Durgeon		1	1	4		8	3	7	1			1	1	27
Le Fier		5				5							2	12
Le Gardon d Alès	1	1			4	5			1					12
Le Rhône	11	11	10	3	5	22	9	7	17	21	13	1		130
Le Petit-Rhône	5	1			1					4				11
Les Usses		5											6	11
Total	43	98	66	53	25	167	24	54	47	40	24	37	54	732

Annexe 9 Références bibliographiques

1. Babut, M. and C. Miège, Contamination des poissons et des sédiments du Rhône par les polychlorobiphényles - Synthèse des données disponibles. 2007, Cemagref: Lyon. p. 39.
2. Babut, M., et al., Transfert de contaminants hydrophobes du sédiment au biote - Construction de modèles dans une perspective de gestion. 2011, Cemagref: Lyon. p. 186.
3. E.C., 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. 2008.
4. AFSSA, 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. 2008, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA): Maisons-alfort. p. 10.
5. C.E., 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 2006, Commission Européenne.
6. C.E., Directive 2006/13/CE de la Commission du 3 février 2006 modifiant les annexes I et II de la directive 2002/32/CE du Parlement européen et du Conseil sur les substances indésirables dans les aliments pour animaux, en ce qui concerne les dioxines et les PCB de type dioxine. 2006, Journal Officiel de l'Union européenne. p. 32/44-32/53.
7. C.E., Règlement CE 199/2006 modifiant le règlement 466/2001 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, en ce qui concerne les dioxines et les PCB de type dioxine. 2006, Journal Officiel de l'Union européenne. p. 32/34-32/38.
8. Babut, M., et al., Correlations between dioxin-like and indicators PCBs: potential consequences for environmental studies involving fish or sediment. *Environmental Pollution*, 2009. **157**: p. 3451-3456.
9. Dufour, A.B., D. Chessel, and J.R. Lobry, Analyse discriminante linéaire, in Fiche TD avec le logiciel R. 2010, Université Claude Bernard Lyon1: Villeurbanne. p. 25.
10. AFSSA, Avis relatif à l'interprétation des résultats d'analyse du plan d'échantillonnage mis en place dans le cadre de la pollution en PCB des poissons du Rhône. 2008, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments: Maisons-Alfort. p. 29.
11. Burkhard, L.P., P.M. Cook, and M.T. Lukasewycz, Comparison of biota-sediment accumulation factors across ecosystems. *Environmental Science and Technology*, 2005. **39**(15): p. 5716-5721.
12. Ankley, G.T., Bioaccumulation of PCBs from sediments by oligochaetes and fishes: comparison of laboratory and field studies. *Canadian Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, 1992. **49**(10): p. 2080-2085.
13. Burkhard, L.P., Estimation of biota sediment accumulation factor (BSAF) from paired observations of chemicals concentrations in biota and sediment, (E.E.R.A.S. Center), Editor. 2006, U.S. Environmental Protection Agency: Cincinnati (OH). p. 29.
14. Helsel, D.R., Non-detects and data analysis - Statistics for censored environmental data. *Statistics in practice*. 2005, Hoboken (NJ): John Wiley & sons. 250.
15. C.E., Directive établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. 2009, Journal officiel de l'Union européenne. p. 201/36 - 201/38.
16. Harrad, S.J. and D.J.T. Smith, Bioaccumulation factors (BAFs) and biota to sediment accumulation factors (BSAFs) for PCBs in pike and eels. *Environmental Science and Pollution Research*, 1997. **4**(4): p. 189.
17. Wong, C.S., P.D. Capel, and L.H. Nowell, National-scale, field-based evaluation of the biota - Sediment accumulation factor model. *Environmental Science and Technology*, 2001. **35**(9): p. 1709-1715.
18. Burkhard, L.P., P.M. Cook, and M.T. Lukasewycz, Biota-Sediment Accumulation Factors for Polychlorinated Biphenyls, Dibenzo-p-dioxins, and Dibenzofurans in Southern Lake Michigan Lake Trout (*Salvelinus namaycush*). *Environmental Science & Technology*, 2004. **38**(20): p. 5297-5305.

