

# Bioaccumulation des contaminants organiques par les poissons : exemple de l'Orge et de la Seine

Pierre Labadie<sup>1,2</sup>, Khawla Tlili<sup>1</sup>, Fabrice Alliot<sup>3</sup>, Martine Blanchard<sup>3</sup>, Catherine Bourges<sup>3</sup>,  
Marc Chevreuil<sup>3</sup>, Annie Desportes<sup>3</sup>, Marie Jeanne Teil<sup>3</sup> et Marc Chevreuil<sup>3</sup>

1 : UMR 7619 Sisyphe, CNRS/UPMC, Tour 46/56,4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05

2 : adresse actuelle : Laboratoire de Physico- et Toxicochimie de l'environnement  
(LPTC), UMR 5805 EPOC, CNRS-Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération  
33405 Talence

3 : EPHE, Laboratoire Hydrologie Environnement, UMR 7619 Sisyphe,  
CNRS/UPMC/EPHE Tour 46/56 4<sup>ème</sup> ét., 4 place Jussieu 75252 Paris cedex 05

Contact : p.labadie@epoc.u-bordeaux1.fr

## 1 . Introduction

Un des axes de travail abordés dans le cadre du thème « Perturbateurs endocriniens » du programme PIREN-Seine est la bioaccumulation des contaminants organiques par les organismes aquatiques et les effets toxiques associés à cette bioaccumulation (reprotoxicité et génotoxicité, notamment). Des travaux ont donc été réalisés depuis 2007 sur le site atelier de l'Orge Aval à Viry-Châtillon ainsi que sur l'axe fluvial de la Seine, en amont et en aval de l'agglomération parisienne (de Marnay à Triel). Ces travaux ont principalement concerné la bioaccumulation des contaminants hydrophobes « historiques » tels les phtalates et les polychlorobiphényles (PCB) ou une famille qualifiée d'« émergente », les éthers de biphényles polybromés (PBDE). En 2010, nous avons également ciblé une autre famille de contaminants émergents possédant à la fois des propriétés hydrophobes et lipophobes : les composés perfluorés (CPF). Nous nous sommes intéressés plus précisément à deux classes de composés au sein de cette famille : les acides et les sulfonates perfluorés.

La bioaccumulation de l'ensemble de ces composés a été étudiée chez trois espèces cibles : deux cyprinidés (gardon, *Rutilus rutilus* et chevaine, *Leuciscus cephalus*) et un percidé (perche commune, *Perca fluviatilis*). Les principaux objectifs de cette étude étaient les suivants :

- documenter les niveaux de contamination du biote par deux familles de contaminants émergents (PBDE et CPF) et comparer ces niveaux avec ceux d'autres familles mieux connues (PCB et phtalates),
- étudier les variations saisonnières de ces niveaux de contamination, en relation avec le cycle sexuel des espèces considérées,

- caractériser, chez le gardon, la répartition tissulaire des contaminants ciblés,
- étudier le lien entre contamination du biotope et contamination des organismes et déterminer les valeurs des facteurs de bioaccumulation (BAF) et d'accumulation biote-sédiment (BASF),
- évaluer le potentiel de ces espèces comme indicateurs de l'impact du niveau d'anthropisation des cours d'eau.

