



HAL
open science

Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants : polychlorobiphényles (PCB), dioxines, furanes, mercure

A. Mathieu, Marc Babut

► To cite this version:

A. Mathieu, Marc Babut. Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants : polychlorobiphényles (PCB), dioxines, furanes, mercure : Etude des relations biote-sédiment pour les PCB. [Rapport de recherche] irstea. 2012, pp.42. hal-02597272

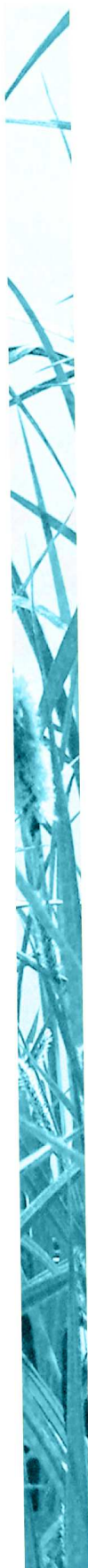
HAL Id: hal-02597272

<https://hal.inrae.fr/hal-02597272>

Submitted on 15 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Contamination des
poissons d'eau douce
par des contaminants
persistants :
polychlorobiphényles
(PCB), dioxines,
furanes, mercure.
Etude des relations
biote-sédiment pour
les PCB.

Rapport final

Contexte de programmation et de réalisation

Plan national d'actions sur les PCB : exploitation des données de contamination des poissons 2008-2010

Les auteurs

Aurélia MATHIEU
Ingénieur
aurelia.mathieu@irstea.fr

Marc BABUT
Chercheur
marc.babut@irstea.fr

Laboratoire d'écotoxicologie, UR Milieux Aquatiques Ecologie Pollution, Irstea, Centre de Lyon

Les correspondants

Onema : Olivier PERCEVAL, DAST, olivier.perceval@onema.fr ; Cendrine SERRE-DARGNAT, DCIE, cendrine.dargnat@onema.fr

Référence du document :

Cemagref : Marc BABUT, UR MAEP, marc.babut@irstea.fr
Référence du document :

Droits d'usage :	public (après validation du rapport final)
Couverture géographique :	France – national
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants
Etude des relations biote-sédiment (PCB).

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION – CONTEXTE ET OBJECTIFS	9
2. MATERIEL ET METHODES.....	10
2.1. SOURCE DES DONNEES	10
2.1.1 <i>Origine des données de contamination des poissons</i>	10
2.1.2 <i>Origine des données de contamination des sédiments superficiels</i>	10
2.2. DESCRIPTION DE LA BASE DE DONNEES « POISSONS » - SELECTION DES DONNEES	10
2.2.1 <i>PCB</i>	10
2.2.2 <i>Carassins du Grand Large (PCB)</i>	11
2.2.3 <i>Mercur</i> e.....	12
2.3. DESCRIPTION DE LA BASE DE DONNEES SEDIMENT – SELECTION DES DONNEES.....	12
2.4. METHODES STATISTIQUES.....	13
2.4.1 <i>Relation entre contamination du biote par les PCB et caractéristiques biométriques des poissons</i>	13
2.4.2 <i>Etude des profils de contamination</i>	13
2.4.3 <i>Relation contamination des sédiments-contamination des poissons</i>	13
2.4.4 <i>Contamination des poissons par le mercure</i>	14
2.4.5 <i>Amélioration possible du protocole d'échantillonnage</i>	14
3. ETUDE DE LA CONTAMINATION DES POISSONS PAR LES PCB, DIOXINES, FURANNES ET MERCURE-REFLEXION SUR LES MODALITE DE SUIVI.....	16
3.1. CONTAMINATION DU BIOTE PAR LES PCB, DIOXINES, FURANNES.	16
3.1.1 <i>Analyse de la TEQ totale</i>	16
3.1.2 <i>Relation entre la TEQ, la taille et le caractère bioaccumulateur</i>	17
3.1.3 <i>Autres relations testées</i>	20
3.2. CONTAMINATION DES POISSONS PAR LE MERCURE.....	21
3.3. AMELIORATIONS POSSIBLES DE L'ECHANTILLONNAGE ET DE LA BANCARISATION DES DONNEES	23
3.3.1 <i>Effet de la taille (effectif) par site</i>	23
3.3.2 <i>Choix des espèces à échantillonner</i>	24
3.3.3 <i>Recueil et bancarisation des données</i>	25
4. ETUDE DES PROFILS DE CONTAMINATION DES POISSONS PAR LES PCB.....	25
4.1. PROFILS INTER-ESPECES.....	25
4.2. PROFILS INTER-SITES	28
5. RELATIONS ENTRE CONTAMINATION DES SEDIMENTS PAR LES PCB ET CONTAMINATION DES POISSONS.....	29
5.1. CAPACITE PREDICTIVE DU SEUIL SEDIMENT DETERMINE DANS LE BASSIN DU RHONE	29
5.2. ETUDE DES BSAF	31
5.3. CALCUL D'UN SEUIL SEDIMENT A PARTIR DES RESULTATS DU PLAN NATIONAL	32
5.4. DISCUSSION : QUEL SEUIL POUR LES PCB DANS LES SEDIMENTS ?	34
6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	38

Index des tableaux

Tableau 1 : Nombre d'individus par espèce et bassin hydrographique après sélection analysés pour PCB, PCDD et PCDF.	11
Tableau 2 - Nombre d'échantillons par espèce et bassin hydrographique après sélection analysés pour le mercure.....	12
Tableau 3 : Pourcentage d'individus par espèce dépassant la TEQ autorisée. Comparaison des données recueillies dans cette étude au niveau national à celles du Rhône (2005-2010).....	17
Tableau 4 – Performance des modèles par espèce.....	19
Tableau 5 : Test du modèle sur la base de données PCB Rhône.....	20
Tableau 6 : Matrice de similarité de Pearson entre contamination et paramètres biométriques pour chaque espèce.....	20
Tableau 7 : Performance du modèle "TEQ totale en fonction du % de matière grasse selon le caractère bioaccumulateur des espèces".....	21
Tableau 8 : Relations entre concentrations de mercure et paramètres biométriques (matrice de similarité de Pearson).....	22
Tableau 9 - Prédiction de dépassement du seuil réglementaire à partir du seuil sédiment « Rhône » : effectifs, pourcentage de prédiction correcte et d'erreurs de type II (faux négatifs) pour les espèces les plus abondantes.....	30
Tableau 10 : Distribution des BSAF par espèce.....	31
Tableau 11 : Comparaison des BSAF obtenus selon la provenance du COT.....	32
Tableau 12 : Capacité prédictive du seuil sédiment recalculé sur la base de données nationale (espèces ayant au moins 10 individus).....	34
Tableau 13 – Synthèse des seuils sédiment (ΣPCB_i en $ng.g^{-1}$ ps) obtenues dans les 3 études Cemagref en 2008-2010.....	36

Index des figures

Figure 1 : Sélection des données exploitables.....	11
Figure 2 : Signification d'une boîte à moustaches. Exemple de données fictives suivant une loi normale.....	15
Figure 3 : Méthodologie pour déterminer le nombre optimal d'individus à échantillonner. Comparaison des distributions des ΣPCB_i , autour du seuil fixé, entre l'échantillon total et les sous-échantillons de tailles inférieures. Exemple ici avec le seuil 1.....	15
Figure 4 : Distribution des TEQ totales par espèce.....	16
Figure 5 : Relation entre la taille et la TEQ totale selon le caractère bioaccumulateur (faible ou fort) des espèces.....	18
Figure 6 : Comparaison des dépassements de seuil entre les TEQ réelles et celles calculées par le modèle ANCOVA.....	19
Figure 7 : Distribution des concentrations de mercure au sein des espèces (et nombre d'individus étudiés par espèce).....	22
Figure 8 : Représentation de Q_{10} , Q_{25} , Q_{50} , Q_{75} et Q_{90} des pourcentages d'individus sur ou au dessus du seuil, en fonction de la taille de sous-échantillonnage. Au seuil fictif de $\Sigma PCB_i = 42960$ pg/g pf.....	23
Figure 9 : Projection selon l'axe F1XF2 des proportions de congénères de PCB retrouvés au sein des différentes espèces.....	26
Figure 10 : Projection des espèces en fonction de leur proportion en PCB – Congénères regroupés selon leur activité structurale.....	27
Figure 11 : Profils inter-stations. Analyse des barbeaux (à gauche) et chevaines (à droite).....	28
Figure 12 : Comparaison de la prédiction de dépassement du seuil réglementaire sur la base du seuil sédiment du bassin Rhône-Méditerranée avec les TEQ observées chez les poissons de la base nationale.....	30
Figure 13 – Procédure de dérivation d'un seuil sédiment à l'aide de la distribution des BSAF.....	33

Ce rapport doit être cité de la façon suivante :

Mathieu A., Babut M. (2012) Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants - Etude des relations biote-sédiment (PCB). Onema – Irstea, Vincennes, 42 p.

Remerciements : Anne-Sophie Allonier-Fernandes (Agence de l'Eau Seine-Normandie), Cédric Halkett & Jean Prygiel (Agence de l'Eau Artois-Picardie), Hélène Giot (Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse), Lyvia Igondjo & Mathilde Merlo (ANSES), Nathalie Tchilian (MEDDE, DEB), Magali Naviner (Ministère de l'Agriculture, DGAL), Claude Putavy & Sébastien Pradelle (DREAL Rhône-Alpes / Délégation de bassin), Olivier Perceval (ONEMA-DAST)

Résumé étendu

Conformément au Plan National d'actions sur les PCB (2008), l'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA) a mis en œuvre un inventaire de la contamination des poissons de 300 sites par les polychlorobiphényles (PCB), polychlorodibenzodioxines (PCDD) et polychlorodibenzofuranes (PCDF). Pour un certain nombre d'échantillons des résultats d'analyse de mercure sont également disponibles. A partir des données recueillies, la présente étude visait à décrire les relations entre la contamination par les PCB ou le mercure et les caractéristiques des poissons, décrire et expliquer les distributions des facteurs d'accumulation des sédiments aux poissons (BSAF), dans la perspective d'optimiser les protocoles de surveillance des milieux aquatiques, et analyser la répartition des profils de contamination par les PCB.

La base de données issue du plan d'actions comprend plusieurs types d'échantillons (poissons analysés individuellement ou échantillons composites rassemblant des individus de taille hétérogène), et ne peut donc être exploitée à des fins statistiques sans une sélection des données. Cette sélection a malheureusement conduit à écarter 55% des échantillons.

Après transformation logarithmique des variables, une analyse de covariance (ANCOVA) entre la charge toxique (TEQ) et la taille en fonction du « caractère bioaccumulateur » de l'espèce a permis de démontrer l'importance de ces deux facteurs. Ce « caractère bioaccumulateur de l'espèce » résume sa propension à bioaccumuler les contaminants hydrophobes comme les PCB et les dioxines, et est représenté par deux catégories (fortement/faiblement accumulateur). La relation entre logTEQ et logTaille est très significative ; le caractère bioaccumulateur a un effet significatif sur logTEQ, et la relation entre logTEQ et logTaille est différente selon le caractère bioaccumulateur. Les équations obtenues prédisent correctement le dépassement ou non du seuil pour 74 % des individus (poissons). Pour les anguilles, carassins, chevaines, gardons, sandres et tanches, les modèles estiment à plus de 75% de réussite le dépassement ou non du seuil de consommation. Le dépassement de seuil des barbeaux, brèmes bordelières, brèmes communes et carpes est en revanche prédit avec un taux d'erreur supérieur à 30 %. L'équation dérivée pour les espèces fortement accumulatrices est inadaptée pour les silures, dont l'effectif dans la base de données était peu représentatif.

La faiblesse des effectifs par espèce pour les analyses de mercure n'a pas réellement permis de traiter ces données, alors que la plupart des lots analysés dépassent la norme de qualité environnementale (NQE) adoptée en 2008 pour le biote, mais pas le seuil sanitaire réglementaire. Il serait néanmoins utile d'élucider l'origine du mercure, dans la mesure où la NQE est presque systématiquement dépassée.

L'optimisation de l'échantillonnage, dans la perspective d'une surveillance de la contamination des poissons qui soit pertinente et exploitable statistiquement, passe par le choix d'un nombre d'espèces plus réduit, et de la recherche d'effectifs par site en rapport avec le taux d'erreur admis. Nous préconisons de concentrer la surveillance sur le barbeau fluviatile (*Barbus barbus*) et le chevaine (*Squalius cephalus*), espèces représentant les deux groupes d'aptitude à l'accumulation des PCB et présents sur la majorité des stations, à compléter par la truite de rivière (*Salmo trutta fario*). Un effectif de 9 individus correspond à une probabilité de 80% de faire moins de 20% d'erreur sur la classification d'un site.

L'étude des profils de contamination par les PCBs souligne des différences d'accumulation nette (résultante de l'exposition-absorption-métabolisme-excrétion) entre espèces. Les espèces dont l'habitat est lié aux sédiments présentent un profil marqué par les congénères lourds et peu métabolisables, tandis que la truite a un profil nettement différencié, en relation probable avec une contamination d'origine atmosphérique. La relation entre profils et sources n'est analysable que sur un petit nombre de stations.

Le seuil de qualité sédiment PCB déterminé dans le bassin Rhône-Méditerranée (basé sur la distribution des facteurs d'accumulation sédiment-biote, BSAF) s'est avéré assez peu performant vis à vis des sites étudiés au niveau national, notamment pour les espèces faiblement accumulatrices. L'application de la même méthode de détermination d'un seuil sédiment aux données du plan national produit une valeur plus élevée (50 ng.g⁻¹ poids sec pour Σ PCBi au lieu de 27 ng.g⁻¹), mais plutôt moins performant. La principale explication de cette faible performance est liée au taux de « faux négatifs », eux-mêmes liés aux sites où les PCB ne sont pas mesurables dans les sédiments alors que les poissons ne sont pas conformes au seuil réglementaire.

Par ailleurs, une autre étude, soutenue par l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse, les Régions

Rhône-Alpes et PACA et la Compagnie Nationale du Rhône (volet recherche du Plan-Rhône), dans le cadre des plans d'actions PCB au niveau national et au niveau du bassin, a produit deux seuils sédiments selon des approches différentes de l'approche BSAF : la première s'appuie sur un modèle statistique original liant taille, source de carbone dans l'alimentation et concentration en PCB dans le sédiment. La seconde utilise un modèle à base physiologique. Les seuils dérivés de ces approches valent respectivement 5.9 ng.g^{-1} ($\sum \text{PCBi}$ ps, correspondant à 90% de poissons conformes au seuil sanitaire) et 2.6 ng.g^{-1} ($\sum \text{PCBi}$ ps, protection de tous les individus, sur la durée de leur vie). Cependant les seuils sédiments issus de cette étude ne sont valides que dans le contexte de cette étude.

Les différents seuils sédiment présentés ci-dessus sont tous entachés d'incertitudes, de différentes natures. Ce constat peut être fait pour n'importe quel seuil de qualité, à usage réglementaire ou non. Simplement l'incertitude associée à ces seuils est rarement évaluée, et généralement ignorée par les utilisateurs. La question sous-jacente au choix des seuils revient cependant à celle de l'incertitude tolérable par rapport à l'utilisation que l'on veut faire des seuils. Dans le bassin du Rhône, depuis 2008 les seuils sédiment sont utilisés pour déterminer les options de gestion des sédiments de dragage. Préalablement aux travaux résumés ci-dessus, un système à deux seuils a été élaboré, sur la base de la bibliographie disponible à l'époque et à dire d'expert :

- Pour des concentrations $\sum \text{PCBi} < 10 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps), le dragage ou la remise en suspension au fil de l'eau peuvent être effectués sans contrainte
- Lorsque $\sum \text{PCBi} \geq 60 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps), la remise en suspension est prohibée, et les résidus de dragage doivent être gérés hors du cours d'eau
- Entre 10 et 60 ng.g^{-1} (ps) de $\sum \text{PCBi}$, le choix dépend du niveau de concentration de la zone où se déposeraient les sédiments remis au fil de l'eau (ou clapés dans le cours d'eau après dragage).

Cette approche à deux seuils permet notamment de réduire l'impact des erreurs de type II et I. La valeur du deuxième seuil (60 ng.g^{-1}) avait été retenue sur la base de la toxicité des PCB pour les invertébrés ajustée à la baisse, à dire d'expert, pour tenir compte de la bioamplification, faite à l'époque de bases solides pour prendre en compte le risque lié au transfert trophique. La valeur du seuil inférieur correspondait au « bruit de fond » estimé.

Puisque les seuils dérivés de l'approche BSAF sont inférieurs à ceux obtenus à partir de la toxicité pour le benthos, on peut faire l'hypothèse que les seuils « BSAF » seraient aussi protecteurs vis à vis du benthos. A noter cependant que le seuil « BSAF » reflète une préoccupation sanitaire (translation d'une limite réglementaire dans la chair de poisson visant à protéger l'homme), et qu'il reste donc à évaluer dans quelle mesure il protégerait aussi les prédateurs des poissons (mammifères aquatiques ou oiseaux piscivores).

Compte tenu des incertitudes associées à chaque seuil, il est possible pour cette utilisation des seuils sédiments de formuler les propositions suivantes :

- a. Remplacer le seuil de 60 ng.g^{-1} par un seuil basé sur l'approche BSAF, par exemple le seuil de 27 ng.g^{-1} ;
- b. Maintenir le seuil de 10 ng.g^{-1} en l'état
- c. Réserver le modèle à base physiologique à des études détaillées, par exemple pour fixer un objectif de restauration.

Dans la mesure où les concentrations intermédiaires entre les deux seuils ne déclenchent pas automatiquement d'interdiction mais amènent à affiner les options de gestion et leur mise en œuvre, l'impact du taux d'erreur de type II serait minimisé. Le choix entre 27 et 50 ng.g^{-1} est à faire par les autorités ad hoc, pour ce qui nous concerne nous avons pointé les caractéristiques de chacun d'entre eux en l'état actuel des connaissances.

Le seuil à 10 ng.g^{-1} est de fait proche du seuil de 5.9 ng.g^{-1} obtenu par le modèle statistique et protégeant 90% des barbeaux, brèmes communes et chevaines des sites étudiés sur le Rhône.

