

Bioaccumulation des phtalates et des éthers de biphényles polybromés par le gardon et le goujon

Pierre Labadie^{1*}, Martine Blanchard², Cendrine Dargnat², Annie Desportes²,
Marie-Jeanne Teil², Khawla Tlili¹, Marc Chevreuil²

1 : UMR 7619 Sisyphe, CNRS/UPMC, Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05

2 : EPHE, Laboratoire Hydrologie Environnement, UMR 7619 Sisyphe, CNRS/UPMC
Tour 46/56 4^{ème} ét., 4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05

Pierre LABADIE : pierre.labadie@upmc.fr

1 . Introduction

Ces travaux avaient pour objectif d'étudier la bioaccumulation de xénobiotiques lipophiles par deux espèces piscicoles modèles : le gardon *Rutilus rutilus*, espèce limnophile, et le goujon *Gobio gobio*, espèce rhéophile. Ces deux espèces cibles ont été retenues en raison de leur caractère ubiquiste et relativement sédentaire. Les deux familles de micropolluants étudiées sont les suivantes :

- les phtalates, composés principalement utilisés comme plastifiants, présents dans de nombreux éléments de notre entourage immédiat (emballages, vêtements, surfaces des habitations). Ces composés possèdent des propriétés œstrogénomimétiques (Vethaak et al., 2002).

- les éthers de biphényles polybromés (PBDE), qui sont des retardateurs de flamme employés pour réduire l'inflammabilité de nombreux matériaux et appareils électriques ou électroniques. Les PBDE sont suspectés d'être des perturbateurs du système thyroïdien (de Wit, 2002).

Ces travaux visaient ainsi à poursuivre ceux réalisés en 2007 sur le gardon (i) en s'intéressant à d'autres stations dans le bassin versant de la Seine et (ii) en incluant également une espèce benthique, le goujon.

2 . Méthodologie

2.1 Sites expérimentaux

Trois stations ont été retenues : Roinville (Orge amont, zone rurale), Viry-Châtillon (Orge aval, zone urbaine), Epinay s/Seine (axe fluvial de la Seine, aval du déversoir d'orage de Clichy, zone urbaine). Les prélèvements ont été effectués en juillet 2008 (Viry et Epinay) et en septembre 2008 (Roinville).



Figure 1. Situation géographique des stations d'échantillonnage.

Sur chaque station, un minimum de six individus a été prélevé par pêche électrique avec le concours de l'ONEMA. Les poissons ont été soit disséqués immédiatement sur le terrain, soit conservés au frais après prélèvement et disséqués au laboratoire dans les heures suivant la pêche.

En parallèle à l'échantillonnage des poissons, des sédiments et de l'eau ont été prélevés pour évaluer la contamination du biotope par les phtalates et les PBDE.

2.2 Méthodologie analytique

La méthodologie mise en œuvre a été détaillée dans un précédent rapport PIREN (Labadie et al., 2008). Brièvement, cette procédure repose sur une étape d'extraction ultrasons sur tissus lyophilisés suivie d'une étape de fractionnement sur Florisil et d'une purification sur cartouche multicouche silice acide/silice/alumine (PBDE uniquement). Les phtalates sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électron (GC-ECD), tandis que les PBDE sont dosés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-NCI-MS). Dans un souci d'assurance qualité, des blancs analytiques ont été réalisés pour chaque série d'échantillons.

3 . Résultats et discussion

3.1 Bioaccumulation des phtalates

Les teneurs musculaires de phtalates observées chez les gardons de l'Orge et de la Seine sont représentées sur la figure 2. Les résultats obtenus mettent en évidence des niveaux de contamination

moyens de l'ordre du $\mu\text{g.g}^{-1}$ de tissus sec (Σ 6 phtalates). Ces résultats sont du même ordre de grandeur que ceux observés par Vethaak et al. (2002) chez la brème dans des hydrosystèmes anthropisés aux Pays-Bas. Les niveaux moyens sont plus élevés à Viry-Châtillon et Epinay s/Seine qu'à Roinville, ce qui tendrait à refléter les différences de contamination entre ces trois sites (Teil et al., 2009). Cependant, ces différences ne sont pas significatives (à un niveau de risque de 5%), en raison d'une variabilité inter-individuelle très élevée (écart-type relatif > 160%). Comme l'illustre la figure 3, les composés majoritaires sont le DEP et le DEHP, ce qui est en bon accord avec la littérature (Vethaak et al., 2005).