## 2 . Matériels et méthodes

### 2.1 Sites d'étude

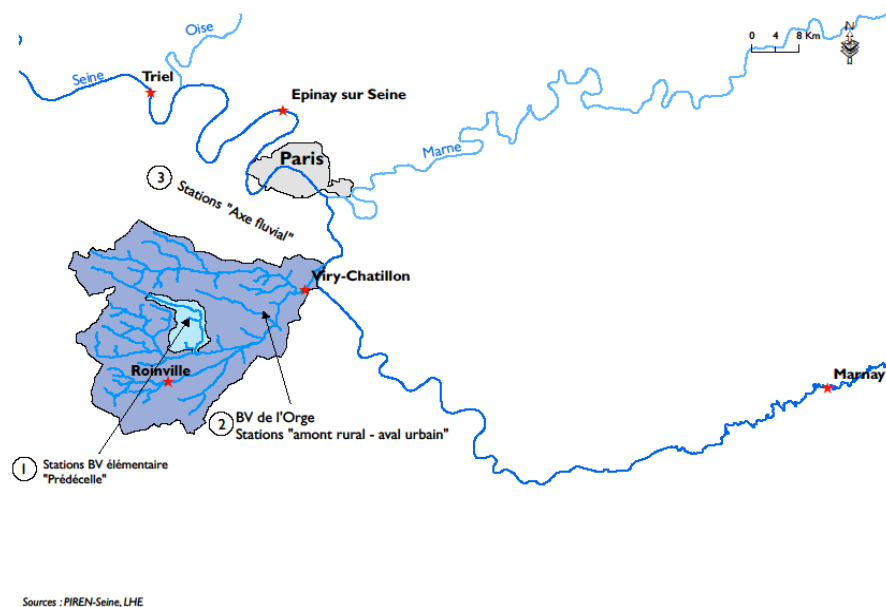
Des poissons ont été capturés par pêche électrique grâce au concours de l'ONEMA au cours de campagnes décrites ci-après :

- Sur l'Orge amont en zone rurale en tête de bassin, une campagne a été réalisée en septembre 2008 à Roinville (48° N, 2°2' E).

- Sur l'Orge aval, trois campagnes ont été réalisées en juillet 2009, octobre 2009 et avril 2010, le site de prélèvement étant situé dans la zone urbanisée, à Viry-Châtillon (48°40' N ; 2°21' E).

- Enfin sur la Seine, 3 campagnes ont été réalisées en amont de Paris, à Marnay (48°30'N, 3° 33' E), en août 2009, ainsi qu'en aval de Paris à Epinay (48° 57'N, 2° 18' E), en août 2009, et à Triel (48° 58'N, 2° 00' E), en novembre 2009.

Les différents sites d'étude sont indiqués sur la *Figure 1*.



**Figure 1: Carte des points de prélèvement sur la Seine et sur l'Orge**

Les individus capturés ont été disséqués sur place. Les caractéristiques morphologiques des individus échantillonnés sont résumées dans le *Tableau 1*.

Chez les gardons de l'Orge aval, le muscle, les gonades et le foie ont été prélevés, tandis que seul le muscle l'était pour les chevaines et les perches de Orge aval ainsi que pour les gardons de l'Orge amont et de la Seine. En outre, lors de la campagne d'avril 2010, un échantillonnage spécifique a été réalisé pour les CPF. Sur les cinq chevaines prélevés à cette occasion, les organes ou fluides biologiques suivants ont été

prélevés : sang, branchies, foie, gonades et muscle. Par ailleurs, lors de chaque campagne, en parallèle à l'échantillonnage des poissons, un échantillon composite de sédiment de surface et un échantillon d'eau de rivière, ont été prélevés pour évaluer la contamination du milieu.

**Tableau 1: Caractéristiques morphologiques des individus échantillonnés**

Station	Espèce	Taille (mm)	Masse (g)
Orge aval (Viry-Châtillon)	Gardon (n=34)	219 ± 29	153 ± 54
	Chevaine (n=16)	299 ± 75	311 ± 219
	Perche (n=26)	151 ± 22	49 ± 19
Seine Marnay	Gardon (n= 8)	179 ± 47	93 ± 82
Seine Epinay	Gardon (n=2)	230	176
Seine Triel	Gardon (n=12)	230± 40	186 ±111

## 2.2 Analyse des CPF

Les composés ciblés, fournis sous forme de solutions certifiées par Wellington Laboratories (via BCP Instruments), sont les suivants : acide perfluoropentanoïque (PFPA), acide perfluorohexanoïque (PFHxA), acide perfluoroheptanoïque (PFHpA), acide perfluorooctanoïque (PFOA), acide perfluorononanoïque (PFNA), acide perfluorodécanoïque (PFDA), acide perfluoroundécanoïque (PFUnA), acide perfluorododécanoïque (PFDoA), sulfonate de perfluorobutane (PFBS), sulfonate de perfluorohexane (PFHxS), sulfonate de perfluoroheptane (PFHpS), sulfonate de perfluorooctane (PFOS).