Mots clés : PCB – mercure – France - poissons d'eau douce – sédiment – BSAF – profil de contamination – échantillonnage - statistiques

Executive summary

In the context of the national action plan on PCBs adopted in 2008, Onema (French National Agency for Water and Aquatic Environments) led a nationwide study of fish contamination by polychlorobiphenyls (PCBs), polychlorodibenzodioxins (PCDDs) and polychlorodibenzofurans (PCDFs). Some results of mercury analysis are also available for some of the fish sampled for PCBs. Based on the results, the current study aimed to describe the relationships between PCB or mercury contamination and fish characteristics (species, size, lipid content etc.), determine the distribution of biota to sediment accumulation factors (BSAFs), so as to optimize the fish contamination monitoring protocols. A study of PCB profiles was also scheduled.

The database resulting from the Onema survey includes different sort of samples, namely composite samples including fishes from various sizes and individual fishes. This database cannot accordingly be used as such for statistical purposes. A selection process was thus designed first, which led to rule out 55% of the samples.

An analysis of covariance (ANCOVA) was performed on log-transformed toxic equivalent quantities (TEQ) and fish size, with the propensity to accumulate as a supplementary qualitative variable, with two conditions (high/low). It showed that both factors influence the fish TEQ load. The relationship between logTEQ and logSize is highly significant; this relationship is also different according to the propensity to accumulate PCBs. The resulting equations allow to correctly predict the exceedance or non exceedance of the regulatory consumption threshold for 74% of individual fishes in the whole dataset. When calculated by species, this ratio ranges from more than 75% for eel, crucian carp, chub, roach, pike-perch and tench. For the barbel, the common and silver breams, and common carp, the prediction error rate exceeds 30%. For giant catfish, the equation appears clearly inappropriate, probably because the number of specimens of this species in the dataset was too low.

The limited number of specimens by species was also limiting for the mercury contamination data. Most fishes exceed the biota-EQS (environmental quality standard for biota, set in the context of the Water Framework Directive, WFD), while they stand below the threshold for food consumption. It would be worth identifying the sources of this contaminant to freshwater fish.

The selection of a limited number of species is an essential feature of future fish contamination monitoring (in the context of WFD implementation or for other purposes), as it would help to get relevant and statistically workable data. Another important feature is the number of specimens of the selected species that should be captured at each site. We recommend to focus on barbel (*Barbus barbus*) and chub (*Squalius cephalus*): according to hydrophobic chemicals (e.g. PCB) contamination, they represent different propensities to accumulate, and are present at most sites. A third recommended species is the river trout (*Salmo trutta fario*). If 9 individual samples of the same species were obtained at any site, the probability to make less than 20% of error when classifying the site would be $\geq 80\%$.

The study of fish PCB contamination profiles shows clear interspecies differences in the net accumulation, i.e. the combination of exposure, uptake, metabolism and excretion. Species having an habitat related to sediment display profiles characterised by higher proportions of more chlorinated congeners, which are also less prone to biotransformation. Conversely the river trout displays a different profile, which can be partially explained by atmospheric transport of PCBs. Intraspecies profile differences can therefore be attributed to variations in exposure (sources), but this analysis was limited to a reduced number of sites.

The PCB sediment quality guideline (SQG) previously developed for the Rhône-Méditerranée basin, which is based on the distribution of biota-sediment accumulation factor (BSAF) appeared to have a rather low efficiency when applied to fish from the national database, in particular the species assigned to the low accumulation propensity category. Furthermore, when using the same BSAF-based approach on the national database, a slightly different SQG ($50 \text{ ng.g}^{-1} \text{ dw}$, ΣPCBi instead of 27 ng.g^{-1}) was obtained. This alternative SQG does not perform better. An explanation for the poor SQG efficiency relates to the number of "false negatives", which are observed at sites where sediment contamination results are low or non measurable while fish contamination exceeds the sanitary regulatory threshold.

Two other SQGs have been developed in the meantime, in the context of a study funded by the "Plan Rhône", also part of the PCB actions plan set in 2008. The approaches followed were quite different from the BSAF-based approach. The first approach involves an original statistical model linking fish contamination to

that of sediment, fish size and its source of carbon. The second approach is based on physiology-based bioaccumulation model. The derived SQGs are 5.9 (ΣPCBi dw, 90% of compliant fish individuals) and 2.6 ng.g^{-1} , (ΣPCBi dw, all individuals compliant for their whole life) respectively. Nonetheless, both SQGs are currently only valid for the area where they were determined, and should not be extrapolated to other areas without precaution.

All the abovementioned SQGs are also somewhat uncertain, which is a rather trivial remark, applicable to any quality threshold, whatever its use. The uncertainty associated to each SQG has been rarely assessed, and is usually ignored from end-users. Nevertheless, the issue of SQG value selection, among several possible ones, amounts to minimizing the associated uncertainty according to the targeted management goal. In the case of the Rhone basin, SQGs have been used since 2008 so as to determine dredged materials management options. Two different thresholds are set, based on the literature available in 2008 and expert judgement:

- For $\Sigma\text{PCBi} < 10 \text{ ng.g}^{-1}$ (dw), dredging / flushing in the current are allowed without restriction;
- For $\Sigma\text{PCBi} \geq 60 \text{ ng.g}^{-1}$ (dw), flushing is prohibited, and dredged materials have to be managed outside the river;
- Between 10 and 60 ng.g^{-1} (ΣPCBi , dw) the management option will depend of the PCB concentration at the expected receiving site.

Such an approach based on two thresholds allows to reduce both type II and I error rates impacts. The "high" SQG (60 ng.g^{-1}) was based on the toxicity of PCBs to benthic invertebrates, modified by expert judgement in order to account for biomagnification. Expert judgement was involved because there was no sound basis for assessing the trophic transfer, from sediment to invertebrates and to fish. The "low" SQG (10 ng.g^{-1}) corresponds to the "anthropic background value".

As the BSAF-based SQGs are lower than the toxicity-based ones, the assumption that the BSAF-based SQGs would also be protective for benthic invertebrates seems acceptable. It should be noted however that the BSAF-based SQG reflects first sanitary concern: the current fish contamination regulatory threshold targets the decrease of human beings exposure to dioxins and related chemicals; the extent of protection afforded by the SQG for other predators, i.e. piscivorous fish, birds and mammals, has not been assessed yet.

Having in mind the uncertainties associated to each SQG, we can suggest the following orientations:

- a. Replace the 60 ng.g^{-1} threshold by a BSAF-based threshold, for instance the 27 ng.g^{-1} one;
- b. Keep the 10 ng.g^{-1} threshold as such
- c. Apply the physiology-based model in detailed site-specific assessments, and use it to derive restoration targets.

As sediment contamination between these two thresholds does not automatically trigger restrictive management decisions, but leads to a refined assessment of management options and their implementation, type II (false negatives) error rate impact would be minimized. The choice between 27 and 50 ng.g^{-1} has to be done by the concerned authorities; our role was to point out respective features of these two values, according to the current state of the art and available data.

The 10 ng.g^{-1} threshold is indeed close to the 5.9 ng.g^{-1} derived from the statistical model, which allows 90% of barbel, common bream and chub from the studied sites to be compliant with the current regulatory threshold.

Keywords: PCB – Hg – France – freshwater fish – sediment – BSAF – contamination pattern – sampling strategy – statistics

1. Introduction - contexte et objectifs

Le Plan National d'actions sur les PCB, adopté en 2008, prévoyait notamment de procéder à un inventaire de la contamination des poissons d'eau douce par ces substances. L'Office National de l'Eau et des Milieux Aquatiques (ONEMA) a été chargé de mettre en œuvre cette décision, avec l'appui de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA*) pour la conception du protocole d'échantillonnage et d'analyse. 300 sites ont fait l'objet de pêches et d'analyses en 3 ans, et ces résultats ont été versés dans une base de données gérée par l'ONEMA et accessible via un portail internet[†]. Les données accessibles au public via ce portail ont été préalablement interprétées par l'ANSES* ; notre étude porte sur l'ensemble de la base de données, et incluait donc des données non encore rendues publiques à l'époque. A côté de cet inventaire, des investigations complémentaires ont été réalisées à différents endroits et leurs résultats ajoutés à la base de données. Pour un certain nombre d'échantillons des résultats d'analyse de mercure sont également disponibles.

Par ailleurs, les PCB (congénères indicateurs) sont analysés régulièrement depuis de nombreuses années dans les sédiments de surface dans le cadre des réseaux de surveillance de l'environnement. Ces données ont d'ailleurs servi à organiser l'inventaire de la contamination des poissons.

Ces deux sources d'information peuvent aider à comprendre les facteurs déterminant les niveaux de contamination observés dans la chair des poissons : caractéristiques de l'espèce (position dans le cours d'eau, mode d'alimentation, taux de lipides ...), zones (bassins versants, tronçons), relation avec la contamination des sédiments au moins pour le cas des PCB. *In fine* cette compréhension sera utile à la surveillance de la contamination, par les PCB et d'autres contaminants, des écosystèmes d'eau douce français, et le cas échéant à l'élaboration de mesures de gestion visant à diminuer cette contamination.

Cette étude a donc pour ambition

1. de documenter les relations entre contamination par les PCB ou le mercure et les caractéristiques des poissons (espèces, variables biométriques ...)
2. de décrire et expliquer les distributions des facteurs d'accumulation des sédiments aux poissons (BSAF), dans la perspective d'optimiser les protocoles de surveillance des milieux aquatiques. Les BSAF pourront être utilisés pour dériver un seuil de qualité des sédiments correspondant à la limite réglementaire de consommation des poissons (C.E. 2006), en poursuivant ce qui a été initialement développé dans le bassin du Rhône (Babut, Roy et al. 2011)
3. d'analyser la répartition des profils de contamination par les PCB.

L'ANSES a été par ailleurs saisie de son côté pour évaluer le dispositif mis en place entre 2008 et 2010 et proposer des ajustements méthodologiques. Le calendrier de cette étude, et pour partie ses objectifs, différaient de celle-ci. C'est la raison pour laquelle un comité de suivi a été mis en place[‡], de façon à coordonner les efforts. De son côté l'ANSES s'est également dotée d'un comité spécifique pour la supervision de l'étude qu'elle mène.

* Devenue Agence Nationale de sécurité sanitaire Alimentation Environnement Travail (ANSES) en 2010

† <http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats.html>

‡ Cf. « remerciements » p 3.

2. Matériel et méthodes

2.1. Source des données

2.1.1 Origine des données de contamination des poissons

Sous la maîtrise d'œuvre des services territoriaux de l'ONEMA, l'échantillonnage des poissons s'est échelonné sur 3 ans et a concerné 313 sites. Ces derniers ont été choisis à partir des données de la Banque Nationale des données sur l'Eau (BNDE) du Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL*) sur la contamination des sédiments, en commençant par les sites présentant une concentration d'au moins 100 µg.kg⁻¹ (poids sec-ps) pour la somme des PCB indicateurs (Σ PCBi) dans les sédiments récents durant les 5 années précédentes. Par la suite des sites présentant des concentrations plus faibles ont également été inclus.

Une fois prélevés, les échantillons ont été confiés à l'ADIV (Association pour le Développement de l'Institut de la Viande), chargée de les préparer à l'analyse. Ils sont enfin analysés par le Laboratoire d'Etudes des Résidus et Contaminants dans les Aliments (LABERCA), laboratoire national de référence pour les dioxines et PCB dans les denrées alimentaires et les tissus animaux.

2.1.2 Origine des données de contamination des sédiments superficiels

Les résultats d'analyses de PCB dans les sédiments proviennent de la BNDE ; il s'agit d'échantillons analysés dans le cadre de différents réseaux de surveillance par les Agences de l'eau, et incluent certains sites RCS (Réseau de Contrôle de Surveillance).

2.2. Description de la base de données « poissons » - sélection des données

2.2.1 PCB

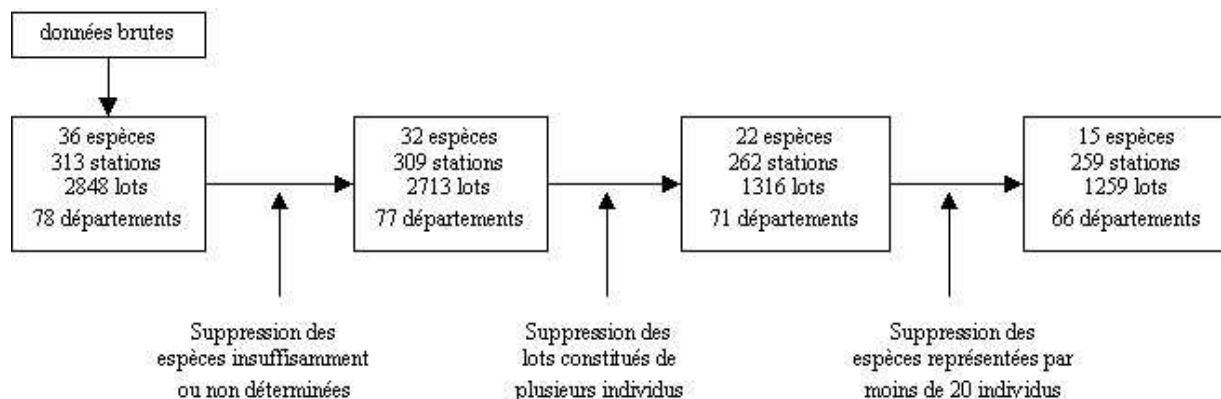
La base de données de départ est constituée de 2848 résultats d'analyses PCB. 36 espèces ont ainsi été échantillonnées au niveau de 313 stations réparties sur 78 départements.

La première sélection a consisté à supprimer les lots dont le nom de l'espèce était manquant. De plus, certaines espèces sont reportées de manière imprécise. Par exemple les brèmes sont déterminées ainsi : « brème », « brème bordelière » et « brème commune ». Le terme « brème » pouvant désigner des brèmes bordelières (*Blicca bjoerkna*) et des brèmes communes (*Abramis brama*), il a été décidé de supprimer les lots présentant ce niveau de détermination plus faible. La même sélection s'est opérée pour les carpes et les truites.

Ensuite, l'étude des lots constitués de plusieurs individus a révélé une forte hétérogénéité intra-lots des poids et tailles des poissons. Le protocole suivi par l'ONEMA (AFSSA 2008; AFSSA 2009) stipulait de constituer des lots d'au moins 400 grammes de chair (poids frais), ce qui s'est souvent traduit par un individu de poids élevé et un de poids beaucoup plus faible. Si l'on souhaite établir des éventuelles relations entre la concentration de PCB dans les poissons et leurs caractéristiques biométriques, il est nécessaire de disposer d'individus, comme démontré notamment par (Bignert, Gothberg et al. 1993), ou à la rigueur de lots homogènes en termes de poids et taille, et par extrapolation, d'âge. Ces échantillons de taille homogène peuvent cependant comporter des individus d'âge hétérogène, comme pointé par (Pradelle, Putavy et al. 2012). Seuls les lots constitués d'un seul individu ont donc été conservés.

Certaines espèces sont désormais représentées par peu d'individus. Les carassins argentés, carpes miroir, flets, ides mélanote, truites arc-en-ciel, perches et rotengles ont moins de 20 individus et ont donc été supprimés, puisque leur faible nombre rapporté à l'échelle spatiale de cette étude ne permet pas d'escompter de relations robustes. Le processus de sélection des données est résumé Figure 1.

* MEDDE, Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable, et de l'Energie depuis mai 2012


Figure 1 : Sélection des données exploitables

L'analyse porte finalement sur 1259 lots répartis en 15 espèces et 259 stations sur le territoire national (Tableau 1).

	Adour-Garonne	Artois-Picardie	Loire-Bretagne	Rhin-Meuse	Rhône-Méditerranée	Seine-Normandie	Total
anguille	30	104	78	57	17	82	368
barbeau fluviatile	8	5	50	19	30	20	132
brème bordelière	0	11	6	0	10	14	41
brème commune	0	45	10	0	7	10	72
brochet	0	8	7	0	1	6	22
carassin	5	13	12	0	2	1	33
carpe commune	3	7	17	0	3	5	35
chevaine	39	9	58	57	43	64	270
gardon	7	10	19	6	8	13	63
hotu	0	0	12	4	3	10	29
mulet	14	0	25	0	0	2	41
sandre	6	12	14	3	6	8	49
silure	8	0	21	9	4	5	47
tanche	1	24	2	0	0	1	28
truite de rivière	9	1	1	9	7	2	29
Total	130	249	332	164	141	243	1259
<i>nombre de stations</i>	31	48	57	28	37	58	259

Tableau 1 : Nombre d'individus par espèce et bassin hydrographique après sélection analysés pour PCB, PCDD et PCDF.

Comme on le voit, la distribution des sites et des espèces n'est pas homogène ; pour autant, les conclusions qui peuvent être tirées de l'analyse statistique sont pertinentes, dans la mesure où dans chaque bassin on a commencé par échantillonner des poissons dans les sites où les sédiments étaient les plus contaminés. Par conséquent si les relations mises en évidence par l'analyse statistique seront valides au moins pour les cas où il y a une contamination des milieux modérée à forte, sinon en général pour toutes les situations.

2.2.2 Carassins du Grand Large (PCB).

Un jeu de données séparé a été utilisé dans cette étude pour tenter d'améliorer le protocole d'échantillonnage. Il s'agit de 39 carassins prélevés sur un même site, le plan d'eau du Grand Large

(45° 46' 56" N - 4° 58' 30 E), dans le cadre d'une étude de la DREAL (Délégation de bassin) et mises à notre disposition. Les mêmes analyses que celles du « Plan national d'actions sur les PCB » ont été réalisées sur les 39 individus : contamination par les PCB/dioxines/furannes. Ce jeu de données a été utilisé tel quel.

2.2.3 Mercure

La base de données de départ est constituée de 237 lots, 7 espèces et 63 stations. Le nom d'espèce n'est pas renseigné sur 5 lots. Tout comme précédemment, les lots constitués de plusieurs individus sont écartés ainsi que les espèces présentant moins de 5 individus. Il reste alors 121 lots, 3 espèces et 45 stations.

	Adour-Garonne	Artois-Picardie	Loire-Bretagne	Rhin-Meuse	Rhône-Méditerranée	Seine-Normandie	Total
anguille	28	75	25	2	14	21	165
brochet	-	4	1	-	-	1	6
gardon	-	-	-	-	-	1	1
perche	-	13	8	1	5	-	26
sandre	1	9	-	-	-	-	10
silure	4	-	5	9	-	3	21
truite de rivière	-	-	-	-	-	2	2
nombre de stations	8	31	10	4	4	6	63

Tableau 2 - Nombre d'échantillons par espèce et bassin hydrographique après sélection analysés pour le mercure

2.3. Description de la base de données sédiment - sélection des données

Les analyses effectuées ci après nécessitent de disposer des données sédiments correspondant à la période d'exposition des poissons. La sélection a donc porté sur les années 2000 à 2008 pour les données relatives aux sédiments. C'est ainsi 38 385 mesures qui ont été effectuées sur 1880 stations.