19. Bhavsar, S.P., et al., Estimating sediment quality thresholds to prevent restrictions on fish consumption: Application to PCB and dioxins/furans in the Canadian Great Lakes. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2010. **6**(4): p. 641-652.
20. Grandmottet, J.P., Principales exigences des téléostéens dulcicoles vis à vis de l'habitat aquatique, in *Annales Scientifiques de l'Université de Besançon*. 1980: Besançon (France). p. 3-25.
21. Camanzo, J., et al., Organic priority pollutants in nearshore fish from 14 Lake Michigan tributaries and embayments, 1983. *Journal of Great Lakes Research*, 1987. **13**(3).
22. Kuehl, D.W., P.M. Cook, and A.R. Batterman, Bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans from contaminated Wisconsin River sediment to carp. *Chemosphere*, 1987. **16**(4): p. 667-679.
23. Gonzalez Sagrario, M.D.L.A., et al., Polychlorinated biphenyls in different trophic levels from a shallow lake in Argentina. *Chemosphere*, 2002. **48**(10): p. 1113-1122.
24. Niimi, A.J. and B.G. Oliver, Biological half lives of polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in whole fish and muscle of rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 1983. **40**(9): p. 1388-1394.
25. Buckman, A.H., et al., Toxicokinetics of three polychlorinated biphenyl technical mixtures in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2004. **23**(7): p. 1725-1736.
26. Fisk, A.T., et al., Dietary accumulation and depuration of hydrophobic organochlorines: Bioaccumulation parameters and their relationship with the octanol/water partition coefficient. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1998. **17**(5): p. 951-961.
27. Sijm, D.T.H.M., W. Seinen, and A. Opperhuizen, Life-cycle biomagnification study in fish. *Environmental Science and Technology*, 1992. **26**(11): p. 2162.
28. Moermond, C.T.A., J.J.G. Zwolsman, and A.A. Koelmans, Black carbon and ecological factors affect in situ biota to sediment accumulation factors for hydrophobic organic compounds in flood plain lakes. *Environmental Science and Technology*, 2005. **39**(9): p. 3101-3109.
29. Meador, J.P., T.K. Collier, and J.E. Stein, Use of tissue and sediment-based threshold concentrations of polychlorinated biphenyls (PCBs) to protect juvenile salmonids listed under the US Endangered Species Act. *Aquatic Conservation-Marine And Freshwater Ecosystems*, 2002. **12**(5): p. 493-516.
30. Kannan, N., et al., High resolution PCB analysis of kanechlor, phenoclor and sovol mixtures using multidimensional gas chromatography. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1992. **47**(3): p. 201-215.
31. De Boer, J., et al., Non-ortho and mono-ortho substituted chlorobiphenyls and chlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in marine and freshwater fish and shellfish from the Netherlands. *Chemosphere*, 1993. **26**(10): p. 1823.
32. Atuma, S.S., et al., CB153 as indicator for congener specific determination of PCBs in diverse fish species from Swedish waters. *Chemosphere*, 1996. **33**(8): p. 1459-1464.
33. Shine, J.P., C.J. Trapp, and B.A. Coull, Use of receiver operating characteristic curves to evaluate sediment quality guidelines for metals. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003. **22**(7): p. 1642-1648.
34. Apitz, S.E., et al., The assessment of sediment screening risk in Venice Lagoon and other coastal areas using international sediment quality guidelines. *Journal of Soils and Sediments*, 2007. **7**(5): p. 326.
35. Kwok, K.W.H., et al., Deriving site-specific sediment quality guidelines for Hong Kong marine environments using field-based species sensitivity distributions. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008. **27**(1): p. 226-234.
36. EC, Canadian Sediment Quality Guidelines for the protection of aquatic life and Canadian Tissue Residues Guidelines for the protection of wildlife consumers of aquatic biota - Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzo-p-furans (PCDD/Fs) - Technical supporting document - Volume I: guideline derivation. 2001, Environment Canada, Environmental Quality Branch, : Ottawa. p. 190.
37. Fuchsman, P.C., et al., An evaluation of cause-effect relationships between polychlorinated biphenyl concentrations and sediment toxicity to benthic invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2006. **25**(10): p. 2601.