Les échantillons d'eau (phase dissoute, 1 L) ont été extraits par extraction solide/liquide (SPE) sur cartouche polymérique greffée avec des échangeurs d'anions faibles (Phenomenex Strata X-AW) [2]. Les extraits obtenus sont reconcentrés puis analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS), sur un appareil Agilent 6410, avec une ionisation de type electrospray en mode négatif [2]. En parallèle, les sédiments et les tissus broyés ont été extraits par digestion alcaline dans le méthanol et les extraits obtenus ont été concentrés et purifiés sur cartouches Strata X-AW puis sur graphite (Envi-Carb C), avant analyse par LC-MS/MS. Les échantillons de plasma ont été extraits sur cartouche Strata X-AW, les extraits étant ensuite purifiés sur graphite (Envi-Carb C) [3]. La quantification est réalisée par étalonnage interne, à l'aide de quatre étalons marqués au <sup>13</sup>C. De même que pour les contaminants hydrophobes, des lots de blancs analytiques ont été inclus dans chaque série d'analyse : le PFHxA et le PFOA ont systématiquement été détectés et les concentrations calculées ont été corrigées par rapport aux blancs [3].

## 2.3 Analyse des contaminants hydrophobes

La méthodologie mise en œuvre a été détaillée dans un précédent rapport PIREN [1]. Brièvement, les échantillons de tissus et de sédiment préalablement lyophilisés sont traités par ultrasons, puis les extraits sont fractionnés sur Florisil et purifiés sur cartouche silice acide/silice/alumine. L'analyse des PBDE est ensuite réalisée par GC/MS/MS (impact électronique) tandis que les PCB sont analysés par GC-MS (ionisation chimique en mode négatif) et les phtalates par GC-ECD, selon des méthodes développées et validées au laboratoire en 2009. On notera que la quantification des analytes est réalisée par étalonnage interne, à l'aide des étalons internes suivants :

- BDE-77, <sup>13</sup>C-BDE-153, BDE-181 et <sup>13</sup>C-BDE-209 pour les PBDE

- CB-30 et CB-107 pour les PCB
- Dipentyl phtalate pour les phtalates

Par ailleurs, des lots de blancs analytiques ont été analysés pour chaque série d'échantillons (en moyenne un blanc pour 5-6 échantillons). Les teneurs mesurées ont systématiquement été corrigées par rapport aux quantités présentes dans les blancs et les limites de détection ont été calculées à partir de l'écart-type de la moyenne des blancs.

### 3 Résultats et discussion

#### 3.1 Variation interspécifique et saisonnière de la bioaccumulation des xénobiotiques chez le Poisson et distribution tissulaire de ces composés chez le Gardon : exemple de l'Orge aval

##### 3.1.1 Contamination du sédiment et de la colonne d'eau

###### Concentrations en CPF

Dans les échantillons d'eau, 12 des 15 CPF ciblés ont pu être détectés (*Tableau 2*), la concentration totale en CPF ( $\sum$ CPF) étant égale à  $73,0 \pm 3,0 \text{ ng L}^{-1}$ . Cette valeur est comparable aux valeurs observées dans différents milieux aquatiques aux Pays-Bas [4] et dans des affluents du Rhin [5]. Le PFOS est le composé majoritaire, avec une abondance relative de  $24 \pm 4 \%$ . Il est suivi du PFHxS ( $18,5 \pm 1,5\%$ ), du PFHxA ( $19 \pm 2 \%$ ) et du PFOA ( $13 \pm 1 \%$ ). Ce profil moléculaire est en bon accord avec celui décrit pour l'estuaire de Seine [6] et pour d'autres cours d'eau français [7]. Il est à noter que le PFDS n'a pu être détecté, ce qui est cohérent avec de précédentes observations [7].