Dans un premier temps, les mesures où l'unité est manquante ou exprimée en microgramme par kilogramme de « matière brute » (respectivement 9423 et 637 données) sont supprimées, afin de ne garder que celles en microgramme par kilogramme de matière sèche ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ ps). Le terme « matière brute » est ambigu, et peut désigner le sédiment humide. Non conformes à la codification du schéma national d'administration des données sur l'eau (SANDRE), ces données ne sont pas comparables aux concentrations exprimées par rapport à la matière sèche.

Ensuite, il a été jugé indispensable de ne garder que les mesures réalisées sur des sédiments tamisés à 2mm et rapportées comme telles, conformément aux spécifications du schéma d'administration des données (SANDRE). En effet l'adsorption des contaminants hydrophobes comme les PCB est influencée par la granulométrie et la matière organique préférentiellement associée aux particules les plus fines (Di Toro, Zarba et al. 1991). En théorie, les analyses ne devaient porter que sur des fractions inférieures à 2mm, ce qui très souvent n'est pas spécifié, ou parfois n'a pas été le cas. Toutes les données qui ne respectaient pas ce critère ont donc dû être éliminées. A ce stade, le jeu de données comprend encore 21 772 mesures et 1176 stations.

Une dernière sélection s'est opérée sur les mesures se trouvant en dessous des limites de quantification (LQ) ou de détection (LD) :

- Lorsqu'il s'agissait d'étudier la somme de plusieurs congénères (somme des PCB_i par exemple), ces valeurs censurées à gauche ont été réduites à 0 conformément à la Directive 2009/90/CE (article 4) du 31 juillet 2009. Si la somme des congénères est égale à 0, et donc inférieure à la LQ, le résultat est laissé à 0.
- Une sélection différente s'est appliquée pour le calcul du facteur d'accumulation biote-sédiment (BSAF, description plus loin dans le texte). L'objectif était d'associer pour un seul congénère une concentration de PCB dans les sédiments à celle dans le poisson au même site.

Compte tenu de la définition du BSAF (cf. page 14), on ne peut utiliser de valeur nulle, et la directive sur les aspects techniques de la surveillance de la qualité des milieux aquatiques (C.E. 2009) ne mentionne pas la façon de procéder dans ce cas. Au sein du jeu de données sédiment, il a aussi été constaté plusieurs seuils (<0.5, <1, <2, <5, <10, <15 et <20 µg.kg⁻¹ ps) en fonction des bassins hydrographiques mais également de l'année. De plus, si l'on considère uniquement les mesures réellement quantifiées, 51% d'entre elles sont inférieures à 10 µg.kg⁻¹ ps ou encore 68% inférieures à 20 µg.kg⁻¹ ps. Une distribution « log normale » est observée, laissant ainsi à penser que ces mesures sont bien représentatives des concentrations à l'échelle nationale. Il a donc été décidé de supprimer toutes les mesures dont le seuil de quantification/détection était <10, <15 et <20 µg.kg⁻¹ ps afin de ne pas biaiser cette distribution. De plus, toutes les stations qui ne présentaient que des valeurs censurées ont également été ôtées du jeu de données. Enfin, pour les stations ayant à la fois des mesures quantifiées et censurées, ces dernières ont été ramenées à la valeur du seuil (c'est à dire 0.5, 1, 2 ou 5 µg.kg⁻¹ ps).

2.4. Méthodes statistiques

2.4.1 Relation entre contamination du biote par les PCB et caractéristiques biométriques des poissons

Le concept de toxicité équivalente ou TEQ permet d'estimer la potentialité toxique d'un mélange de composés chimiques appartenant à la même classe de contaminant et ayant le même mode d'action toxique.. La TEQ est exprimée comme la somme des concentrations de 29 congénères de PCB-dioxines-furannes pondérées d'un "facteur d'équivalence de toxicité" (TEF) (C.E. 2006)*:

$$TEQ = \sum TEF_i * C_i$$

Équation 1

Avec C_i la concentration du congénère i (PCDD,PCDF et PCB-DL) et TEF_i le facteur d'équivalence toxique du même congénère rapporté à la 2378-tétrachlorodibenzodioxine (TCDD) dont le TEF est fixé à 1. Les valeurs de TEF utilisées sont celles fixées par la réglementation (C.E. 2006), et proviennent de travaux coordonnés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) (Van Den Berg, Birnbaum et al. 1998). L'OMS a mis les TEF à jour en 2005 (Van den Berg, Birnbaum et al. 2006), mais à la date de l'étude les nouveaux TEF n'avaient pas encore été repris dans la réglementation sur l'alimentation. Les changements intervenus en janvier 2012 n'affectent pas directement les relations identifiées, mais ont un impact (marginal) sur le classement des échantillons par rapport aux seuils réglementaires.

A partir d'analyses de covariance (ANCOVA), plusieurs relations ont été testées entre la TEQ et les paramètres biométriques, en fonction du caractère bioaccumulateur de chaque espèce.

2.4.2 Etude des profils de contamination

L'étude des profils permet de mettre en avant la façon dont se répartissent l'ensemble des congénères au sein des espèces ou des sites.

Pour ce faire, la méthode par analyse en composantes principales (ACP) a été privilégiée en considérant les proportions des différents congénères par rapport à la somme des concentrations des congénères mesurés.

2.4.3 Relation contamination des sédiments-contamination des poissons

En premier lieu, il nous a paru intéressant de vérifier sur le jeu de données « Plan national d'actions », l'efficacité du seuil sédiment élaboré par le CEMAGREF sur le bassin du Rhône (Babut, Roy et al. 2011).

* Règlement(CE) No 1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires Journal officiel de l'Union européenne. Journal officiel de l'Union Européenne

Ce seuil est censé prédire le dépassement de la valeur réglementaire dans la chair des poissons à partir de la concentration en PCB retrouvée dans les sédiments.

L'étude de la relation entre contamination du biote et des sédiments s'est ensuite faite à partir du facteur d'accumulation biote-sédiment (BSAF). Ce dernier permet d'estimer un potentiel d'accumulation de composés organiques ou de métaux dans les tissus des organismes (Ankley 1992; Burkhard 2006). Le BSAF est un ratio entre la concentration du contaminant considéré dans le biote (normalisée par le taux de lipide de l'organisme) et celle dans le sédiment (normalisée par le carbone organique total). L'équation est la suivante (Ankley 1992):

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

Équation 2

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

La plupart des sites disposent 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). Il a ici été préféré une méthode par bootstrapping qui permet d'associer par tirage aléatoire (par espèce et par site) le couple « concentration du congénère de PCB dans l'organisme/taux de lipide » à celui « concentration du même PCB dans le sédiment aux mêmes sites/concentration de COT tirée aléatoirement dans la distribution ». Comme peu de stations possèdent à la fois une mesure « biote, sédiment et COT », il a été jugé préférable de travailler sur les stations présentant des données PCB sur poissons et sédiment, et d'associer des valeurs de COT prises par tirage aléatoire dans la distribution (bootstrapping).

2.4.4 Contamination des poissons par le mercure

Au regard du faible nombre de données disponibles, seule une analyse descriptive a pu être réalisée : boîtes à moustaches, corrélations entre les paramètres (matrice de Pearson).

2.4.5 Amélioration possible du protocole d'échantillonnage

Le jeu de données « carassins du Grand Large » a été utilisé pour cette partie. Une méthode a été mise au point afin de pouvoir déterminer une taille « optimale » d'échantillon qui reflète la distribution de la population totale. Le travail a consisté ici à étudier la distribution des individus autour d'une valeur seuil fixée (qui pourrait par exemple représenter le seuil sanitaire ou celui relatif aux NQE). En d'autres termes, il s'agit de comparer le nombre d'individus qui dépasse le seuil, dans l'échantillon total et celui obtenu dans les sous-échantillons de tailles inférieures.

Concernant le choix du seuil, il n'a pas été possible de prendre le seuil sanitaire habituellement utilisé car le jeu de données de départ ne comporte que deux carassins dont la somme des PCB_i est supérieure à 154 ng.g^{-1} pf, équivalent à 8 pg TEQ.g^{-1} pf (Babut, Miege et al. 2009). Il a donc été décidé de considérer 2 seuils fictifs relatifs aux 2 cas suivants :

- La moitié des individus présents sur le site sont supérieurs au seuil : le seuil considéré ici correspondra à la médiane de l'échantillon total (= seuil 1 : environ 50% des individus de l'échantillon total sont au dessus du seuil)
- La majorité des individus affichent des contaminations inférieures au seuil : le seuil considéré ici correspondra au quartile 75%, ou Q75, de l'échantillon total (= seuil 2 : près de 75% des individus de l'échantillon total se trouvent au dessous du seuil).

Sous le logiciel R, 10000 sous-échantillons de 3 à 35 individus ont été générés de façon aléatoire. Pour chaque série de bootstrap (correspondant à une taille de sous-échantillonnage), le pourcentage d'individus dépassant le seuil a été calculé sur chacun des 10000 sous-échantillons. La distribution de ces pourcentages est ensuite étudiée à l'aide d'un box plot. Afin d'exploiter le grand nombre de box

plot généré, un graphique comprenant uniquement les quartiles Q10, Q25, Q50, Q75 et Q90 des sous-échantillons a été réalisé. Ainsi, ces valeurs permettent de comparer les sous-échantillons à l'échantillon total. Cette étude a été faite avec les deux seuils. La Figure 2 présente de manière théorique les indications apportées par une « boîte à moustaches » et la Figure 3 résume la démarche pour le seuil 1 :

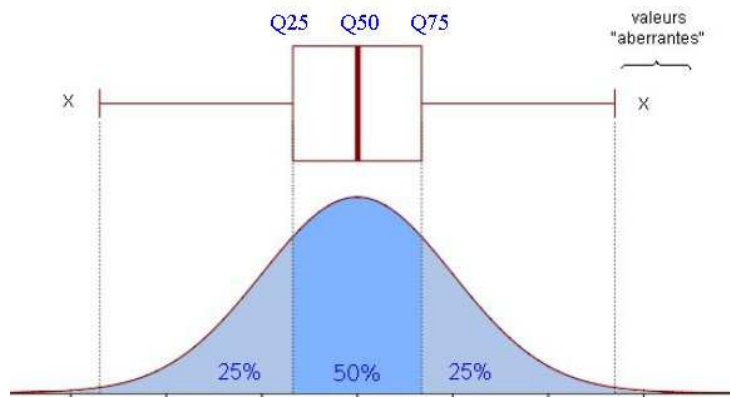


Figure 2 : Signification d'une boîte à moustaches. Exemple de données fictives suivant une loi normale

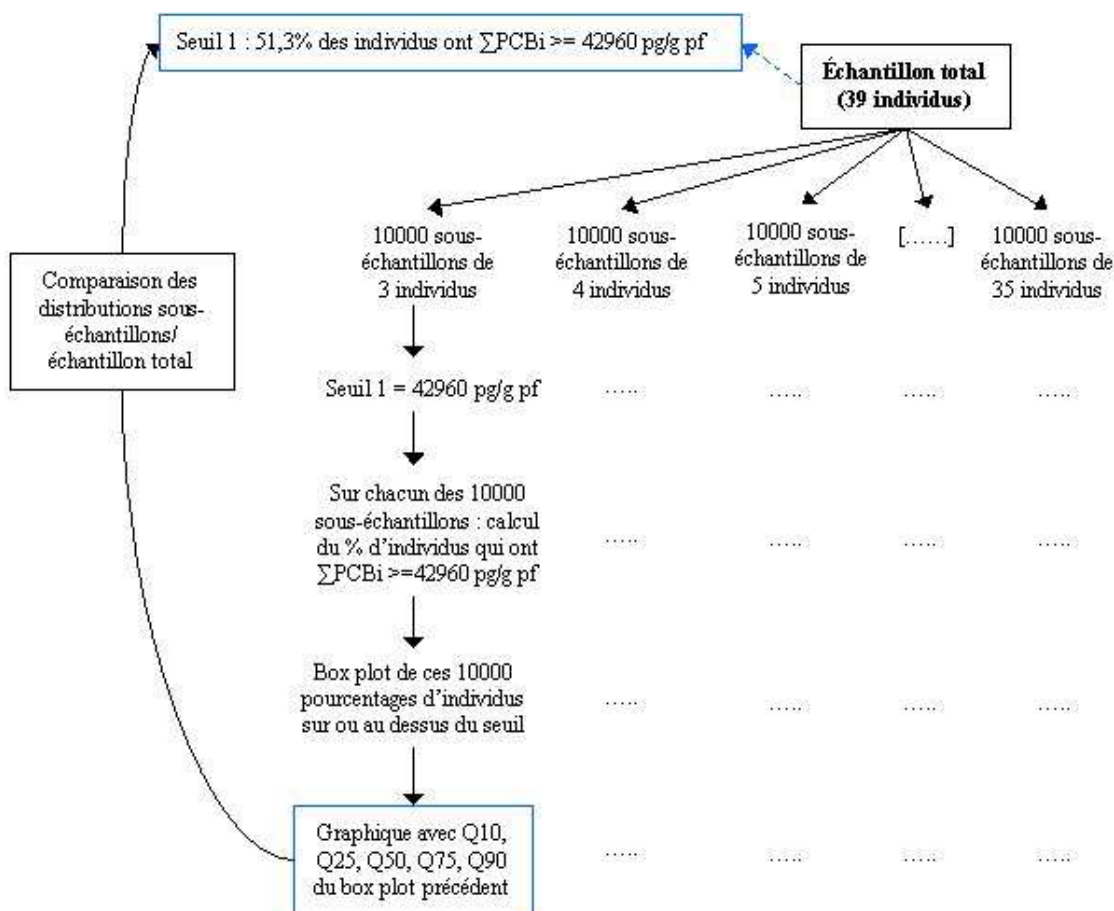


Figure 3 : Méthodologie pour déterminer le nombre optimal d'individus à échantillonner. Comparaison des distributions des $\Sigma PCBi$, autour du seuil fixé, entre l'échantillon total et les sous-échantillons de tailles inférieures. Exemple ici avec le seuil 1.

3. Etude de la contamination des poissons par les PCB, dioxines, furannes et mercure-réflexion sur les modalités de suivi

3.1. Contamination du biote par les PCB, dioxines, furannes.

3.1.1 Analyse de la TEQ totale.

Pour chaque espèce, la distribution de la TEQ totale a été représentée sous forme de boîte à moustaches (Figure 4). Cette analyse a été faite sur le jeu de données sans les lots constitués de plusieurs individus et pour les espèces ayant au moins 20 individus. Pour les anguilles, il est à noter que 2 individus de TEQ très élevée (respectivement 1638 et 1326 pg TEQ.g⁻¹ de poids frais) ont été enlevés. En effet, ces valeurs extrêmes ne permettaient plus d'apprécier la distribution des valeurs de TEQ au sein de l'espèce.

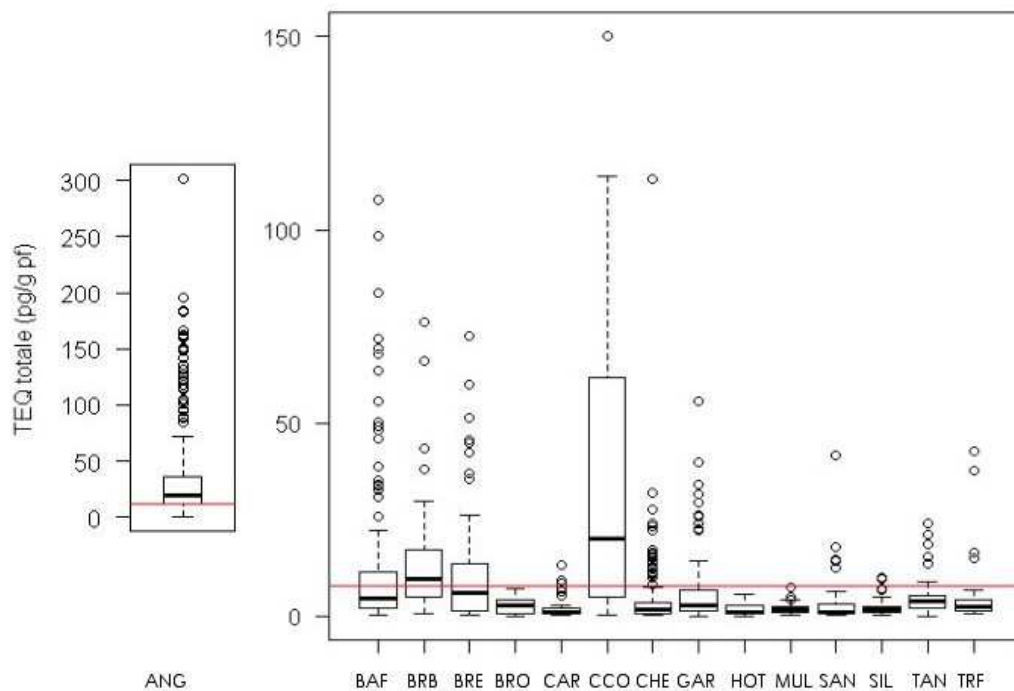


Figure 4 : Distribution des TEQ totales par espèce

Note : la ligne rouge représente le seuil sanitaire, soit 12 pg/g de poids frais (pf) pour les anguilles et 8 pg TEQ.g⁻¹ pf pour les autres espèces). Les anguilles (ANG), barbeaux (BAF) et chevaines (CHE) sont les mieux représentés dans la sélection et sont présents sur un nombre plus important de sites (Tableau 3), par conséquent leurs distributions sont les plus robustes.

Les anguilles se démarquent par leur forte contamination avec une TEQ médiane de 32 pg.g⁻¹ de poids frais (pf). Sur les 370 anguilles, 273 dépassent le seuil sanitaire de 12 pg.g⁻¹ pf (soit 74%). Les brèmes bordelières et les carpes communes ont des médianes supérieures au seuil des 8 pg.g⁻¹ pf

(respectivement 9,6 et 20,2). Un groupe constitué des barbeaux, brèmes bordelières, brèmes communes et carpes semble se dissocier des autres espèces par leurs fortes concentrations. 20 % des tanches et gardons dépassent le seuil réglementaire. Les carassins, chevaines, sandres, silures et truites de rivière ont moins de 10% de leur individus sur ou au dessus du seuil. Les brochets, hotus et mulets ne dépassent jamais les 8 pg.g⁻¹ pf quel que soit le lieu d'échantillonnage.