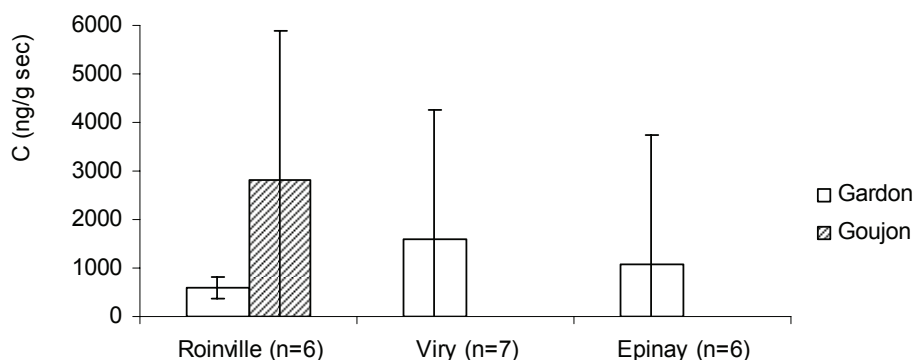


Figure 2. Teneurs musculaires en phtalates chez le gardon (somme des 6 phtalates)

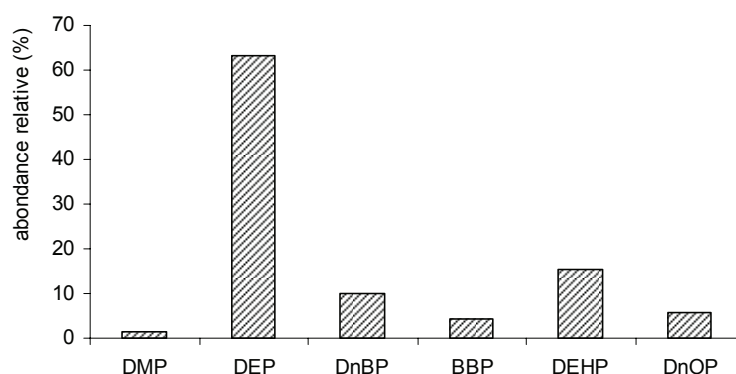


Figure 3. Abondance relative des différents phtalates dans le muscle de gardon

On notera également que les teneurs musculaires en phtalates ne sont pas statistiquement différentes entre individus mâles et femelles, toujours en raison d'une très forte variabilité inter-individuelle. Enfin, aucune différence inter-spécifique n'a été mise en évidence sur le site de Roinville (gardon Vs goujon). Cette absence de différence entre poissons de niveaux trophiques différents est peut-être liée à une modification du mode de vie et du régime alimentaire des gardons à Roinville. On peut ainsi émettre l'hypothèse que la faiblesse de la tranche d'eau sur la station de Roinville (~ 30 cm lors de la pêche) pourrait induire pour le gardon (i) une consommation accrue d'invertébrés benthiques plus contaminés que ceux vivants dans la colonne d'eau et/ou (ii) une exposition accrue au sédiment. Ces résultats préliminaires demandent à être confirmés sur une autre station, par exemple sur le site de Viry-Châtillon.

3.2 Bioaccumulation des PBDE

Les résultats présentés ci-après mettent en évidence la bioaccumulation des PBDE par les deux espèces de poissons étudiées (figures 4 et 5). Les niveaux observés sont de l'ordre de quelques ng.g^{-1} , tandis que sur les sites plus fortement anthropisés, des valeurs plus élevées, de l'ordre de 20 ng.g^{-1} sont observées.

Ces valeurs sont en bon accord avec celles observées sur d'autres sites anthropisés en Europe ou en Chine (Lacorte et al., 2006 ; Guo et al., 2007). On remarquera que les teneurs musculaires en PBDE sont environ 100 plus faibles que celles en phtalates, alors que les concentrations en phtalates dans le biotope sont environ 1000 à 10000 fois plus élevées que celles en PBDE. Ceci traduit essentiellement le fait que les phtalates sont plus rapidement métabolisés que les PBDE, avec des temps de demi-vie relativement courts chez les poissons ($t_{1/2} < 100$ h ; Barron et al., 1987).