Dans le sédiment, 13 des 15 CPF recherchés ont été détectés (*Tableau 2*),  $\sum$ CPF étant égale à  $8.4 \pm 0.5 \text{ ng g}^{-1}$ . Cette teneur est cohérente avec les niveaux généralement observés en Europe (de Voogt et al., 2006). Dans ce compartiment, le PFOS est le composé le plus abondant ( $56,5 \pm 5,1 \%$ ), suivi des acides carboxyliques à longue chaîne: PFDoA ( $21 \pm 1 \%$ ), PFTeA ( $10 \pm 10 \%$ ) et PFDA ( $4 \pm 1 \%$ ).

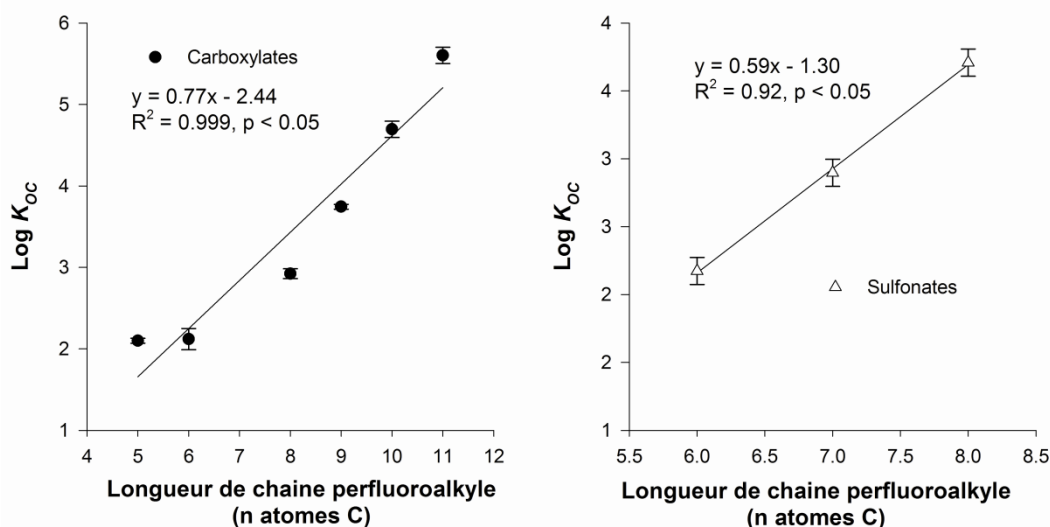
Le coefficient de partage sédiment-eau ( $K_d$ , en  $\text{L kg}^{-1}$ ) a été calculé pour tous les congénères détectés à la fois dans la colonne d'eau et dans le sédiment. Ce coefficient est calculé de la manière suivante :  $K_d = C_{\text{séd}}/C_{\text{eau}}$ , où  $C_{\text{séd}}$  est la teneur dans le sédiment ( $\text{ng kg}^{-1}$ ) and  $C_{\text{eau}}$  est la concentration dans la colonne d'eau ( $\text{ng L}^{-1}$ ). Les valeurs de  $\text{Log } K_d$  déterminées sur le site de Viry-Châtillon sont comprises entre 0.8 et 4.3 pour les carboxylates et entre 0.9 et 2.4 pour les sulfonates (*Tableau 2*). Ces valeurs sont en bon accord avec les rares valeurs expérimentales, basées sur des études *in situ* [4, 8].

Higgins et Luthy [9] ont démontré que l'adsorption des CPF sur les sédiments était liée au taux de carbone organique de ces derniers ( $f_{OC}$ ). Par conséquent, nous avons calculé le coefficient de partage sédiment-eau, normalisé par rapport au taux de carbone organique, de la manière suivante :  $K_{OC} = K_d \times 100/f_{OC}$  (*Tableau 1*). Des travaux antérieurs ont mis en évidence l'importance de la longueur de la chaîne alkyle dans le comportement des CPF [10]. La *Figure 2*, illustre la relation linéaire entre la longueur de la chaîne carbonée et  $\text{log } K_{OC}$  (*Figure 1*), ce qui est en bon accord avec les observations de Higgins et Luthy [9], qui concernaient néanmoins un nombre plus restreint de CPF.