Il est intéressant de constater que ces résultats diffèrent de ceux obtenus lors de l'étude effectuée sur le bassin du Rhône en 2009 (Tableau 3). En effet, excepté pour les brochets, hotus et silures, les autres espèces semblent marquées ici par un fort pourcentage de dépassement du seuil sanitaire, ce qui peut

	ANG	BAF	BRB	BRE	BRO	CAR	CCO	CHE	GAR	HOT	SAN	SIL	TAN	TRF
% > TEQ (base nationale)	74%	33%	54%	36%	0	9%	71%	10%	22%	0	10%	4%	21%	14%
N sites (base nationale)	131	54	20	30	20	17	17	119	35	16	28	33	16	15
Effectif (base nationale)	368	132	41	72	22	33	35	270	63	29	49	47	28	29
% > TEQ (base Rhône)	46%	48%	ND	ND	8%	ND	49%	8%	11%	11%	1%	59%	ND	ND
n (base Rhône)	65	50	ND	ND	72	ND	45	87	107	53	82	39	ND	ND

être du aux modalités de choix des stations (cf. p9 § 2.1.1).

Tableau 3 : Pourcentage d'individus par espèce dépassant la TEQ autorisée. Comparaison des données recueillies dans cette étude au niveau national à celles du Rhône (2005-2010).

ANG : anguille ; BAF : barbeau fluviatile ; BRB : brème bordelière ; BRE : brème commune ; BRO : brochet ; CAR : carassin ; CCO : carpe commune ; CHE : chevaine ; GAR : gardon ; HOT : hotu ; SAN : sandre ; SIL : silure glane ; TAN : tanche ; TRF : truite de rivière.

Ces pourcentages de dépassement ont été calculés sur la base des seuils sanitaires en vigueur au moment de l'étude ; à partir de janvier 2012 les seuils applicables aux anguilles et aux autres espèces changent, à la fois au niveau du mode de calcul puisque certains TEF sont modifiés, et des niveaux de seuil, qui passent à 10 et 6.5 pg TEQ.g⁻¹ pf pour les anguilles et autres espèces respectivement (C.E. 2011). De fait ces changements ont des effets opposés, et au total l'impact sur le classement des individus et des sites est assez limité (Babut, Roy et al. 2011) ; les ordres de grandeur reportés au Tableau 3 ci-dessus restent valides après le changement des seuils réglementaires.

3.1.2 Relation entre la TEQ, la taille et le caractère bioaccumulateur

Afin d'étudier cette relation, une analyse de covariance a été menée entre la TEQ et la taille en fonction du caractère bioaccumulateur de l'espèce, c'est à dire sa capacité à bioaccumuler les toxiques. La différenciation fortement/faiblement bioaccumulateur s'est faite en fonction des critères énumérés par l'ANSES dans son avis du 5 janvier 2008 (AFFSA, 2008). Les anguilles, barbeaux, brèmes, silures et carpes sont considérés comme fortement bioaccumulateurs et les sandres, brochets, carassins, hotus, gardons, chevaines et tanches comme faiblement bioaccumulateurs. Concernant les truites et les mulets, ils ont été retirés de cette analyse faute de précision sur leurs capacités à accumuler les PCB.

Les deux conditions d'application de l'ANCOVA, à savoir la normalité et l'homogénéité des résidus, sont respectées (p-value = 0,0711 pour la normalité) lorsqu'une transformation logarithmique est appliquée aux deux variables. Les résultats graphiques sont les suivants (Figure 5) :

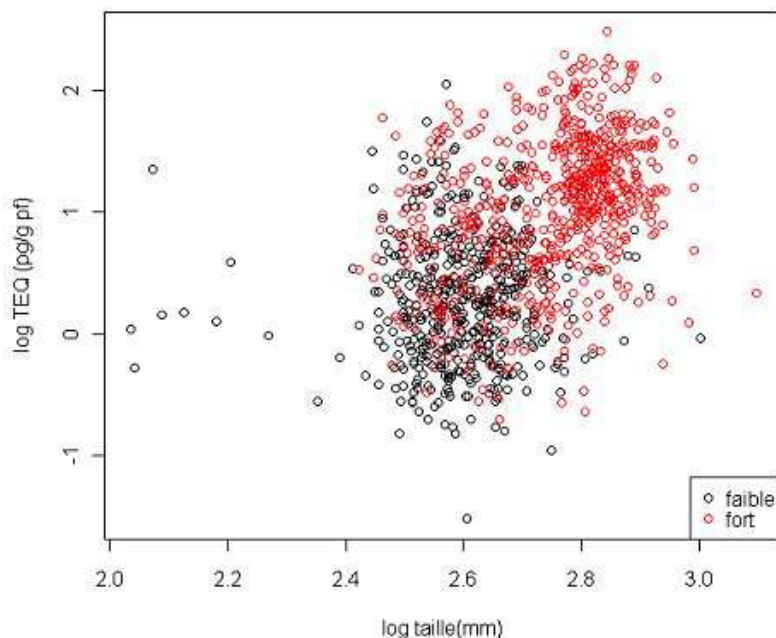


Figure 5 : Relation entre la taille et la TEQ totale selon le caractère bioaccumulateur (faible ou fort) des espèces.

L'étude des p-value montre que :

- la relation entre log (TEQ) et log (taille) est significative : $p < 2,2e^{-16}$
- le caractère bioaccumulateur a un effet sur log (TEQ) : $p < 2,2e^{-16}$
- la relation entre log (TEQ) et log (taille) est différente en fonction du caractère bioaccumulateur : $p < 1,083e^{-08}$.

La relation entre la TEQ totale et la taille est alors décrite selon les droites d'équation suivantes :

Pour les espèces faiblement bioaccumulatrices :

$$\log TEQ = 0.847(\pm 0.2292) \times \log taille - 0.2064(\pm 0.5968)$$

Équation 3

Pour les espèces fortement bioaccumulatrices, anguille incluse :

$$\log TEQ = 1.834(\pm 0.1748) \times \log taill - 4.0015(\pm 0.4812)$$

Équation 4

Il est ensuite intéressant de vérifier les capacités de ce modèle à estimer un dépassement de seuil. En effet, ce modèle n'a pas pour objectif de prédire une valeur de TEQ précise mais plutôt un éventuel dépassement du seuil de consommation. En comparant les valeurs de TEQ estimées par les équations précédentes et celles réellement mesurées sur les poissons, on obtient les résultats suivants (Figure 6, complété par le Tableau 4).

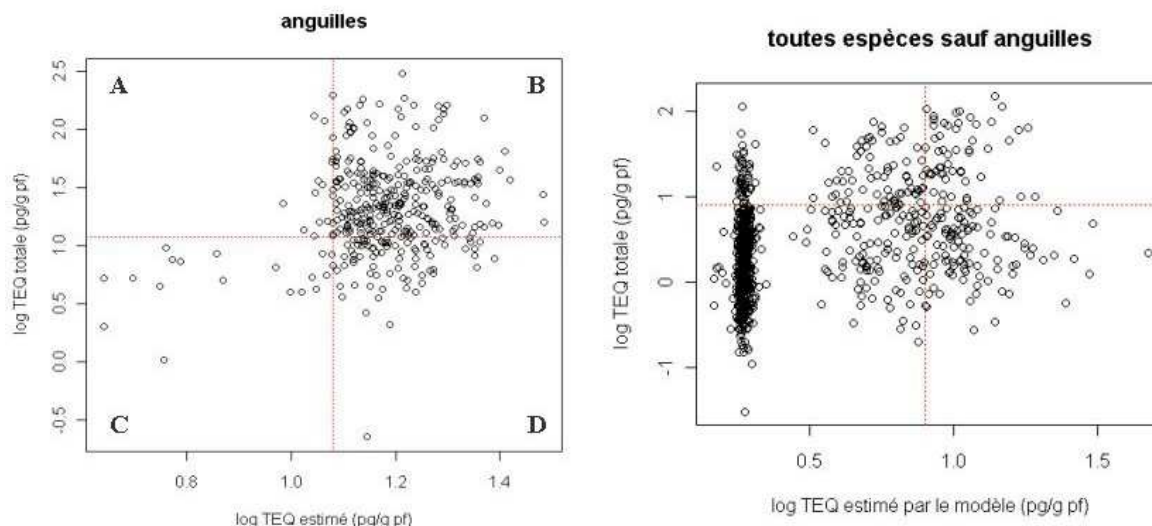


Figure 6 : Comparaison des dépassements de seuil entre les TEQ réelles et celles calculées par le modèle ANCOVA

La ligne en pointillés rouge représente les seuils sanitaires ; sur le graphe de droite le groupe de points très dense et parallèle à l'axe des ordonnées sur la gauche correspond aux espèces faiblement bioaccumulatrices et aux données sédiments <LQ>.

	ANG	BAF	BRB	BRE	BRO	CAR	CCO	CHE	GAR	HOT	SAN	SIL	TAN
% bien estimé	75.3	47.3	50.0	69.4	100	90.9	62.9	90.3	77.4	100	89.6	19.6	78.6
%faux négatifs	3.3	16.0	50.0	22.2	0.0	9.1	22.9	9.7	22.6	0.0	10.4	0.0	21.4
effectif	368	131	40	72	22	33	35	269	62	27	48	46	28

Tableau 4 – Performance des modèles par espèce

Sur la Figure 6, le quadrant A correspond aux individus non consommables (c'est à dire au dessus de la valeur seuil de 12 pg TEQ.g⁻¹ pf pour les anguilles et 8 pg TEQ.g⁻¹ pf pour les autres espèces) prédits comme consommables par le modèle. Ce sont les faux négatifs (ou erreur de type II). Le quadrant B correspond aux individus non consommables prédits comme non consommables par le modèle. Le quadrant C correspond aux individus consommables prédits comme tels par le modèle. Le quadrant D correspond aux individus consommables prédits comme non consommables par le modèle. Ce sont les faux positifs (ou erreur de type I).

Ces modèles prédisent à eux deux correctement le dépassement ou non du seuil pour 74 % des individus, toutes espèces et tous sites confondus. Ils permettent de prédire sans erreur le non dépassement du seuil des brochets et hotus. Pour les anguilles, carassins, chevaines, gardons, sandres et tanches, les modèles estiment à plus de 75% de réussite le dépassement ou non du seuil de consommation. Le dépassement de seuil des barbeaux, brèmes bordelières, brèmes communes et carpes est en revanche prédit avec un taux d'erreur supérieur à 30 %.

Le modèle (Eq. 1) reste inadapté pour les silures de cette étude : sur 39 silures ne dépassant pas le seuil de 8 pg TEQ.g⁻¹ pf, le modèle en estime 37 au dessus du seuil (faux positifs). Ce résultat dirige la réflexion sur la part de variabilité expliquée par l'effet site. Le silure par exemple n'a été échantillonné que sur des sites où les autres espèces (sauf anguilles) ont des concentrations quasi systématiquement en dessous du seuil des 8 pg TEQ.g⁻¹ pf. Il est donc facilement pensable que dans un site peu contaminé, les silures le soient également. A contrario, il manque des silures contaminés au-delà du seuil sanitaire pour modéliser correctement la relation TEQ-taille pour cette espèce.

De façon générale, les erreurs liées à ce modèle sont majoritairement des sous-estimations de dépassement du seuil (pourcentage important de faux négatifs, Tableau 4).

Il faut cependant être prudent sur ces résultats. En effet, sur le jeu de données de départ, la majorité des anguilles dépassent le seuil sanitaire et les espèces dites faiblement bioaccumulatrices restent principalement en dessous de ce seuil. Il n'est donc pas surprenant d'avoir des taux de bonnes prédictions du modèle aussi élevés pour ces espèces. En revanche, pour les espèces fortement bioaccumulatrices (sans les anguilles), qui se répartissent de part et d'autre du seuil de consommation, le modèle affiche des résultats plus faibles (seulement 47% de bonne prédiction pour les barbeaux).

Il est également à noter l'importance des écarts types relatifs aux valeurs de pente et d'ordonnée à l'origine de l'équation des faiblement bioaccumulateurs.

Ce modèle a par la suite été testé sur des données indépendantes afin de vérifier si une généralisation pouvait être envisagée. Il s'agit des données récoltées durant la période 2005-2011 sur le bassin du Rhône. Cette base comporte, après sélection, 1297 lots constitués d'un seul individu. Les résultats sont exposés Tableau 5.

	ANG	BAF	BRB	BRE	BRO	CAR	CCO	CHE	GAR	HOT	SAN	SIL	TAN
% bien estimé	61.9	53.6	0.0	55.2	92.0	75.0	40.5	71.1	92.0	89.8	98.8	50.8	90.2
faux négatifs	21	21	5	30	7	2	14	63	6	10	1	5	5
Effectif	118	194	5	125	88	8	79	353	75	98	81	61	51

Tableau 5 : Test du modèle sur la base de données PCB Rhône.

En raison du nombre limité d'échantillons contenant des brèmes bordelières et carassins, les résultats de ces espèces ne sont donnés ici qu'à titre indicatif.

Cette analyse vient confirmer la capacité du modèle établi précédemment, à estimer à plus de 75% de réussite le dépassement ou non des brochets, gardons, hotus, sandres et tanches (espèces faiblement bioaccumulatrices).

Les barbeaux, gardons, sandres, silures et tanches sont légèrement mieux prédits sur le jeu de données Rhône (respectivement 6%, 15%, 9%, 31% et 11% de plus par rapport au modèle appliqué aux données nationales). Les chevaines sont en revanche moins bien estimés mais restent au dessus des 70% de bonne prédiction. Pour les anguilles, brèmes communes et carpes, le modèle affiche ici entre 15% et 20% d'erreur en plus par rapport aux résultats de la base nationale.

Les pourcentages de faux négatifs restent cependant toujours très supérieurs aux pourcentages de faux positifs. En tout état de cause, cette modélisation n'avait pas de visée prédictive opérationnelle : il ne s'agissait pas de chercher un indicateur, ou une combinaison de deux indicateurs (taille et catégorie) applicables sur le terrain et pouvant se substituer aux analyses de PCB, PCDD et PCDF. L'objectif était plutôt de chercher des facteurs explicatifs au niveau de contamination. Si plusieurs facteurs ont effectivement été identifiés, le taux d'erreur (notamment par espèce) reste trop élevé pour une utilisation de ces indicateurs directement sur le terrain.

3.1.3 Autres relations testées

Dans un premier temps, une matrice de similarité a été réalisée afin d'étudier les relations entre les variables (Tableau 6).

	ANG	BAF	BRE	BRB	BRO	CAR	CCO	CHE	GAR	HOT	SAN	SIL	TAN
TEQ-MG%	0.30	0.44	0.64	0.67	0.36	0.78	0.76	0.34	0.38	0.51	0.22	0.49	0.47
TEQ-taille	0.07	0.06	0.24	0.20	0.21	0.26	0.47	0.03	0.20	0.15	0.10	0.20	0.02
TEQ - masse	0.08	0.05	0.32	0.36	0.20	0.28	0.40	0.07	0.15	0.15	0.06	0.29	-0.07
MG%-PCDF	0.47	0.67	0.81	0.76	0.10	0.85	0.85	0.64	0.65	0.60	-0.02	0.86	0.52

Tableau 6 : Matrice de similarité de Pearson entre contamination et paramètres biométriques pour chaque espèce.

Pour chaque espèce, la TEQ totale est mieux corrélée au pourcentage de matière grasse qu'au poids et à la taille. Les coefficients de corrélation sont relativement proches entre TEQ/poids et TEQ/taille.

Ce tableau met par ailleurs en relief un coefficient de corrélation élevé entre le pourcentage de matière grasse et la somme des concentrations de polychlorodibenzofuranes (PCDF) retrouvée dans les organismes. La relation %MG/PCDF apparaît plus forte que celle %MG/TEQ mais également que %MG/somme-PCDD, %MG/somme PCB-DL et %MG/ Σ PCBi (non montrées). Il y a cependant deux exceptions, pour les sandres et les brochets, qui ont des coefficients de corrélation %MG/PCDF moins importants. Ces deux espèces sont par ailleurs caractérisées par une teneur en lipides beaucoup plus faible que les autres. Deux hypothèses peuvent être avancées : (1) les furanes pourraient avoir une affinité plus forte pour les tissus gras que les PCB ou PCDD ; (2) étant présents à des niveaux très faibles, de manière résiduelle, les furanes dans la chair des poissons ne proviennent plus de sources bien définies, mais de sources multiples et anciennes. Ils sont présents partout, à des niveaux assez homogènes dans les compartiments abiotiques. De ce fait, les différences de concentrations observées dans les poissons ne seraient en fait dues qu'à des différences de taux de lipides, et non à des différences d'exposition.

Suite à ces résultats et de la même manière que précédemment, une analyse de covariance a été testée entre le pourcentage de matière grasse et la TEQ en fonction du caractère bioaccumulateur.

Bien que ce modèle ne respecte pas les conditions d'application de l'ANCOVA (normalité et homogénéité des résidus), il aboutit à de meilleures prédictions de conformité ou non. En moyenne, 83% des individus sont correctement estimés (Tableau 7).

	ANG	BAF	BRB	BRE	BRO	CAR	CCO	CHE	GAR	HOT	SAN	SIL	TAN
effectif	368	132	41	72	22	33	35	270	63	29	49	47	28
bien estimé	77.7%	73.5%	63.4%	77.8%	100%	90.9%	91.4%	90.4%	77.8%	100%	89.8%	95.7%	78.6%
faux négatifs	3.8%	12.9%	24.4%	15.3%	0.0%	9.1%	2.9%	9.6%	22.2%	0.0%	10.2%	2.1%	21.4%

Tableau 7 : Performance du modèle "TEQ totale en fonction du % de matière grasse selon le caractère bioaccumulateur des espèces".

En considérant la matière grasse plutôt que la taille, la prédiction de dépassement ou non du seuil de consommations des barbeaux, brèmes bordelières, brèmes communes, carpes communes et silures s'améliore à respectivement 26%, 13%, 8%, 28% et 75%.

Ce résultat n'est pas surprenant au regard des coefficients de corrélation retrouvés entre taille/TEQ et %MG/TEQ (Tableau 6).