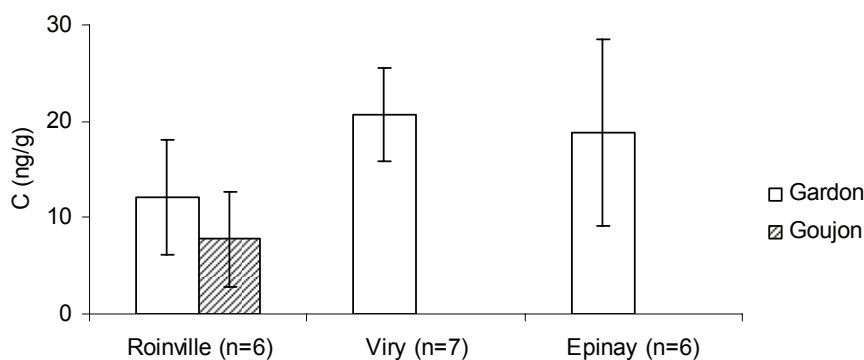


Figure 4. Teneur musculaire en PBDE chez le gardon et le goujon.
Somme de 8 BDE : 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209.

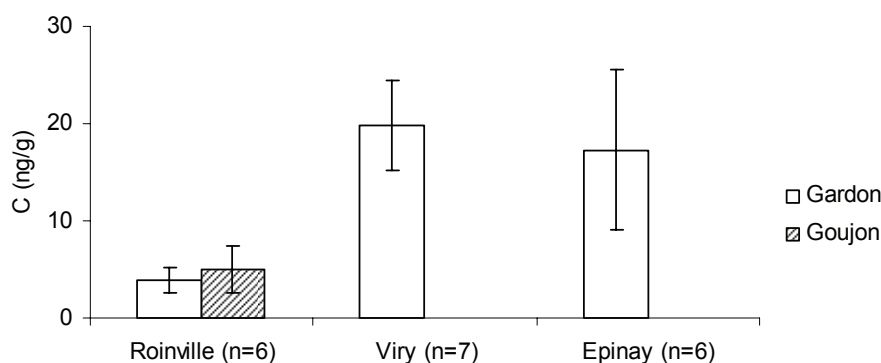


Figure 5. Teneur musculaire en PBDE chez le gardon et le goujon.
Somme de 7 BDE : 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 (BDE 209 exclu).

On notera que les teneurs observées à Viry-Châtillon pour $\Sigma 7$ BDE (BDE 209 exclu) sont statistiquement différentes de celles observées à Roinville ($p < 0,001$, test de Student). Cette différence reflète, dans une certaine mesure, le gradient de concentration observé entre les stations amont et aval sur l'Orge (Teil et al., 2009). Il apparaît néanmoins que les poissons prélevés à Roinville sont proportionnellement plus contaminés que ceux prélevés à Viry-Châtillon (figure 6). Ceci est d'ailleurs remarquable pour le BDE 209, BDE majoritaire dans la colonne d'eau et le sédiment, mais généralement considéré comme peu bioaccumulable en raison d'une taille moléculaire et d'une hydrophobicité trop importantes. Ces différences peuvent peut-être s'expliquer par un changement de mode de vie ou de régime alimentaire (cf. § 3.1), qui induirait une plus forte bioaccumulation du BDE 209 à Roinville qu'à Viry-Châtillon.

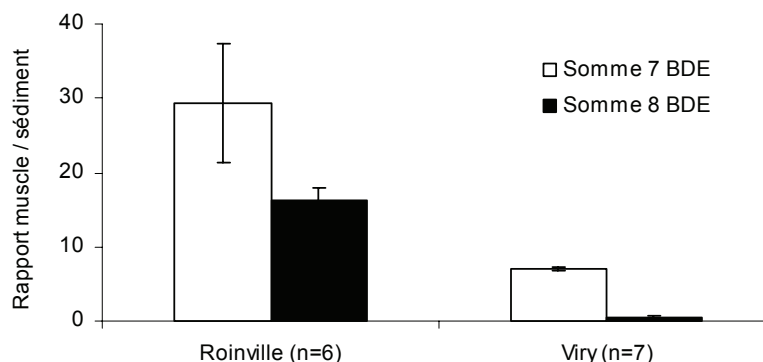


Figure 6. Rapport des teneurs musculaires et sédimentaires pour les gardons de Roinville et de Viry-Châtillon

La figure 7 présente l'abondance relative des différents BDE étudiés dans le sédiment de la station de Viry-Châtillon et dans le muscle de gardons prélevés sur cette station. On observe une faible bioaccumulation du BDE 209, tandis que les congénères les plus légers sont nettement plus bioaccumulés. Concernant ces derniers, on observe une accumulation préférentielle du BDE 47 par rapport aux BDE 99 et 100. Il peut s'agir d'une accumulation préférentielle des congénères tétrabromés et/ou d'une métabolisation des congénères 100 et 99 (pentabromés) en BDE 47 (Wang et al., 2008).