**Tableau 2. Niveaux de CPF dans l'eau et le sédiment de la station de Viry-Châtillon et coefficients de partage (moyenne  $\pm$  écart-type, n=3). Echantillons d'avril 2010.**

Composé	Eau (ng L <sup>-1</sup> )	Sédiment (ng g <sup>-1</sup> sec)	Log $K_d$	Log $K_{oc}$
PFPA	8,9 $\pm$ 1,4	nd	-	-
PFHxA	11,3 $\pm$ 1,0	0,06 $\pm$ 0,01	0,8 $\pm$ 0,0	2,1 $\pm$ 0,2
PFHpA	4,5 $\pm$ 0,3	0,03 $\pm$ 0,01	0,8 $\pm$ 0,1	2,1 $\pm$ 0,2
PFOA	9,4 $\pm$ 0,6	< 0,7	-	-
PFNA	1,3 $\pm$ 0,1	0,05 $\pm$ 0,01	1,5 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1
PFDA	1,1 $\pm$ 0,1	0,30 $\pm$ 0,02	2,4 $\pm$ 0,2	3,8 $\pm$ 0,2
PFUnA	0,10 $\pm$ 0,02	0,29 $\pm$ 0,01	3,4 $\pm$ 0,1	4,7 $\pm$ 0,1
PFDoA	0,10 $\pm$ 0,01	1,72 $\pm$ 0,03	4,3 $\pm$ 0,2	5,6 $\pm$ 0,2
PFTrA	< 0,03	0,30 $\pm$ 0,01	-	-
PFTeA	< 0,05	0,86 $\pm$ 0,03	-	-
PFBS	4,4 $\pm$ 0,7	< 0,05	-	-
PFHxS	13,6 $\pm$ 1,7	0,10 $\pm$ 0,02	0,9 $\pm$ 0,0	2,2 $\pm$ 0,1
PFHpS	0,65 $\pm$ 0,04	0,03 $\pm$ 0,01	1,6 $\pm$ 0,1	2,9 $\pm$ 0,1
PFOS	17,4 $\pm$ 2,2	4,26 $\pm$ 0,31	2,4 $\pm$ 0,2	3,7 $\pm$ 0,2
PFDS	< 0,02	0,12 $\pm$ 0,01	-	-



**Figure 2. Evolution de log  $K_{OC}$  en fonction de la longueur de la chaîne perfluoroalkyle des CPF**

### Concentrations en PBDE

Les teneurs en PBDE dans le sédiment sont représentées par la *Figure 3*. Les teneurs moyennes en  $\Sigma$ tri-hexa BDE varient de 48,3 ng/g CO à 102,3 ng/g de carbone organique (CO), tandis que les teneurs en BDE-209 sont 5 à 15 fois plus élevées (270-1533 ng g<sup>-1</sup> CO). Ces teneurs sont proches des valeurs mesurées sur les sites les plus contaminés du bassin de l'Orge en 2009, généralement à l'aval de sources ponctuelles de contaminants (STEP, RUTP) [11]. Comme observé précédemment, le BDE-209 est le composé largement

majoritaire ( $90 \pm 6 \%$ ) suivi par le BDE-99 ( $4 \pm 2\%$ ), le BDE-47 ( $3 \pm 2 \%$ ) et le BDE-100 ( $0,8 \pm 0,4 \%$ ). Une faible contribution des autres PBDE est également observée ( $\sim 2\%$ ).