3.2. Contamination des poissons par le mercure

Au total, 232 lots possèdent une mesure de mercure. Il est à noter que ces lots sont constitués de un ou plusieurs individus. La distribution des concentrations de mercure est donnée par espèce Figure 7.

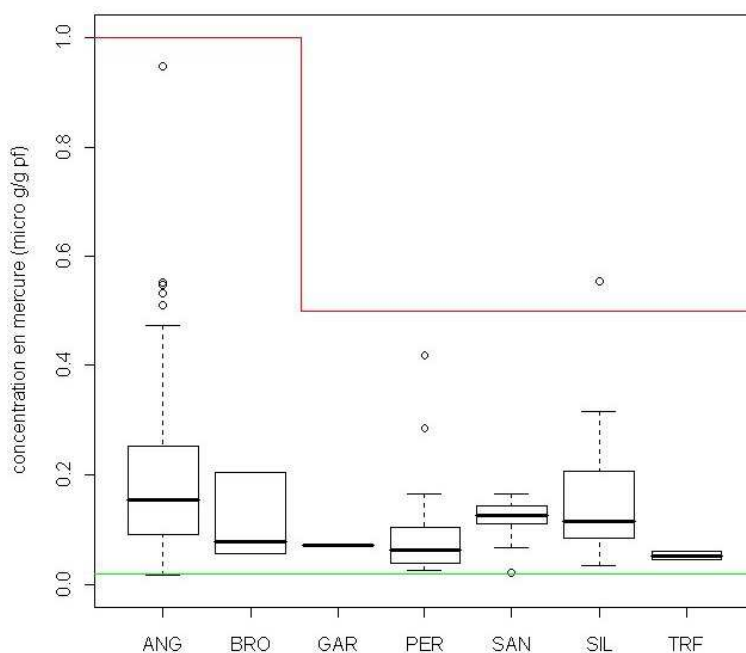


Figure 7 : Distribution des concentrations de mercure au sein des espèces (et nombre d'individus étudiés par espèce).

Sur cette figure, la ligne rouge correspond au seuil sanitaire réglementaire, égal à $0.5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \text{ pf}$ pour toutes les espèces sauf l'anguille et le brochet pour qui elle est de $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \text{ pf}$ (EC, 2001). La ligne verte renvoie à la NQE pour le biote, publiée en application de la directive cadre sur l'eau (EC, 2008), soit $0.02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \text{ pf}$, et qui serait extrapolée à partir de considérations toxicologiques visant les oiseaux piscivores et les petits mammifères aquatiques.

De façon systématique, tous les individus se trouvent au dessus de la norme fixée dans le cadre de la DCE et au dessous de la norme sanitaire européenne, sauf 1 silure qui atteint $0,56 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1} \text{ pf}$.

Tout comme les PCB, il est intéressant d'étudier les corrélations entre les concentrations en mercure et les paramètres biométriques des individus. Le Tableau 8 récapitule ces relations :

	Anguille	Sandre	Silure
Hg / %MG	-0.14	-0.01	-0.25
Hg / masse	0.04	0.76	0.77
Hg / taille	0.08	0.78	0.83
N individus	92	10	19

Tableau 8 : Relations entre concentrations de mercure et paramètres biométriques (matrice de similarité de Pearson)

Ce tableau a été élaboré à partir de la base de donnée mercure nationale sans les lots hétérogènes et en supprimant les espèces qui affichaient moins de 5 individus. En appliquant cette sélection minimale, il ne reste alors que 3 espèces et 121 lots.

Le Tableau 8 suggère pour le sandre et le silure une corrélation faible entre concentration de mercure et pourcentage de matière grasse. D'autre part la relation entre concentration de mercure et poids/taille apparaît ici importante. L'inverse a pu être observé pour les PCB, dioxine et furanne. La contamination au mercure des anguilles ne semblent pas pouvoir s'expliquer par les caractéristiques intrinsèques des individus.

Il ne nous a pas semblé utile de poursuivre l'analyse plus loin dans la mesure où le peu de données disponibles ne permet pas de conduire des études robustes d'un point de vue statistique.

Ce sujet de la contamination du biote par le mercure mériterait cependant d'être repris dans de meilleures conditions, dans la mesure où le dépassement quasi systématique de la NQE (et l'écart avec le seuil sanitaire réglementaire) posent question. Il conviendrait aussi de s'intéresser aux sources du mercure, en lien avec l'occupation des sols (Sampaio da Silva, Lucotte et al. 2009).

3.3. Améliorations possibles de l'échantillonnage et de la bancarisation des données

3.3.1 Effet de la taille (effectif) par site

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

Dans un premier temps l'analyse a été menée pour le seuil 1 valant 42 960 pg.g⁻¹ pf, c'est à dire la valeur de la médiane (Q50) de l'échantillon total. Ainsi, 51% des individus de l'échantillon total se trouve sur ou au dessus de ce seuil. Concernant les sous-échantillons, les résultats sont présentés Figure 8 :

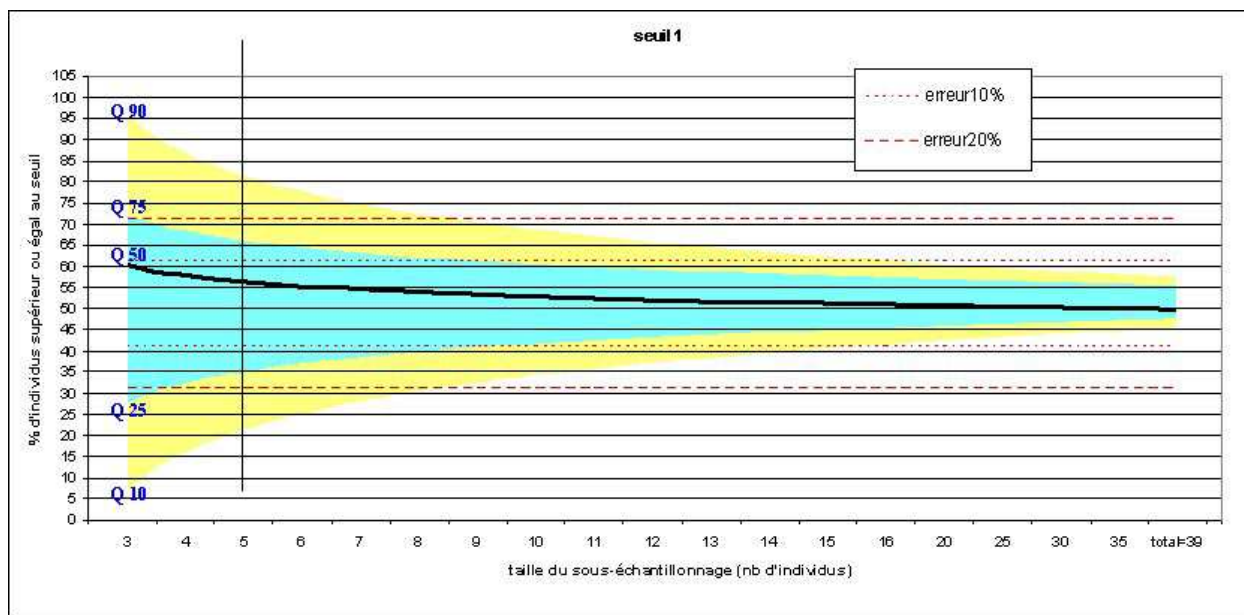


Figure 8 : Représentation de Q10, Q25, Q50, Q75 et Q90 des pourcentages d'individus sur ou au dessus du seuil, en fonction de la taille de sous-échantillonnage. Au seuil fictif de $\sum PCBi = 42960$ pg/g pf.

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

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

- 50 % (entre Q25 et Q75) possèdent de 35% à 65% de leurs individus sur ou au dessus du seuil.
- 15% possèdent entre 65% et 81% de leurs individus au dessus ou sur le seuil (respectivement Q75 et Q90). L'échantillon total en comprenant 51%, tous ces sous-échantillons surestiment plus ou moins le nombre d'individus supérieurs ou égal au seuil.
- 15 % des sous-échantillons ont entre 35% et 22% de leurs individus au dessus ou sur le seuil. Ces sous-échantillons sous-estiment plus ou moins le dépassement du seuil.

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

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

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

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

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

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

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

On considère cette fois ci le seuil $2 = 62\,551$ pg/g pf correspondant à Q75 de l'échantillon total. A ce seuil, l'échantillon total possède 25,64% d'individus au dessus ou sur le seuil. Les mêmes résultats que précédemment sont obtenus quant à la taille optimale : à partir de 9 individus on a 80% de chance de prédire avec moins de 20% d'erreur le nombre d'individus qui dépassent le seuil.

Toute cette approche étant basée sur l'hypothèse que les 39 carassins de l'échantillon de départ représentent la population totale, la même analyse a été répétée avec des échantillons de départ constitués non pas de 39 individus mais 30 et 20. Les résultats sont identiques à ceux précédemment obtenus tout en étant décalés d'une taille de sous-échantillonnage. Ainsi, Q10 et Q90 passent en dessous des 20% d'erreur à n=8 et n=7 pour respectivement les tests à 30 et 20 individus au départ (au lieu de n=9 lorsque l'on considère un échantillon total constitué de 39 carassins). Ceci montre ainsi que la taille de l'échantillon de départ est déterminante. On peut alors se poser la question de savoir ce qu'il serait advenu si l'échantillon de départ avait été constitué de 50, voire 100 carassins.

Toutefois, il ne faut pas oublier que la finalité est de déterminer la conformité d'une espèce sur un site donné et ce à large échelle. Il est donc peu concevable de devoir prélever plus de 39 individus par station sur un réseau. Considérer que 20 à 39 carassins peut représenter la population paraît être un bon compromis entre réalité financière, humaine et représentativité de l'échantillonnage. De ce fait, il faut prélever entre 7 et 9 individus pour avoir 80% de chance de prédire avec moins de 20% d'erreur le nombre d'individus qui dépassent le seuil sur la station.

3.3.2 Choix des espèces à échantillonner

Concernant les espèces à échantillonner, il conviendrait de se focaliser sur les plus présentes en termes d'abondance et de représentativité spatiale. En effet, un nombre important d'espèces a du être écarté du jeu de données, car n'étant pas suffisamment représentées. En appliquant une sélection qui vise les espèces présentant des effectifs acceptables d'un point de vue statistique et spatialement bien répartis, il reste les anguilles, barbeaux, brèmes communes, chevaines, gardons, sandres et truites. Ces 7 espèces couvrent à elles seules 298 stations, sur les 309 de départ.

Il est ici important de rappeler que l'anguille connaît depuis les années 1980 un effondrement de ses stocks. Depuis mars 2009, elle figure à l'annexe II de la convention sur le commerce international des espèces de faune et de flore sauvages menacées d'extinction (dite convention de Washington). Par ailleurs, on constate une contamination importante et quasi systématique de cette espèce (75% des

anguilles du jeu de données analysé ici sont supérieures au seuil sanitaire réglementaire ; elle est aussi marquée par le mercure). Dans un certain nombre de cas, on a pu observer des anguilles contaminées au-dessus du seuil réglementaire pour dioxines, furannes et composés apparentés, alors que les autres espèces du groupe « fortement accumulateur » étaient inférieures au seuil. Sur 80 sites où des anguilles ont été capturées en même temps que d'autres espèces accumulatrices, 62 sont classés non conformes du fait des anguilles, et le cas échéant d'une ou plusieurs autres espèces. Dans 26 cas sur 62, on observe des anguilles non conformes, alors que l'espèce, ou les espèces fortement accumulatrices fortes sont conformes. Ceci n'est cependant selon nous pas un argument définitif pour continuer d'échantillonner les anguilles, dans la mesure où les effectifs capturés pour les autres espèces sont parfois assez limités. Plutôt que de recourir à l'analyse d'anguilles, il serait probablement possible d'arriver à la même « efficacité » en termes de classement en capturant des effectifs plus importants pour les autres espèces accumulatrices (cf. 3.3.1 ci-dessus).

Il est donc important de statuer la prise en compte de cette espèce dans le cadre des réseaux de surveillance. Si l'on ne considère pas l'anguille, les 6 autres espèces sont présentes sur 280 stations.

3.3.3 Recueil et bancarisation des données

Plusieurs points peuvent être soulevés ici. Tout d'abord, sur des projets d'ampleur nationale, il est impératif que la bancarisation obéisse à des règles strictes en vue d'une homogénéisation des données. Au niveau des sédiments un effort doit être fait sur le renseignement de la fraction analysée et sur les unités des résultats rendus (beaucoup sont manquantes ou imprécises).

Concernant les analyses biote, le nombre de poissons au sein des lots n'est pas renseigné de façon systématique ce qui prête à confusion lorsque l'on cherche à ne sélectionner que ceux constitués d'un seul individu.

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

4. Etude des profils de contamination des poissons par les PCB

4.1. Profils inter-espèces

L'analyse des profils permet d'émettre des hypothèses sur le comportement et le devenir des polluants au contact du biote. Les concentrations de polluants retrouvées dans les poissons sont la résultante de trois processus : l'absorption, la transformation et l'excrétion.

Pour cette étude, l'utilisation des proportions (c'est à dire la concentration du congénère rapportée à la contamination totale du poisson) permet de comparer les contaminations inter-espèces tout en atténuant les capacités d'accumulation qui diffèrent entre les espèces. Il s'agit ici d'étudier la distribution des PCB au sein des espèces (et donc la résultante de l'absorption, la transformation et l'excrétion) et non simplement les capacités des espèces à bio-assimiler les PCB. L'ACP est réalisée sur des variables centrées-réduites pour éviter le problème de « fermeture », biais affectant les analyses multivariées dont l'ACP lorsque la somme des variables est constante (ici égale à 1).

L'ACP suivante expose les proportions des différents congénères de PCB en fonction de l'espèce, tous sites confondus (Figure 9).

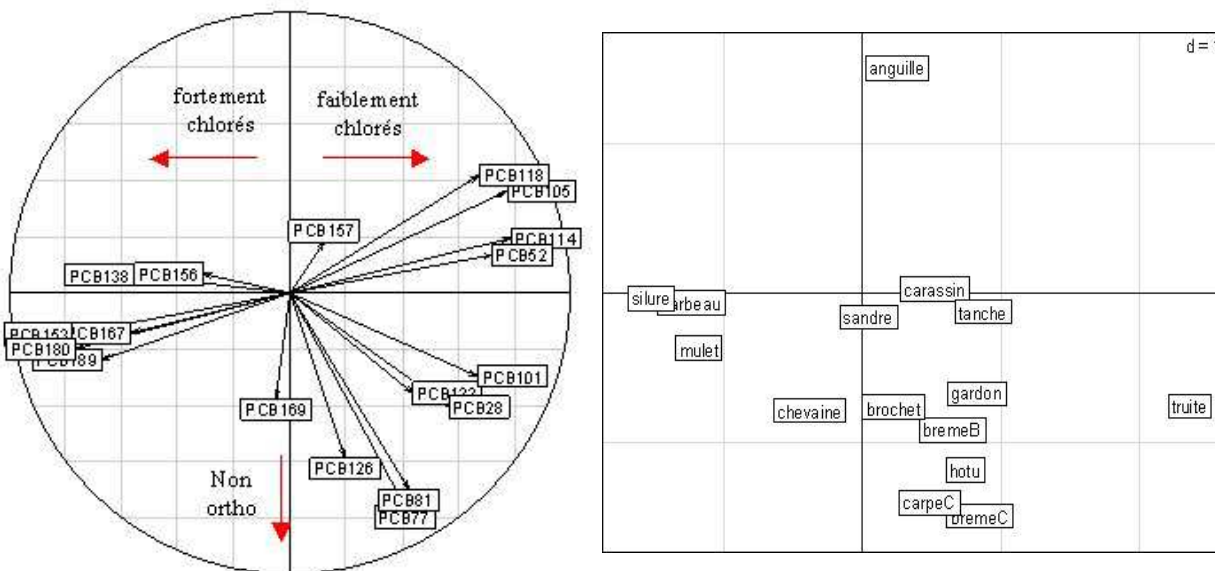


Figure 9 : Projection selon l'axe F1xF2 des proportions de congénères de PCB retrouvés au sein des différentes espèces.

L'axe F1 explique 33% de la variabilité et sépare les PCB en fonction de leur niveau de chloration : en négatif les fortement chlorés et en positif les faiblement chlorés. L'axe F2 (14% de la variabilité) sépare négativement les PCB qui n'ont pas d'atome de chlore en position ortho et qui sont de ce fait plus facilement métabolisables (Boon, Eijgenraam et al. 1989; Elskus, Stegeman et al. 1994).

L'ACP montre que les barbeaux, silures et mulets sont majoritairement associés à des congénères plus lourds (plus fortement chlorés). Ce constat est la résultante de l'exposition (externe), l'absorption (comportement alimentaire, efficacité d'assimilation), métabolisme et élimination. Les comportements alimentaires des silures et barbeaux, espèces omnivores et fouisseuses, en contact direct avec les polluants adsorbés sur les sédiments et ingérant des proies plutôt inféodées au sédiment, est donc cohérent avec le résultat de cette ACP.

A l'inverse, les truites se démarquent par leur proportion importante en PCB moins chlorés. Ce profil pourrait caractériser une origine atmosphérique des PCB. En effet, les truites ont été capturées plutôt dans les zones amont du réseau hydrographique où les sources type sols contaminés ou rejets de stations d'épuration sont moins nombreux. Une deuxième hypothèse, non exclusive de la première, renvoie au métabolisme des PCB chez la truite, celui-ci étant néanmoins diminué lorsque la température de l'eau est basse (Buckman, Brown et al. 2007).

Les anguilles semblent peu accumuler et/ou mieux transformer et excréter les PCB 81, 77 et 126. Ces PCB étant facilement métabolisables car ne possédant pas d'atome de chlore en position ortho, il est possible que les anguilles disposent de mécanismes de dégradation efficaces de ces PCB.

Cependant, cette ACP sur les proportions de congénères individuels n'explique que 47% de la variabilité inter-spécifique. Afin de mieux appréhender cette variabilité, il a été décidé de regrouper les différents PCB. L'organisation des congénères selon F1xF2 suggère que les caractéristiques chimiques des PCB jouent un rôle important dans la dispersion des espèces sur l'ACP. Les relations structure-activité des PCB, notamment sous l'angle de l'induction de certaines enzymes hépatiques (MFO, *multi-functional oxydases*) ont été étudiées de longue date (cf. notamment (Clarke 1986; Boon, Eijgenraam et al. 1989; Boon, Van Der Meer et al. 1997). Nous avons donc réalisé une deuxième ACP basée sur la

classification appliquée par (Yunker, Ikonomou et al. 2011), qui l'ont dérivée des travaux de (Boon, Van Der Meer et al. 1997).