38. Van Den Berg, M., et al., Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental Health Perspectives*, 1998. **106**(12): p. 775.
39. Van den Berg, M., et al., The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences*, 2006. **93**(2): p. 223.
40. AFSSA, 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 2009, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA): Maisons-Alfort. p. 32.
41. E.C., Commission Regulation (EC) N° 466/2001 of 8 March 2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs, E. Commission, Editor. 2001, Official Journal of the european Communities. p. 13.
42. Babut, M., et al., Transferts de contaminants sédiment au biote et construction de modèles dans une perspective de gestion, ONEMA, Editor. 2010. p. 47.
43. Debruyne, A.M.H., L.M. Meloche, and C.J. Lowe, Patterns of bioaccumulation of polybrominated diphenyl ether and polychlorinated biphenyl congeners in marine mussels. *Environmental Science and Technology*, 2009. **43**(10): p. 3700-3704.
44. Shaw, S.D., et al., Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in the northwest Atlantic marine food web. *Science of the Total Environment*, 2009. **407**(10): p. 3323-3329.
45. Roosens, L., et al., Spatial variations in the levels and isomeric patterns of PBDEs and HBCDs in the European eel in Flanders. *Environment International*, 2010. **36**(5): p. 415-423.
46. Zennegg, M., et al., Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout. *Chemosphere*, 2003. **51**(7): p. 545-553.
47. Stapleton, H.M., R.J. Letcher, and J.E. Baker, Debromination of Polybrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (*Cyprinus carpio*). *Environmental Science and Technology*, 2004. **38**(4): p. 1054-1061.
48. Kuo, Y.-M., et al., Bioaccumulation and biotransformation of decabromodiphenyl ether and effects on daily growth in juvenile lake whitefish (*Coregonus clupeaformis*). *Ecotoxicology*, 2010. **19**(4): p. 751-760.
49. Roberts, S.C., et al., Species-Specific Differences and Structure–Activity Relationships in the Debromination of PBDE Congeners in Three Fish Species. *Environmental Science & Technology*, 2011. **45**(5): p. 1999-2005.
50. Schuster, J.K., et al., Has the Burden and Distribution of PCBs and PBDEs Changed in European Background Soils between 1998 and 2008? Implications for Sources and Processes. *Environmental Science & Technology*, 2011: p. null-null.
51. EFSA, Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. 2011, European Food Safety Authority: Parma (I). p. 274.
52. Buck, R.C., et al., Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) in the environment: terminology, classification, and origins. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2011: p. n/a-n/a.
53. Giesy, J.P. and K. Kannan, Global Distribution of Perfluorooctane Sulfonate in Wildlife. *Environmental Science & Technology*, 2001. **35**(7): p. 1339-1342.
54. Prevedouros, K., et al., Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environmental Science and Technology*, 2006. **40**(1): p. 32.
55. Houde, M., et al., Fractionation and Bioaccumulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Isomers in a Lake Ontario Food Web. *Environmental Science & Technology*, 2008. **42**(24): p. 9397-9403.
56. Paul, A.G., K.C. Jones, and A.J. Sweetman, A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate. *Environmental Science & Technology*, 2009. **43**(2): p. 386-392.
57. UE, Directive 2006/122/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2006 portant trentième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (sulfonates de perfluorooctane) (Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE), P.E. Conseil, Editor. 2006. p. 32-34.

58. C.E., DIRECTIVE 2009/90/CE DE LA COMMISSION du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux. 2009, Journal officiel de l'Union européenne. p. 36.
59. Houde, M., et al., Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review. *Environmental Science and Technology*, 2006. **40**(11): p. 3463-3473.
60. Houde, M., et al., Monitoring of Perfluorinated Compounds in Aquatic Biota: An Updated Review. *Environmental Science & Technology*, 2011: p. null-null.
61. Zhao, Y.G., et al., Risk assessment for human consumption of perfluorinated compound-contaminated freshwater and marine fish from Hong Kong and Xiamen. *Chemosphere*.
62. Kannan, K., et al., Perfluorinated compounds in aquatic organisms at various trophic levels in a Great Lakes food chain. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2005. **48**(4): p. 559-566.
63. Qi, P., et al., Aquatic predicted no-effect-concentration derivation for perfluorooctane sulfonic acid. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2011. **30**(4): p. 836-842.
64. Naile, J.E., et al., Perfluorinated compounds in water, sediment, soil and biota from estuarine and coastal areas of Korea. *Environmental Pollution*, 2010. **158**(5): p. 1237-1244.
65. EFSA, Le sulfonate de perfluorooctane (SPFO), l'acide perfluorooctanoïque (APFO) et leurs sels - Avis du groupe scientifique sur les contaminants de la chaîne alimentaire (Opinion of the Scientific Committee/Scientific Panel), E.P.o.C.i.t.F.C. (CONTAM), Editor. 2011, European Food Safety Authority: Parme (I).
66. Bignert, A., et al., The need for adequate biological sampling in ecotoxicological investigations: A retrospective study of twenty years pollution monitoring. *Science of the Total Environment*, 1993. **128**(2-3): p. 121-139.