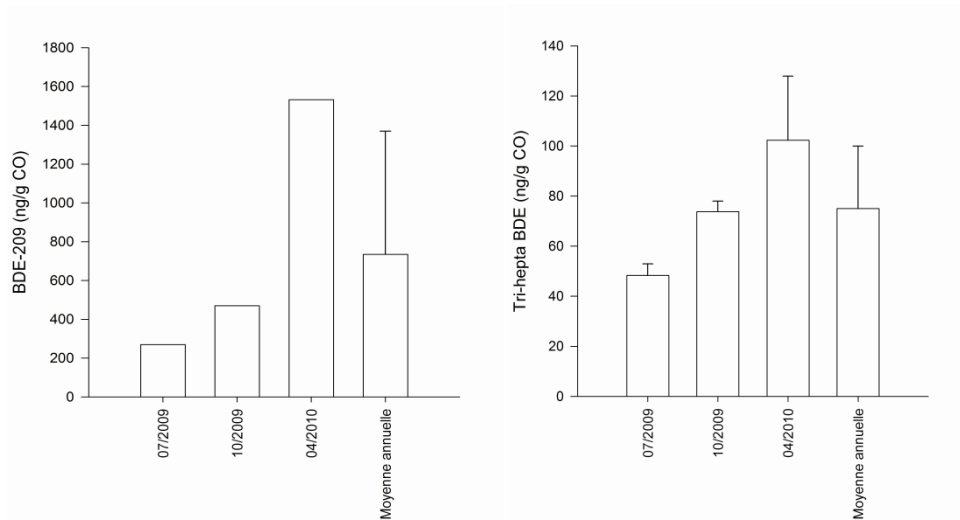


Figure 3. Teneurs en PBDE dans le sédiment - station de Viry-Châtillon ( $\text{ng g}^{-1} \text{CO}$ )

### Concentrations en PCB et en phtalates

Les teneurs en PCB et en phtalates sont représentées par la Figure 4. La teneur moyenne en PCB, exprimée en somme des 7 PCB indicateurs ( $\Sigma 7\text{PCBi}$ ), varie de  $1129 \text{ ng/g CO}$  à  $1283 \text{ ng/g CO}$ , tandis que la teneur en  $\Sigma$  phtalates est 28 à 38 fois plus élevée ( $35300\text{-}43400 \mu\text{g g}^{-1} \text{CO}$ ).

De même que pour les PBDE, les teneurs observées sur la station de Viry-Châtillon sont proches des valeurs mesurées sur les sites les plus contaminés du bassin de l'Orge en 2009. On notera que les PCB-153 ( $30 \pm 2 \%$ ), -138 ( $26 \pm 1 \%$ ) et -180 ( $22 \pm 4 \%$ ) sont majoritaires, tandis que le DEHP ( $72 \pm 20 \%$ ) et le DnBP ( $14 \pm 11 \%$ ) sont les phtalates majoritaires.

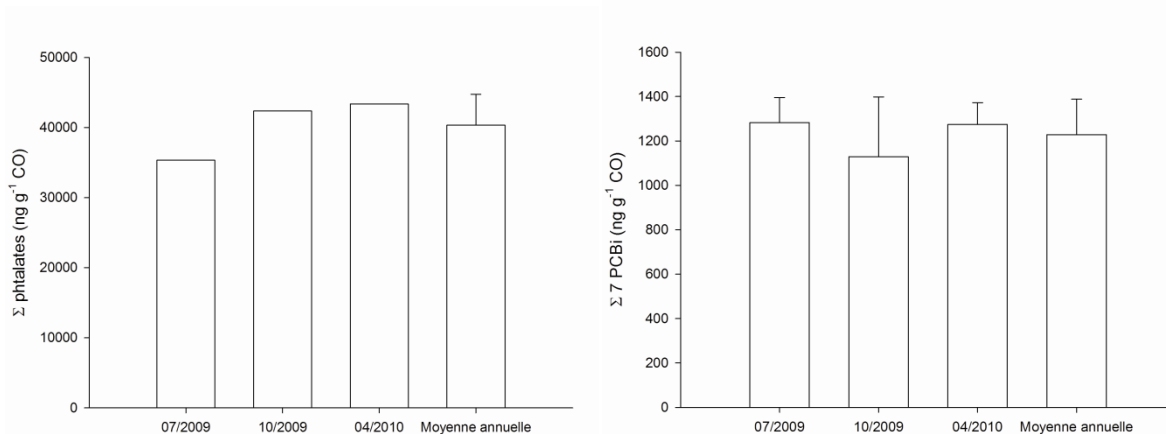


Figure 4. Teneurs en PCB et en phtalates dans le sédiment ( $\text{ng g}^{-1} \text{CO}$ ).