Les critères de constitution des SAG (*Structure Activity Groups*) sont le nombre et la position des atomes de chlore et d'hydrogène sur le noyau biphenyle. Cette classification permet de hiérarchiser les PCB en fonction de leur facilité à être métabolisés. Nous avons retenu 5 groupes parmi lesquels les congénères analysés dans le cadre de cette étude se répartissent de la façon suivante :

- Groupe I : PCB 189, 180, 169, 167 et 153.
- Groupe II : PCB 138
- Groupe III 5-6 : PCB 157, 156, 126, 123, 118, 114 et 105
- Groupe III 2-4 : PCB 81, 77 et 28
- Groupe IV : PCB 101 et 52

En simplifiant, on peut estimer que les congénères des groupes III 2-4 et IV sont plus facilement métabolisables que ceux du groupe III 5-6 et II, ceux du groupe I étant peu ou pas métabolisés.

L'ACP réalisée avec ces groupes aboutit aux résultats suivants (Figure 10) :

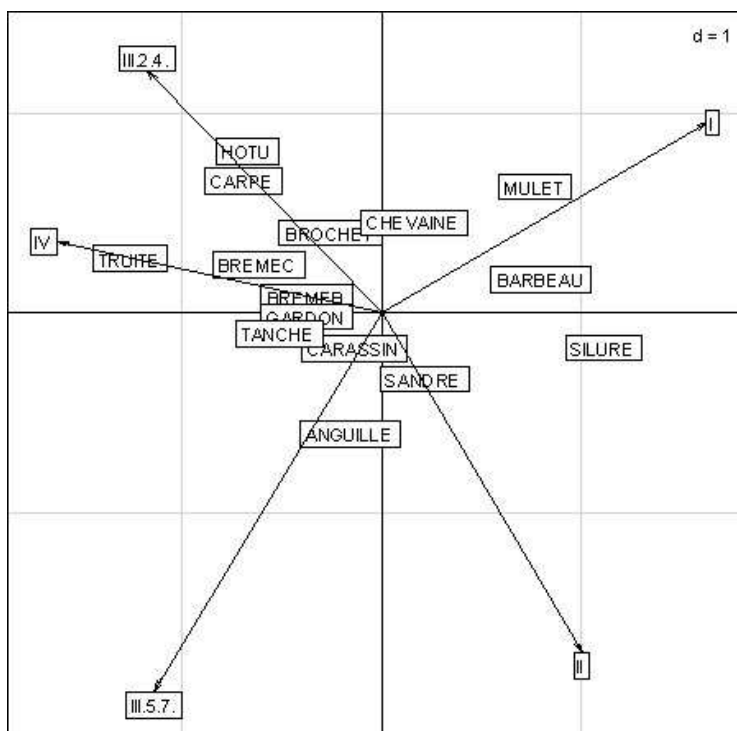


Figure 10 : Projection des espèces en fonction de leur proportion en PCB – Congénères regroupés selon leur activité structurale.

Cette ACP permet maintenant d'expliquer 78% de la variabilité. Par ailleurs, les mêmes tendances sont observées : les mulets, barbeaux et silures sont associés au groupe I et II, c'est à dire aux PCB fortement chlorés, contrairement aux truites. Les anguilles accumulent plus (ou transforment et excrètent moins bien) les PCB des groupes III 5-6 et II, c'est à dire constitués d'au moins 5 atomes de chlores, aucun en position ortho (excepté le PCB 126).

Lorsque l'on considère la base de données avec les lots hétérogènes (constitués de plusieurs individus), les profils sont sensiblement similaires avec ceux présentés ci dessus. Les lots hétérogènes ne biaisent donc pas les profils observés tout en n'apportant aucune information supplémentaire. Une exception

cependant pour les brèmes bordelières : il est intéressant de constater qu'en ajoutant les lots hétérogènes, les brèmes bordelières montrent des profils plus proches des PCB fortement chlorés. Or ces lots hétérogènes sont pour plus de la moitié constitués d'au moins 3 individus (jusqu'à 22). Le poids, et par extrapolation l'âge, des individus sont donc sensiblement inférieurs dans les lots hétérogènes. Les jeunes brèmes auraient donc des proportions de PCB fortement chlorés plus importantes que les individus plus âgés, ce qui laisse à penser qu'elles possèderaient des mécanismes d'absorption, de métabolisation et d'excrétion différents. La différence observée peut également être imputée à l'effet site : les lots hétérogènes ont pu être échantillonnés au niveau de source de pollution chargée en PCB fortement chlorés.

4.2. Profils inter-sites

Menée entre les sites, l'étude des profils permet de mettre en exergue les caractéristiques des sources de pollution, à condition de s'affranchir de la variabilité liée aux espèces (discutée ci-dessus). Afin d'appréhender au mieux les profils inter-sites, il a donc été fallu ne considérer qu'une seule espèce à la fois.

En vue d'augmenter la robustesse de cette analyse, au moins 5 individus par espèce étaient requis pour considérer la station dans l'analyse. Les résultats présentés ici sont ceux relatifs aux barbeaux (39 échantillons, 6 stations) et chevaines (51 échantillons, 9 stations).

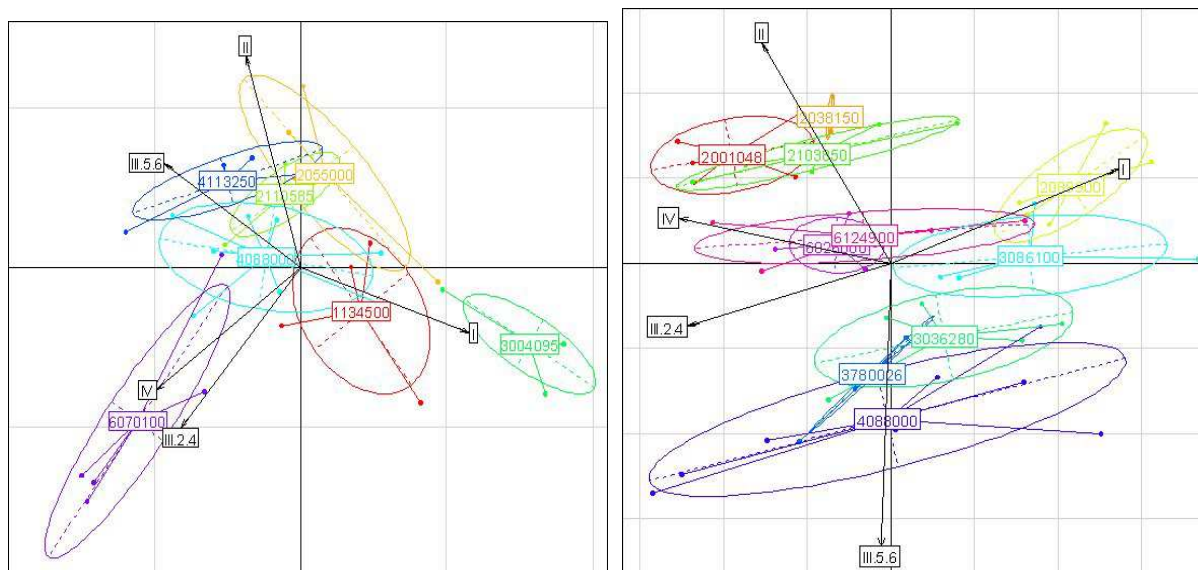


Figure 11 : Profils inter-stations. Analyse des barbeaux (à gauche) et chevaines (à droite).

Codes stations : 1134500="Moreuil"; 2001048="Rhin, Biesheim"; 2038150="Ill, Offendorf"; 2055000="Moselle, Bainville aux miroirs"; 2089900 = "Orne, Richemont"; 2103850="Bist, Creutzwald"; 2110585="Meuse"; 3004095="Seine, Bourguignons"; 3036280="Serein, Beaumont"; 3086100="Marne, Riaucourt"; 3780026="Yvette, Chevreuse"; 4088000="Creuse, Glenic"; 4113250="Sarthe"; 6026000="Allan, Bart"; 6070100="Fier, Poissy"; 6124900="Sorgue, Bédarrides"

La variabilité expliquée par ces ACP est de 86% et 80% pour respectivement les barbeaux et chevaines.

Dans les deux cas, on constate de grandes différences de profils entre les stations et une certaine homogénéité au sein des stations (excepté aux sites du Fier et de la Creuse). Les barbeaux présents sur le Fier sont associés à des PCB faiblement chlorés (groupe IV et II 2-4) contrairement à ceux sur la Seine (groupe I). Il est à noter que la station sur le « Fier à Poissy » est située en position amont du réseau hydrographique, ce qui pourrait expliquer son profil faiblement chloré (et donc semblable à celui atmosphérique). Les différences de profils au sein des espèces sont donc fortement expliquées par les caractéristiques de la source de contamination et de ce fait moins par les paramètres intrinsèques aux

individus d'une même espèce (poids, taille, %MG...). L'idéal serait de disposer d'un nombre important d'individus de la même espèce, aux mêmes sites présentant des âges et donc des tailles, poids... différents, afin d'étudier dans quelle mesure ces deux paramètres explicatifs (source et biométrie des individus) interagissent.

Cette étude a été réitérée en se plaçant non plus à l'échelle de la station mais des départements et des 6 bassins hydrographiques administratifs. Bien que ces entités n'ont que peu de sens d'un point de vue hydrographique, elles permettent de considérer les différences de profils à plus large échelle. Ainsi, des différences de profils persistent encore entre les départements mais s'estompent lorsque l'on considère les bassins hydrographiques. On se gardera cependant de généraliser, vu le nombre réduit de stations conservé.

5. Relations entre contamination des sédiments par les PCB_i et contamination des poissons.

5.1. Capacité prédictive du seuil sédiment déterminé dans le bassin du Rhône

S'appuyant sur une étude de la distribution des facteurs d'accumulation sédiment-biote (BSAF) pour les poissons du bassin Rhône-Méditerranée, notre équipe avait déterminé en 2010, une valeur seuil de PCB dans les sédiments supposée prédire le dépassement du seuil sanitaire (Babut, Roy et al. 2011; Babut, Lopes et al. in press). Ce seuil sédiment a été déterminé sur la base des BSAF du congénère 153 chez le barbeau fluviatile, et extrapolé à ΣPCBi en exploitant les corrélations entre PCB153 et ΣPCBi ; il est égal 27 ng.g⁻¹ ps. Le choix du barbeau se justifie par sa présence sur de nombreuses stations et le fait que les valeurs des BSAF pour cette espèce sont assez similaires à celles de l'anguille, ces deux espèces présentant des valeurs généralement plus élevées que les autres espèces. L'anguille « bénéficiant » d'un seuil réglementaire de consommation plus élevé que le barbeau, le fait de prendre en compte les BSAF du barbeau pour calculer le seuil sédiment sera a priori protecteur aussi pour cette espèce, ainsi que pour toutes les autres.

Le seuil de 27 ng.g⁻¹ ps prédit correctement le dépassement ou non de la valeur réglementaire des poissons dans seulement 62% des échantillons de la base du bassin Rhône-Méditerranée.

Dans un premier temps nous avons essayé de tester ce seuil sur un jeu de données indépendant. Le jeu de données sur lequel a été testé ce seuil comprend l'ensemble des lots (constitués de un ou plusieurs individus) où, sur la même station, une mesure des 7 PCB_i a été réalisée. Les sélections effectuées sont présentées paragraphe 2.3. Au total, 122 stations et 1040 lots de poissons ont servi à cette analyse. De même que dans l'étude sur le bassin Rhône-Méditerranée, nous avons comparé la prédiction de dépassement du seuil réglementaire (poissons) sur la base du seuil sédiment à la valeur réelle (TEQ).

Les résultats sont représentés Figure 12. Sur ce graphique, une valeur nulle en abscisses a été affectée par convention aux concentrations (ΣPCBi) inférieures à la LQ. Les droites rouges horizontale et verticale représentent le seuil sanitaire* équivalent à 8 pg TEQ.g⁻¹ pf et celui des sédiments soit 27 ng.g⁻¹ ps.

* Le seuil spécifique pour les anguilles n'est pas représenté, mais la valeur différente de ce seuil a été prise en considération dans les calculs reportés au Tableau 9

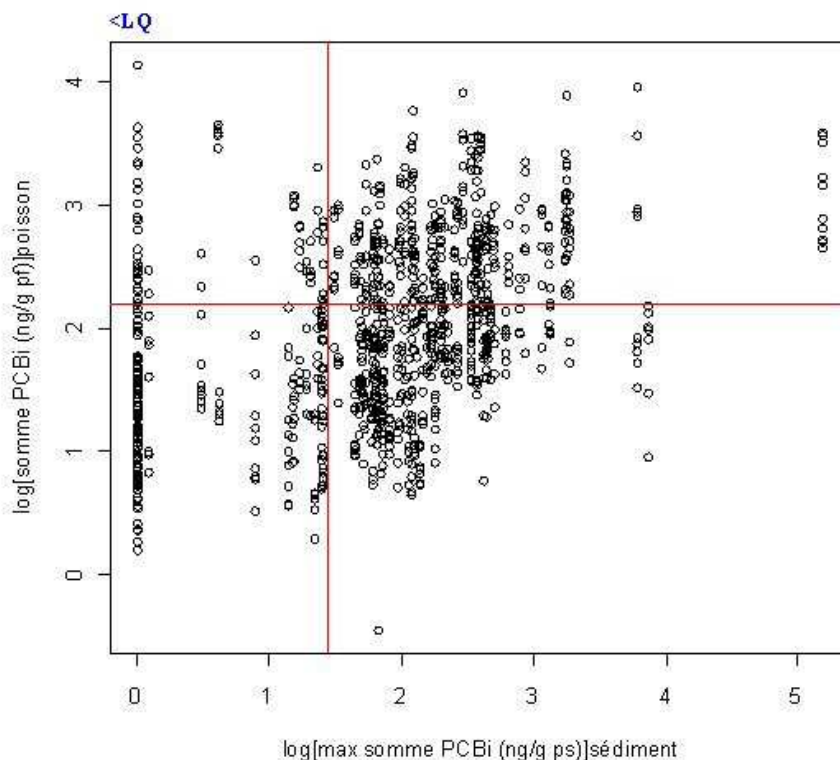


Figure 12 : Comparaison de la prédiction de dépassement du seuil réglementaire sur la base du seuil sédiment du bassin Rhône-Méditerranée avec les TEQ observées chez les poissons de la base nationale.

564 lots de poissons sur 1040 (soit 54%) sont correctement classés à l'aide du seuil sédiment proposé pour le bassin du Rhône. En d'autres termes leur TEQ réelle est supérieure ou égale au seuil réglementaire quand la concentration maximale observée dans le sédiment est supérieure ou égale à 27 ng.g⁻¹ ps pour ∑PCBi, ou au contraire leur TEQ est inférieure ou égale au seuil réglementaire lorsque les concentrations dans le sédiment ne dépassent pas 27 ng.g⁻¹. La prédiction est donc légèrement moins bonne sur ce jeu de données par rapport à celle sur le Rhône (62% de bonne estimation).

Le Tableau 9 précise la capacité prédictive de ce seuil « Rhône » pour la base nationale, en se limitant aux espèces représentées par au moins 10 échantillons (individus ou lots) : les colonnes orange correspondent aux espèces fortement accumulatrices (cf. § 3.1.2) et en jaune les espèces faiblement accumulatrices.

	ANG	BAF	BRB	SIL	BRE	CHE	GAR	TRF	GOU	HOT	PER	SAN	BRO
Effectif	232	100	45	21	15	224	195	34	27	21	19	14	11
Bien estimés	68.5	70	66.7	52.4	100	43.8	47.7	35.3	40.7	42.9	47.4	42.9	27.3
Faux négatifs	21.1	7	11.1	4.8	0	0	0	0.5	0	0	0	0	0

Tableau 9 - Prédiction de dépassement du seuil réglementaire à partir du seuil sédiment « Rhône » : effectifs, pourcentage de prédiction correcte et d'erreurs de type II (faux négatifs) pour les espèces les plus abondantes

En comparaison des modèles établis précédemment entre la contamination et les caractéristiques biométriques, on obtient ici relativement peu de faux négatifs (excepté pour l'anguille). On remarque par ailleurs que les espèces qui affichent les taux de prédiction correcte les plus faibles sont les espèces qui ont des capacités accumulatrices moindres. Si l'on considère les espèces bioaccumulatrices ayant plus de 10 individus, 285 lots sur 413 sont bien estimés, soit 69%. Parallèlement, en considérant uniquement les espèces faiblement bioaccumulatrices ayant plus de 10 individus, on obtient 44% de bonne prédiction (241 lots sur 545). Cette observation suggère, entre autres choses, que les espèces de

la première catégorie ont un habitat plus marqué par le sédiment ; exploitant des ressources alimentaires plus diversifiées ou non liées aux sédiments, la contamination des espèces faiblement accumulatrices serait ainsi moins directement influencée par celle des sédiments du site de pêche. C'est ce qui avait été démontré dans l'étude de modélisation des relations entre contamination des sédiments et des poissons réalisée sur le Rhône (Babut, Miegue et al. 2011; Lopes, Perga et al. 2011).

5.2. Etude des BSAF

Afin de pouvoir comparer les facteurs d'accumulation trouvés ici à ceux du Rhône, la même méthodologie a été prise (résumée § 2.4.3 en page 13). Ainsi, le facteur a été calculé pour le PCB 153 qui présente un pourcentage plus faible de résultats inférieurs <LQ, qui est fortement corrélé à la somme des PCB_i et explique une part majoritaire de Σ PCB_i, tant dans les sédiments que les poissons. Les valeurs de COT ont été tirées aléatoirement dans une table indépendante, afin de pouvoir prendre en compte un plus grand nombre de données PCB dans les sédiments.

Le Tableau 10 présente une synthèse des données utilisées (nombre d'échantillons de chaque sorte proportion de « non-detects » etc.), la distribution des BSAF obtenus par bootstrapping, et le classement des valeurs caractéristiques de ces distributions.