Figure 7. Profil moléculaire des PBDE dans le sédiment et le muscle de gardon ; station de Viry-Châtillon

4. Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés cette année ont confirmé la bioaccumulation des PBDE et des phtalates par deux espèces piscicoles modèle (gardon et goujon) sur les différentes stations étudiées (Orge et Seine). Un gradient de contamination des organismes a été mis en évidence entre l'amont et l'aval du bassin versant, associé à un gradient de contamination du biotope. Les niveaux observés sur la partie aval de l'Orge sont

similaires à ceux observés à Epinay s/Seine, en aval des principaux déversoirs d'orage de l'agglomération parisienne.

Les perspectives de travail pour 2009-2010 incluent la poursuite de ce suivi sur différentes stations (Orge amont et aval, axe fluvial Seine amont/aval de l'agglomération parisienne). L'objectif sera d'approfondir le lien entre contamination du biotope (colonne d'eau et sédiment) et bioaccumulation des phtalates et des PBDE. Des pièges à particules seront déployés sur les sites d'étude afin de mieux estimer la dynamique de contamination de la colonne d'eau. Par ailleurs, on s'intéressera également aux transferts dans une chaîne trophique piscicole (goujon, loche, gardon, perche, brème) et aux variations saisonnières des teneurs musculaires en PBDE et en phtalates (parallèle avec le cycle de reproduction).

En outre, on s'intéressera également à un autre organisme modèle : *Gammarus pulex*, un amphipode benthique, situé à la base de divers réseaux trophiques. Des résultats préliminaires acquis en 2008 ont, en effet, démontré que cet organisme accumulait les PBDE, d'où la possibilité de transfert trophique vers les prédateurs de ce crustacé amphipode. Les facteurs de contrôle de la bioaccumulation des PBDE par *G. pulex* seront étudiés.

Remerciements

Nous tenons à remercier l'ONEMA pour l'organisation de la pêche électrique sur les stations de Viry-Châtillon et Roinville en juillet et septembre 2008.

Références

- Barron M.G., Tarr B.D., Hayton W.L. (1987). Temperature dependence of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) pharmacokinetics in rainbow trout. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 88 : 305-312.
- De Wit C.A. (2002). An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, 46, 583-624.
- Dargnat C., Blanchard M., Teil M-J., Guigon-Moreau E., Labadie P., Chevreuril M. (2008). Rapport d'activité PIREN-Seine, Développement d'une méthodologie d'analyse multi-résidus sur organismes vivants : Application à la contamination du Gardon dans l'Orge.
- Guo L., Qiu Y., Zhang G., Zheng G.J., Lam P.K.S. and Li X. (2008). Levels and bioaccumulation of organochlorine pesticides (OCPs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in fishes from the Pearl River estuary and Daya Bay, South China. *Environmental Pollution*, 152 :604-611.
- Lacorte S., Raldua D., Martinez E., Navarro A., Diez S., Bayona J.M. and Barcelo M. (2006). Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain). *Environmental Pollution*, 140, 471-482.
- Labadie P., Moreau-Guigon E., Dargnat C., Teil M-J., Blanchard M., Desportes A., Bourges C., Chevreuril M. (2008). Rapport d'activité PIREN-Seine : caractérisation de la contamination de l'Orge et de la Seine par les retardateurs de flamme et les plastifiants
- Teil M-J., Blanchard M., Guigon-Moreau E., Labadie P., Chevreuril M (2009), Rapport d'activité PIREN-Seine, Contamination de l'Orge et de la Seine par les phtalates, les HAP et les PBDE.
- Vethaak A.D., Lahr J., Schrap S.M., Belfroid A.G., Rijs G.B.J., Gerritsen A., de Boer J., Bulder A.S., Grinwis G.C.M., Kuiper R.V., Legler J., Murk T.A.J., Peijnenburg W., Verhaar H.J.M. and de Voogt P. (2002). An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands, *Chemosphere*, 59, 511-524.
- Wang Z., Ma X., Lin Z., Na G., Yao Z. Congener specific distributions of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediment and mussel (*Mytilus edulis*) of the Bo Sea, China, *Chemosphere* (2009), 74 : 896-901.