### 3.1.2 Bioaccumulation et distribution tissulaire des CPF chez le chevine

Tous les CPF recherchés dans les chevaines ont été détectés (Tableau 3). Les niveaux les plus élevés sont observés dans le plasma ( $p < 0,01$ ) et sont de 7 à 56 fois supérieurs à ceux déterminés dans les tissus. Une forte variabilité inter-individuelle est également observée, *a priori* non liée au sexe des individus ( $p > 0,05$ ), bien qu'il soit difficile de conclure vu le faible effectif de la population étudiée (3 mâles, 2 femelles).

En terme de distribution tissulaire, l'évolution est la suivante : plasma > foie > branchies > gonades > muscle, ce qui est cohérent avec des observations chez la truite arc-en-ciel *Oncorhynchus mykiss* [12] ou l'esturgeon *Acipenser sinensis* [13]. Les CPF possèdent une forte affinité pour les protéines de transport plasmatiques [14, 15] et les protéines de liaison hépatique aux acides gras [16]. Cette affinité pourrait expliquer les teneurs en CPF plus élevées, observées dans le plasma et le foie des chevaines, phénomène également observé chez d'autres espèces [12, 17, 18]. Hoff et al. [19] ont montré que, chez le tacaud (*Trisopterus luscus*), le niveau de CPF était corrélé positivement au taux de protéines, plutôt qu'au taux de lipides. Kelly et al. (2009) [20] ont ainsi suggéré de normaliser les teneurs en CPF par rapport à la teneur en protéines, afin de comparer de manière plus pertinente les variations inter-individuelles et inter-spécifiques des niveaux de CPF. Appliquée à nos données, cette approche a permis de réduire la variabilité inter-tissulaire, les niveaux plasmatiques demeurant néanmoins largement plus élevés que ceux observés dans les tissus (Tableau 3). Ceci s'explique peut-être par la recirculation entéro-hépatique des CPF chez les poissons (Martin et al., 2003). Il est également probable que la normalisation par rapport à la teneur en protéines spécifiques (ex : albumine plasmatique) puisse être plus appropriée que la normalisation par rapport au taux de protéines totales.

**Tableau 3. Teneurs en CPF dans les tissus de *L. cephalus* (ng g<sup>-1</sup> poids frais). Moyenne ± écart-type (n=5) / min-max. ww : poids frais; protw : masse de protéines. nd: non dosé (faible taux de récupération); \* : LOD < C < LOQ**