	ANG	BAF	BRB	BRE	CAR	CCO	CHE	GAR	HOT	SAN	SIL	TAN	TRF
nb site	54	26	13	4	4	3	59	57	7	8	6	6	14
nb indiv.	211	88	38	14	4	5	195	184	13	14	11	8	31
nb de mesures sédiment	198	95	40	10	6	10	221	195	27	21	23	23	63
nb de mesure sédiment<LQ	53	36	5	3	3	0	71	60	12	1	9	1	15
% de mesure sédiment<LQ	27	38	13	30	50	0	32	31	44	5	39	4	24
Q5	0.13	0.37	0.44	0.13	0.18	0.18	0.17	0.20	0.12	0.21	0.20	0.30	0.00
Q25	1.04	1.56	1.73	0.85	0.63	0.52	0.74	0.85	0.58	1.59	0.91	0.98	0.53
Q50	3.19	4.24	4.94	3.58	1.52	1.25	2.00	2.41	1.64	5.78	3.30	2.43	1.93
Q75	9.47	13.47	15.23	8.17	5.20	2.84	5.49	7.59	4.15	16.52	9.43	5.60	5.81
Q95	50.8	157.7	72.9	20.7	23.0	6.8	26.1	44.8	11.9	59.8	35.0	29.7	22.4
rangs Q50	6	3	2	4	14	15	11	9	13	1	5	8	12
rangs Q75	4	3	2	6	13	15	11	8	14	1	5	10	9
rangs Q95	4	1	2	12	10	15	9	5	14	3	7	8	11

Tableau 10 : Distribution des BSAF par espèce.

Certains de ces résultats ((brème commune – BRE, carassin – CAR, carpe commune – CCO, tanche – TAN en particulier) sont à prendre avec réserves, en raison du nombre de sites très limité où des données poissons et sédiments étaient disponibles simultanément.

Les sables, dont les BSAF n'avaient pas été estimés dans l'étude « Rhône », présentent des valeurs élevées de BSAF, comparables à ceux des barbeaux et même supérieures pour la médiane et le 3^{ème} quartile. Une observation similaire peut être faite pour la brème bordelaise. Toutefois, cette proximité de valeurs résulte de phénomènes divergents :

- le sandre appartient au groupe des espèces faiblement accumulatrices ; les échantillons répertoriés dans la base de données sont assez peu contaminés et dépassent peu souvent la valeur réglementaire (cf. § 3.1.1 ci-dessus). Les fortes valeurs de BSAF reflètent probablement plus leur

position trophique élevée que la contamination des sites où ils ont été capturés ; il a déjà été observé que les BSAF de sites « propres » étaient plus élevées, pour une même espèce, que ceux des sites plus contaminés (e.g. (Burzinski 2000).

- la brème bordelière et le barbeau appartiennent tous les deux au groupe des espèces fortement accumulatrices. Dans l'étude des BSAF dans le bassin Rhône-Méditerranée, les BSAF du barbeau étaient plus élevés lorsque les sédiments étaient plus contaminés.

Bien que peu de sites aient pu être pris en compte dans le cas de la carpe commune, cette espèce affiche des valeurs de BSAF faibles. Le même constat avait été fait dans l'étude du bassin Rhône – Méditerranée (Babut, Roy et al. 2011). Deux explications avaient été avancées :

- les carpes accumulent préférentiellement les composés hydrophobes comme les dioxines dans le cerveau et la graisse mésentérique, plutôt que les filets (Kuehl *et al.*, 1987), et de ce fait pourraient avoir des concentrations de composés hydrophobes similaires aux dioxines, comme les PCBs, plus basses dans leurs filets.
- la carpe commune est potamodrome ; ainsi les adultes pourraient exploiter des habitats plus étendus que les juvéniles, et avoir par conséquent une alimentation plus variée en termes de contamination. A l'instar de ce qui se passe avec le chevaine (Lopes, Perga et al. 2011), cette variété de l'alimentation diminuerait l'exposition des carpes aux PCB.

Excepté pour le sandre et la carpe commune, les distributions de BSAF supportent la catégorisation des espèces selon leur aptitude à l'accumulation. En effet, les facteurs d'accumulation biote-sédiment des espèces accumulatrices sont généralement supérieurs à ceux des espèces ayant des tendances moindres à l'accumulation des contaminants.

Les BSAF ont ensuite été calculés pour le barbeau et le chevaine sur les stations qui possédaient à la fois des mesures de biote, sédiment et COT (et non pour cette dernière variable tirés aléatoirement et donc ne correspondant pas aux mêmes sites). Les résultats sont présentés au Tableau 11.

	Q5	Q25	Q50	Q75	Q95
BAF	0.37	1.56	4.24	13.47	157.72
	0.16	1.21	2.91	8.04	32.34
CHE	0.17	0.74	2.00	5.49	26.09
	0.11	0.51	1.54	5.51	20.89

Tableau 11 : Comparaison des BSAF obtenus selon la provenance du COT.

En bleu : la mesure de COT est tirée aléatoirement dans la distribution globale du COT, en jaune : la mesure de COT est prise sur la même station que les autres paramètres.

Lorsque la valeur de COT n'est pas associée à la même station que les autres paramètres (lignes bleues), les BSAF sont plus élevés. Cette différence est plus marquée chez les espèces fortement bioaccumulatrices (ici le barbeau). Il est donc important de tenir compte du biais qu'engendre le calcul des BSAF en tirant aléatoirement dans la distribution de COT et de nuancer les facteurs estimés dans le Tableau 10 qui sont alors plus ou moins surestimés.

Au regard des différences de contamination observées entre les individus d'une espèce au sein d'un même site, il serait intéressant de calculer ces BSAF en ne sélectionnant que les stations qui possèdent au moins 5 individus. En effet, beaucoup de BSAF ont été calculés, pour une espèce, à partir de seulement un ou deux individus par station. Le jeu de données ne possédant pas assez d'individus de la même espèce sur une station donnée, il n'a pas été possible de mener à bien cette étude.

5.3. Calcul d'un seuil sédiment à partir des résultats du plan national

Les BSAF trouvés ici paraissant relativement différents de ceux obtenus dans le bassin Rhône-Méditerranée, nous avons recalculé le seuil sédiment et vérifié sa capacité à prédire le dépassement ou non de la norme réglementaire pour les poissons. La méthodologie suivie (Figure 13) est strictement identique à celle appliquée dans le bassin Rhône-Méditerranée (Babut, Roy et al. 2011; Babut, Lopes et al. in press). En résumé, elle consiste à utiliser les fortes

corrélations entre ΣPCB_i et TEQ d'une part, entre PCB153 et ΣPCB_i d'autre part, pour calculer une concentration en ΣPCB_i dans le sédiment équivalente au seuil réglementaire dans les poissons, à l'aide de la distribution des BSAF du congénère 153. L'estimation de BSAF pour des substances individuelles est conceptuellement plus correcte que pour une somme de congénères dotés de coefficients de partage (K_{ow}) différents. Le congénère 153 est généralement le plus représenté dans les matrices environnementales, biote ou sédiment ; il est très persistant, en général non métabolisé, peu ou pas excrété (Stapleton, Skubinna et al. 2002). Il est très bien corrélé à ΣPCB_i (Babut, Roy et al. 2011).

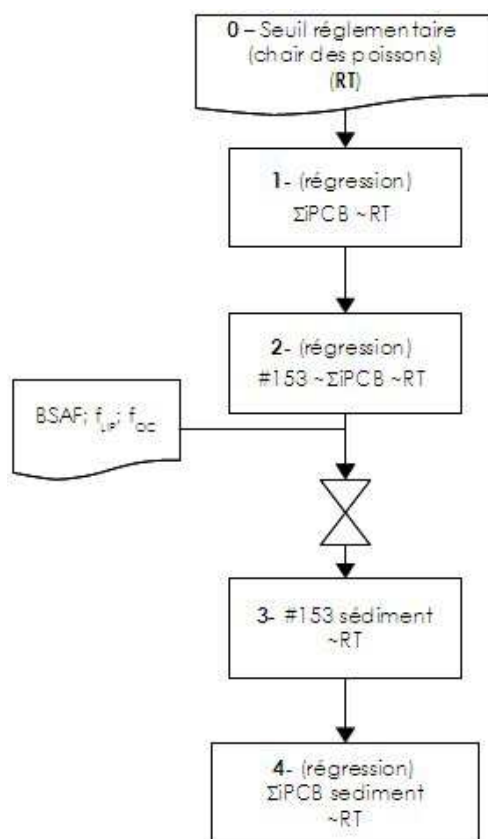


Figure 13 – Procédure de dérivation d'un seuil sédiment à l'aide de la distribution des BSAF

Les équations reliant la ΣPCB_i à la concentration de PCB 153 sont les suivantes :

- dans la chair des poissons (R^2 ajusté=0,89):

$$\Sigma PCB_i = 2.39(\pm 0.023) \times CB153 + 54.95(\pm 7.391)$$

Équation 5

- dans les sédiments (R^2 ajusté=0,97)

$$\Sigma PCB_i = 3.07(\pm 0.048) \times CB153 + 46.67(\pm 13.97)$$

Équation 6

Le calcul du seuil sédiment est donné par la formule (Babut et al., 2010) :

$$SQG\#i = \frac{TT / f_{ip}}{BSAF / f_{oc}}$$

Équation 7

Où $SQG\#i$ désigne un seuil sédiment pour la somme des congénères indicateurs (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ps) correspondant au seuil réglementaire, TT correspond au seuil réglementaire converti en ΣPCBi , f_{lip} à la fraction lipidique de l'organisme considéré et f_{oc} à la fraction organique du sédiment.

La détermination du seuil se fait à partir des BSAF du barbeau. L'équivalent ΣPCBi 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 (Babut, Miegge et al. 2009). Sur la base des corrélations rapportées ci dessus, ceci correspond à une concentration de 41,44 ng.g^{-1} pf de PCB 153 dans les muscles du barbeau. Le 3^{ème} quartile des BSAF pour cette espèce (tous sites confondus) est égal à 13,47. En appliquant l'Équation 7 avec un f_{oc} à 0,014 (1^{er} quartile) et f_{lip} à 0,038 (3^{ème} quartile de la fraction lipidique pour le barbeau), on obtient une concentration seuil dans le sédiment de 1,13 ng.g^{-1} (ps) pour le #153, ou de 50,15 ng.g^{-1} ps pour ΣPCBi .

Le choix du barbeau s'explique puisque (1) c'est une espèce fortement accumulatrice, (2) elle présente les BSAF les plus élevés, avec l'anguille, (3) le seuil réglementaire applicable au barbeau est plus bas que celui applicable aux anguilles. Par conséquent si l'on détermine un seuil sédiment protecteur pour le barbeau, il le sera également pour l'anguille, et a fortiori pour les autres espèces.

Les valeurs pour les variables BSAF, f_{oc} et f_{lip} sont choisies en visant un niveau de protection qu'on espère satisfaisant, sans compromettre la robustesse. Compte tenu de la formule retenue pour le calcul (Équation 7) il faut donc augmenter le BSAF. Le choix du 3^{ème} quartile (en d'autres termes 75% des valeurs de BSAF seront inférieures ou égales à la valeur retenue) s'explique par la recherche de robustesse : compte tenu du mode de détermination, nous pouvons penser que la distribution est probablement moins fiable pour les valeurs extrêmes. Ayant choisi le 3^{ème} quartile pour une des variables, il est logique de le faire aussi pour les autres.

Ce seuil permet de prédire la conformité (ou non) de 575 lots sur 1040 (soit 55%). Le Tableau 12 récapitule les résultats par espèce.

	ANG	BAF	BRB	BRE	SIL	CHE	BRO	GAR	GOU	HOT	PER	SAN	TRF
nb total d'individus	232	100	45	15	21	224	11	195	27	21	19	14	34
%bien estimés	62.1	70	60	100	52.4	45.1	45.5	55.4	40.7	61.9	52.6	42.9	35.3
% faux négatifs	29.7	7	20	0	4.8	0	9.1	3.1	0	0	0	0	0

Tableau 12 : Capacité prédictive du seuil sédiment recalculé sur la base de données nationale (espèces ayant au moins 10 individus)

Comme précédemment, les espèces de la catégorie fortement accumulatrice sont en orange, celles de la catégorie faible en jaune.

Dans la première catégorie, 267 lots sur 413 sont bien estimés, soit 65%. De même, on obtient 49% de bonne prédiction (266 lots sur 545) pour la catégorie faible. La distinction fortement/faiblement bioaccumulateur n'est pas aussi marquée par les valeurs de BSAF.

De façon générale, les résultats ici ne sont pas améliorés, en comparaison de ceux du seuil issu des données du Rhône. De même, aussi bien dans le cas du bassin Rhône-Méditerranée que dans celui-ci l'utilisation des percentiles 90 n'améliore pas la capacité prédictive des seuils.

5.4. Discussion : quel seuil pour les PCB dans les sédiments ?

Plusieurs études, menées récemment plus ou moins en parallèle, visaient à étudier les relations entre contamination des sédiments et du biote par les PCB, à différentes échelles spatiales et en suivant des approches différentes. Outre celle-ci, notre groupe a également réalisé :

- Une étude similaire à celle-ci, pour le compte de la DREAL Rhône-Alpes / Délégation de bassin et circonscrite au bassin Rhône-Méditerranée (Babut, Roy et al. 2011).

- Une étude soutenue par l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse, les Régions Rhône-Alpes et PACA et la Compagnie Nationale du Rhône (volet recherche du Plan-Rhône), dans le cadre des plans d'actions PCB au niveau national et au niveau du bassin (Babut, Roy et al. 2011)

Ces deux études avaient l'objectif commun de mieux appréhender les relations entre contamination des sédiments et contamination des poissons, selon des méthodologies assez différentes :

- a. Dans l'étude DREAL, de même que dans la présente étude menée à large échelle spatiale, sans sélection a priori des espèces de poissons, la relation entre sédiment et biote (poisson) est représentée de manière rudimentaire par un quotient, le BSAF. Par une transformation assez simple de l'équation définissant le BSAF (cf. Équation 2 page 14 et Équation 7 ci-dessus), il est possible de calculer un seuil sédiment correspondant au seuil réglementaire de consommation des poissons, qui va principalement dépendre de la valeur de BSAF retenue *in fine* pour ce calcul.
- b. L'objectif central de l'étude « plan Rhône » était de construire un modèle à base physiologique permettant d'incorporer la variabilité des comportements du biote (poissons), et de comprendre ainsi pourquoi sur un même site des poissons apparemment similaires avaient des niveaux de contamination différents, pour ensuite définir des niveaux seuil de contamination dans les sédiments qui puissent être ajustés site par site ou protéger tous les sites avec un bon niveau de certitude. Le développement de ce modèle à base physiologique s'est appuyé sur une base de données expérimentale produite dans le cadre du projet (3 sites, 3 espèces de cyprinidés, ~135 poissons analysés, ainsi que des carottes de sédiment sur chaque site). A côté du modèle à base physiologique, une approche statistique a permis de relier la contamination des poissons étudiés à celle du sédiment (teneur maximale en PCB dans les sédiments à laquelle les poissons ont été exposés durant leur vie), en faisant intervenir deux autres variables : la taille du poisson, et la proportion de carbone d'origine détritique dans son alimentation (Lopes, Perga et al. 2011).

L'étude « plan Rhône » a abouti à deux approches concernant les seuils sédiment ; ces approches différent plus par des points de méthode qu'en termes de valeur absolue du seuil.

La première s'appuie sur le modèle statistique (Lopes, Perga et al. 2011). Puisque ce modèle permet de prédire la contamination dans la chair de poissons individuels à partir (i) de leur taille, (ii) de la proportion de carbone organique dans leur alimentation, et (iii) de la concentration maximale de ΣPCBi à laquelle ils ont été exposés au cours de leur vie, il est possible de calculer pour chaque poisson (de cette étude) la concentration maximale dans le sédiment qui permettrait de respecter le seuil réglementaire de consommation. On obtient ainsi une distribution de valeurs de ΣPCBi dans les sédiments. Le seuil sédiment peut être ensuite choisi dans cette distribution : par exemple, si l'on décide que 75% des poissons au minimum doivent être conformes au seuil réglementaire de consommation, il ne faudrait pas dépasser 12.7 ng.g⁻¹ (ps) pour ΣPCBi dans les sédiments ; pour protéger 90% des poissons il ne faut pas dépasser 5.9 ng.g⁻¹ (Babut, Miegé et al. 2011). A contrario cela implique qu'on ne déclasse pas un site où 10%, ou 25% des échantillons ne seraient pas conformes.

La deuxième approche s'appuie sur le modèle à base physiologique ; là aussi l'équation générale du modèle est reformulée de façon à calculer une concentration à ne pas dépasser dans le sédiment pour que les différents poissons considérés individuellement (jusqu'à un âge de 14 ans dans le cas d'étude) ne dépassent à aucun moment le seuil réglementaire. Compte tenu de la variabilité intersites de l'alimentation des espèces étudiées, le seuil obtenu varie de 2.6 à 14 ng.g⁻¹ (ps) pour ΣPCBi selon le site et l'espèce considérés (Babut, Miegé et al. 2011). Si l'on se fixe sur le barbeau, pour les raisons évoquées précédemment, le seuil ne varie que de 2.6 à 3.9 ng.g⁻¹ (ps) entre les 3 sites étudiés.

En tout état de cause un autre élément important à considérer par rapport aux seuils ΣPCBi de 5.9 et 2.6-3.9 ng.g⁻¹ (ps) est la faisabilité technique, ces niveaux n'étant pas couramment atteints par les laboratoires impliqués dans les réseaux de surveillance.

Les seuils obtenus dans ces différents cas de figure sont résumés ci-dessous (Tableau 13). Pour faciliter la comparaison, les deux valeurs citées en exemple illustrant l'application du « modèle statistique » sont présentées, dans la mesure où les approches BSAF ont été conduites sur la base du 3ème quartile du BSAF et des autres variables utilisées.

Source	Approche	Résultat	Remarque
Etude « plan Rhône »	Modèle statistique, 3 ^{ème} quartile	12.7	Erreur type II admise 25%
	Modèle statistique, 90 ^{ème} centile	5.9	Erreur type II admise 10%
	Modèle à base physiologique	2.6	Contrainte de non-dépassement en tout temps
Etude / bassin Rhône-Méditerranée	BSAF	26.6	62% de prédiction correcte dans la base d'origine, taux d'erreur type II élevé. 54% de bonne prédiction en utilisant ce seuil sur la base nationale
Etude base nationale	BSAF	50	55% de prédiction correcte dans la base d'origine, taux d'erreur type II élevé

Tableau 13 – Synthèse des seuils sédiment (Σ PCBi en ng.g⁻¹ ps) obtenues dans les 3 études Cemagref en 2008-2010

Les valeurs de seuil issues de l'étude « plan Rhône » sont assez cohérentes entre elles ; ce n'est pas très étonnant puisque c'est la même base de données qui a servi dans les deux cas. En revanche, jusqu'à présent les deux modèles n'ont pas été testés en-dehors des trois sites. Leur utilisation sur d'autres stations suscite des incertitudes, qui pourraient être levées en cherchant à démontrer la pertinence de l'un ou l'autre modèle dans des environnements différents.

Les deux seuils issus de l'approche BSAF dépendent étroitement des données utilisées : il n'est donc pas étonnant qu'ils soient différents (dans une proportion somme toute modérée puisqu'ils donnent le même taux de prédiction correcte sur la base nationale), d'autant plus que malgré l'étendue des bases de données de départ ils sont finalement dérivés sur un nombre assez limité d'échantillons et de sites, eu égard à la procédure de sélection des données. Le seuil « bassin du Rhône » nous paraît légèrement plus satisfaisant, étant basé sur un plus grand nombre de sites et autant d'espèces que le seuil « national ». Sa capacité prédictive reste néanmoins modeste, et le taux d'erreur de type II trop élevé. Il convient de souligner que d'une manière générale dans une perspective de protection de l'environnement ou des consommateurs, il est plus important de diminuer ce taux (taux de faux négatifs en langage commun).

Il y a peu d'espoir d'améliorer sensiblement la capacité prédictive des seuils issus de l'approche BSAF. Comme signalé au § 5.2 ci-dessus le fait d'utiliser des valeurs COT mesurées au même site que les PCB (tout en conservant la technique de bootstrapping) semble diminuer le biais introduit par le tirage aléatoire des valeurs de COT dans un tableau dissocié des valeurs de PCB. Rappelons que ce biais a été introduit parce que le COT n'a pas été mesuré systématiquement dans les sédiments en même temps que les PCB. Cette amélioration n'aura cependant aucun effet sur le taux d'erreur de type II, et permettra seulement d'ajuster la valeur du seuil.

Quelques essais (non montrés) ont été faits en fixant le seuil obtenu par la procédure BSAF à la limite inférieure de l'intervalle de confiance, ou en utilisant les percentiles 90 des variables, mais cela ne modifie quasiment pas le taux d'erreur de type II ni la proportion de prédiction correcte. Cela tient en grande partie aux données sédiments : on remarque en effet qu'il y a un nombre élevé d'échantillons pour lesquels les concentrations de PCB dans les sédiments sont inférieures à la LQ alors que la chair des poissons aux mêmes sites dépasse la valeur réglementaire de consommation. Cette remarque renvoie en premier lieu à des questions sur la stratégie et la pratique de l'échantillonnage des sédiments (choix des sites, pente, vitesse du courant, modalités de constitution des échantillons), et secondairement à des voies d'exposition qui impliqueraient des matières en suspension et/ou des sédiments non stabilisés.

On le voit, tous ces seuils sédiment sont entachés d'incertitudes, de différentes natures. Ce constat est somme toute trivial, et peut être fait pour n'importe quel seuil de qualité, à usage réglementaire ou non. Simplement l'incertitude associée à ces seuils est rarement évaluée, et généralement ignorée par

les utilisateurs. La question sous-jacente au choix des seuils revient cependant à celle de l'incertitude tolérable par rapport à l'utilisation qu'on veut faire des seuils.

Dans le bassin du Rhône, depuis 2008 les seuils sédiment sont utilisés pour déterminer les options de gestion des sédiments de dragage ; préalablement aux études discutées ici, un système à deux seuils a été élaboré, sur la base de la bibliographie disponible et à dire d'expert (Babut and Miège 2008) :

- Pour des concentrations $\Sigma\text{PCBi} < 10 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps), le dragage ou la remise en suspension au fil de l'eau peut être effectué sans contrainte
- Lorsque $\Sigma\text{PCBi} \geq 60 \text{ ng.g}^{-1}$ (ps), la remise en suspension est prohibée, et les résidus de dragage doivent être gérés hors du cours d'eau
- Entre 10 et 60 ng.g^{-1} (ps) de ΣPCBi , le choix dépend du niveau de concentration de la zone où se déposeraient les sédiments remis au fil de l'eau (ou clapés dans le cours d'eau après dragage).

Cette approche à deux seuils permet notamment de réduire l'impact des types d'erreur.

La valeur du deuxième seuil (60 ng.g^{-1}) avait été retenue sur la base de la toxicité des PCB pour les invertébrés ajustée à la baisse, à dire d'expert, pour tenir compte de la bioamplification, faite à l'époque de bases solides pour prendre en compte le risque lié au transfert trophique. La valeur du seuil inférieur correspondait au « bruit de fond » estimé.

Puisque les seuils dérivés de l'approche BSAF sont inférieurs à ceux obtenus à partir de la toxicité pour le benthos, on peut faire l'hypothèse que les seuils « BSAF » seraient aussi protecteurs vis à vis du benthos. A noter cependant que le seuil « BSAF » reflète une préoccupation sanitaire (translation d'une limite réglementaire dans la chair de poisson visant à protéger l'homme), et qu'il reste donc à évaluer dans quelle mesure il protégerait aussi les prédateurs des poissons (mammifères aquatiques ou oiseaux piscivores).

Si l'on confronte les seuils obtenus par les différentes approches et résumés au Tableau 13 avec la stratégie appliquée à l'heure actuelle dans le bassin du Rhône, et compte tenu des incertitudes associées à chaque seuil, il est possible pour cette utilisation des seuils sédiments de formuler les propositions suivantes :

- a. Remplacer le seuil de 60 ng.g^{-1} par un seuil basé sur l'approche BSAF, par exemple le seuil de 27 ng.g^{-1} ;
- b. Maintenir le seuil de 10 ng.g^{-1} en l'état
- c. Réserver le modèle à base physiologique à des études détaillées, par exemple pour fixer un objectif de restauration.

Dans la mesure où les concentrations intermédiaires entre les deux seuils ne déclenchent pas automatiquement d'interdiction mais amènent à affiner les options de gestion et leur mise en œuvre, l'impact du taux d'erreur de type II serait minimisé. Le choix entre 27 et 50 ng.g^{-1} est à faire par les autorités ad hoc, pour ce qui nous concerne nous avons pointé les caractéristiques de chacun d'entre eux en l'état actuel des connaissances.

Le seuil à 10 ng.g^{-1} est de fait proche du seuil de 5.9 ng.g^{-1} obtenu par le modèle statistique et protégeant 90% des poissons. De fait, les zones du Rhône où les sédiments présentent ce niveau de concentration de 10 ng.g^{-1} (ps, ΣPCBi) ne souffrent pas d'interdiction de consommation.

Cette proposition ne préjuge pas d'autres utilisations des seuils ; pour celles-ci, la discussion doit se poursuivre.

Ces propositions reflètent l'état actuel des connaissances en notre possession. Il paraît assez clair qu'elles n'épuisent pas le débat, et que des besoins de révision de ces seuils interviendront tôt ou tard. Dans cette perspective, la pertinence du modèle statistique devrait être testée sur un plus grand nombre de sites et d'espèces, ce qui ne serait pas nécessairement très coûteux ni très long.

6. Conclusions et recommandations

6.1. Stratégie de surveillance

La pertinence du classement des espèces en deux catégories selon leur caractère accumulateur (AFSSA 2008; AFSSA 2009) a pu être confirmée, et le rôle du facteur taille mis en évidence. Le rôle des lipides dans le processus d'accumulation n'est pour autant pas remis en cause ; il serait plutôt inclus dans les deux facteurs taille et caractère bioaccumulateur. En revanche, les modèles obtenus ne pourraient pas être utilisés à des fins opérationnelles, en raison des pourcentages élevés d'erreur de type II (aux négatifs) pour certaines espèces (barbeaux, brèmes bordelières, brèmes communes, carpes, silures).

En fixant à 80% la probabilité de ne pas dépasser un taux d'erreur de 20%, l'effectif optimal à capturer et analyser serait de 9 individus. En effet, ce n'est qu'à partir de 9 individus que les 10^{ème} et 90^{ème} percentiles du pourcentage d'individus non conformes (supérieurs ou égal au seuil) passent en dessous des 20% d'erreur d'estimation du dépassement du seuil.

Concernant les espèces à échantillonner, il conviendrait de se focaliser sur les plus présentes en terme d'abondance et de représentativité spatiale. En effet, un nombre important d'espèces a du être écarté du jeu de données car n'étant pas suffisamment représenté. En appliquant une sélection qui vise les espèces présentant des effectifs acceptables d'un point de vue statistique et spatialement bien dispersées, il reste les anguilles, barbeaux, brèmes communes, chevaines, gardons, sandres et truites. La présence de l'anguille sur cette liste reste discutable, eu égard à son statut d'espèce dont les stocks sont bas et à ce titre inscrite à l'annexe II de la convention sur le commerce international des espèces de faune et de flore sauvages menacées d'extinction (dite convention de Washington). Les espèces de choix pour la surveillance seraient en premier lieu le barbeau et la chevaine, représentatives des deux catégories fortement / faiblement accumulatrices et couvrant la majeure partie des stations, à compléter par brèmes communes et gardons (ou sandres), et truites pour les parties amont.

Dans la perspective d'une surveillance qui ne vise pas que l'objectif sanitaire, mais aussi à comprendre les tendances à long terme et leurs déterminants, il est important de privilégier l'analyse d'individus ; la prédictibilité du dépassement du seuil en fonction de la taille, démontrée dans cette étude alors qu'elle n'apparaît pas systématiquement dans les avis de l'ANSES, n'en sera d'ailleurs que meilleure. Par ailleurs, l'échantillonnage devra privilégier non seulement des espèces choisies dans les deux groupes (« accumulateurs forts et faibles), mais également des tailles pour lesquelles le risque de dépassement du seuil réglementaire est plus important, comme démontré au § 3.1.2 : pour les espèces les plus accumulatrices, la taille minimale à viser préférentiellement serait de 15 cm. D'autre part la limite de masse (400 g) retenue actuellement pour un échantillon paraît confortable, et il doit être possible d'obtenir des laboratoires qu'ils analysent des individus de masse plus faible si nécessaire.

6.2. Relations entre contamination des sédiments et des poissons

S'appuyant sur une étude de la distribution des facteurs d'accumulation sédiment-biote (BSAF) pour les poissons du bassin Rhône-Méditerranée, une valeur seuil de ΣPCBi dans les sédiments supposée prédire le dépassement du seuil sanitaire par les poissons a été déterminée en 2010 (Babut, Roy et al. 2011). La valeur de ce seuil (27 ng.g⁻¹) a été utilisée sur la base issue du plan national pour prédire le dépassement du seuil sanitaire pour les stations où des données sédiments étaient également disponibles. 54% des échantillons sont correctement prédits, soit encore moins que dans le bassin Rhône-Méditerranée (62%).

L'approche développée dans le bassin Rhône-Méditerranée a été ensuite reproduite sur les données du plan national, et permis de déterminer un seuil sédiment de 50 ng.g⁻¹ (ΣPCBi ps). Cependant le taux d'erreur est resté élevé.

L'un ou l'autre de ces seuils calculés sur la base des BSAF pourrait être utilisé dans la démarche de classification des sédiments de dragage mise en œuvre dans le bassin Rhône-Méditerranée (Babut and Miège 2008), en substitution du seuil supérieur fixé actuellement à 60 ng.g⁻¹ sur la base de la toxicité pour les invertébrés benthiques. Le seuil inférieur, du même ordre de grandeur que les seuils déterminés par deux approches de modélisation différentes (Babut, Miège et al. 2011), n'aurait pas à être modifié.

Aucun de ces seuils sédiment ne serait assimilable à une norme de qualité environnementale (NQE) au sens de la directive 2000/60 pour l'eau. Les incertitudes associées aux seuils développés par ces approches, de même que les finalités opérationnelles (repérage de sites à risque, classification de matériaux), ne sont en effet pas compatibles avec la définition des NQE.

Le processus de production et de bancarisation des données mérite d'être amélioré, notamment en incluant des « des paramètres explicatifs » tels que, dans le cas des sédiments, carbone organique total (COT) et granulométrie qui ne sont pas renseignés de manière assez systématique.

6.3. Mercure

L'étude de la contamination par le mercure a été très limitée : relativement peu d'échantillons analysés au total, après sélection des données pertinentes selon la même stratégie que pour les PCB il ne reste que 3 espèces / 121 lots.

Ce sujet de la contamination du biote par le mercure mériterait cependant d'être repris dans de meilleures conditions, dans la mesure où le dépassement quasi systématique de la NQE-biote et l'écart avec le seuil sanitaire réglementaire posent question. Il conviendrait aussi de s'intéresser aux sources du mercure.

Références bibliographiques

- AFSSA (2008). Appui scientifique et technique de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des aliments relative au plan d'échantillonnage national des PCB dans les poissons de rivière : proposition de méthodologie. Maisons-alfort, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA): 10.
- AFSSA (2009). Appui scientifique et technique de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'interprétation des données du plan national PCB 2008 dans les poissons de rivière et à la proposition du plan d'échantillonnage 2009 Maisons-Alfort, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments (AFSSA). **Saisine n°2009-SA-0118**: 32.
- Ankley, G. T. (1992). "Bioaccumulation of PCBs from sediments by oligochaetes and fishes: comparison of laboratory and field studies." *Canadian Journal of Fisheries & Aquatic Sciences* **49**(10): 2080-2085.
- Babut, M., C. Lopes, et al. (in press). "BSAFs for freshwater fish and derivation of a sediment quality guideline for PCBs in the Rhone basin, France." *Journal of Soils and Sediments*.
- Babut, M. and C. Miège (2008). Proposition de seuils décisionnels temporaires pour la gestion des sédiments à draguer dans le Rhône. Cemagref: 9.
- Babut, M., C. Miegge, et al. (2011). Transfert de contaminants hydrophobes du sédiment au biote - Construction de modèles dans une perspective de gestion. Lyon, Cemagref: 186.
- Babut, M., C. Miegge, et al. (2009). "Correlations between dioxin-like and indicators PCBs: potential consequences for environmental studies involving fish or sediment." *Environmental Pollution* **157**: 3451-3456.
- Babut, M., A. Roy, et al. (2011). Contamination des poissons d'eau douce par les PCB et d'autres contaminants persistants dans le bassin Rhône-Méditerranée. Détermination de facteurs d'accumulation sédiments-poissons et d'une valeur seuil dans le sédiment au-delà de laquelle les poissons risquent de dépasser le seuil réglementaire de consommation. Lyon, Cemagref - DREAL Rhône-Alpes, Délégation de bassin: 84.
- Bignert, A., A. Gothberg, et al. (1993). "The need for adequate biological sampling in ecotoxicological investigations: A retrospective study of twenty years pollution monitoring." *Science of the Total Environment* **128**(2-3): 121-139.
- Boon, J. P., F. Eijgenraam, et al. (1989). "A structure-activity relationship (SAR) approach towards metabolism of PCBs in marine animals from different trophic levels." *Marine Environmental Research* **27**(3-4): 159-176.
- Boon, J. P., J. Van Der Meer, et al. (1997). "Concentration-dependent changes of PCB patterns in fish-eating mammals: Structural evidence for induction of cytochrome P450." *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* **33**(3): 298-311.
- Buckman, A. H., S. B. Brown, et al. (2007). "Role of temperature and enzyme induction in the biotransformation of polychlorinated biphenyls and bioformation of hydroxylated polychlorinated biphenyls by rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)." *Environmental Science & Technology* **41**(11): 3856-3863.
- Burkhard, L. P. (2006). Estimation of biota sediment accumulation factor (BSAF) from paired observations of chemicals concentrations in biota and sediment. E. E. R. A. S. Center). Cincinnati (OH), U.S. Environmental Protection Agency: 29.
- Burzinski, M. (2000). Sheboygan river food chain and sediment contaminant assessment. G. L. N. Program. Chicago, US Environmental Protection Agency: 58.
- C.E. (2006). Règlement(CE) No 1881/2006 de la Commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires. *Journal officiel de l'Union européenne*, Journal officiel de l'Union européenne.
- C.E. (2009). 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, *Journal officiel de l'Union européenne*. **2009/90/CE**: 201/236 - 201/238.
- C.E. (2011). Règlement (UE) N° 1259/2011 de la Commission modifiant le règlement (CE) n o 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux de type dioxine des denrées alimentaires. C. Européenne. **1259/2011**: 6.
- Clarke, J. U. (1986). "Structure-activity relationships in PCBs: use of principal components analysis to predict inducers of mixed-function oxidase activity." *Chemosphere* **15**(3): 275-287.

- Di Toro, D. M., C. S. Zarba, et al. (1991). "Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning." Environmental Toxicology and Chemistry **10**: 1541-1583.
- Elskus, A. A., J. J. Stegeman, et al. (1994). "Polychlorinated biphenyl congener distributions in winter flounder as related to gender, spawning site, and congener metabolism." Environmental Science and Technology **28**(3): 401-407.
- Lopes, C., M. E. Perga, et al. (2011). "Is PCBs concentration variability between and within freshwater fish species explained by their contamination pathways?" Chemosphere **85**(3): 502-508.
- Pradelle, S., C. Putavy, et al. (2012). Programme d'actions PCB du bassin Rhône-Méditerranée - Proposition d'un protocole de suivi à long terme de la contamination des poissons dans les secteurs pollués par les PCB. Lyon, DREAL - Délégation de bassin ; Irstea 33.
- Sampaio da Silva, D., M. Lucotte, et al. (2009). "Influence of ecological factors and of land use on mercury levels in fish in the Tapajós River basin, Amazon." Environmental Research **109**(4): 432-446.
- Stapleton, H. M., J. Skubinna, et al. (2002). "Seasonal dynamics of PCB and toxaphene bioaccumulation within a Lake Michigan food web." Journal of Great Lakes Research **28**(1): 52-64.
- Van Den Berg, M., L. Birnbaum, et al. (1998). "Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife." Environmental Health Perspectives **106**(12): 775.
- Van den Berg, M., L. S. Birnbaum, et al. (2006). "The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds." Toxicological Sciences **93**(2): 223.
- Yunker, M. B., M. G. Ikononou, et al. (2011). "Development and Validation of Protocols To Differentiate PCB Patterns between Farmed and Wild Salmon." Environmental Science & Technology **45**(6): 2107-2115.