	Plasma	Foie	Branchies	Gonades	Muscle
<b>PFHxA</b>	0,2 ± 0,3* (0,03–0,7)	< 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,2
<b>PFHpA</b>	0,3 ± 0,4 (0,05–1,1)	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
<b>PFOA</b>	1,5 ± 0,9 (0,87–3,1)	0,1 ± 0,1* (<0,07–0,2)	0,1 ± 0,1* (<0,07–0,2)	0,1 ± 0,1* (<0,1–0,2)	0,1 ± 0,1* (< 0,1–0,2)
<b>PFNA</b>	1,0 ± 0,7 (0,5–2,2)	0,1 ± 0,1 (0,05–0,2)	0,2 ± 0,1 (0,14–0,30)	0,1 ± 0,0 (0,1–0,2)	0,1 ± 0,0* (< 0,05–0,1)
<b>PFDA</b>	173 ± 50 (108–222)	21 ± 11 (5–32)	16 ± 5 (11–24)	8,4 ± 1,7 (6,3–10,0)	3,2 ± 1,0 (1,8–4,7)
<b>PFUnA</b>	120 ± 32 (77–163)	14 ± 7 (3–24)	9,8 ± 1,9 (7,6–11)	6,9 ± 1,9 (4,6–9,0)	2,4 ± 0,9 (1,6–3,7)
<b>PFDoA</b>	419 ± 116 (253–556)	54 ± 33 (8,7–90)	44 ± 18 (29–75)	31 ± 9 (20–45)	10 ± 3 (6,8–14)
<b>PFTrA</b>	62 ± 25,5 (32–101)	4,9 ± 2,8 (0,8–7,8)	4,5 ± 1,6 (3,0–6,9)	3,8 ± 1,0 (2,7–5,3)	1,2 ± 0,3 (0,9–1,6)
<b>PFTeA</b>	nd	nd	5,6 ± 4,6 (2,3–13)	nd	1,9 ± 1,2 (1,1–4,0)
<b>∑ acides ng g<sup>-1</sup> ww</b>	<b>777 ± 215</b> (471–1005)	<b>94 ± 54</b> (17–146)	<b>79,7 ± 31</b> (55–134)	<b>51 ± 11</b> (38–80)	<b>19 ± 5</b> (13–26)
<b>∑ acides ng g<sup>-1</sup> protw</b>	<b>12438 ± 4229</b> (7363–16950)	<b>825 ± 509</b> (120–1391)	<b>1166 ± 396</b> (784–1878)	<b>506 ± 94</b> (400–656)	<b>197 ± 54</b> (249–455)
<b>PFBS</b>	0,2 ± 0,3* (0,03–0,7)	< 0,02	< 0,02	< 0,05	< 0,03
<b>PFHxS</b>	28 ± 18 (14–56)	2,2 ± 1,7 (0,8–4,7)	0,5 ± 0,2 (0,3–0,8)	3,5 ± 3,1 (0,9–8,8)	0,1 ± 0,1 (0,05–0,2)
<b>PFHpS</b>	2,7 ± 1,2 (1,5–4,6)	1,4 ± 1,2 (0,4–3,5)	0,3 ± 0,1 (0,3–0,5)	0,4 ± 0,1 (0,2–0,5)	0,1 ± 0,0 (0,05–0,1)
<b>PFOS</b>	2811 ± 834 (1862–3986)	384 ± 139 (155–500)	168 ± 27 (139–205)	163 ± 57 (93,4–240)	45 ± 20 (24–75)
<b>PFDS</b>	9,4 ± 3,3 (5,0–13)	10,0 ± 8,4 (2,7–25)	3,6 ± 0,5 (3,0–4,3)	4,2 ± 1,3 (2,6–6,2)	1,1 ± 0,4 (0,6–1,6)

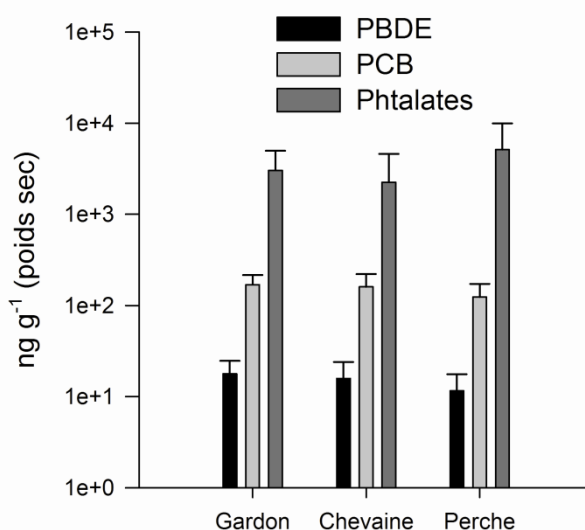
$\sum$ sulfonates ng g <sup>-1</sup> ww	<b>2852 ± 845</b> (1909–4054)	<b>398 ± 147</b> (159–521)	<b>172 ± 27</b> (143–211)	<b>171 ± 58</b> (99–246)	<b>46 ± 20</b> (25–76)
$\sum$ sulfonates ng g <sup>-1</sup> protw	<b>44975 ± 14139</b> (29817–65121)	<b>3436 ± 1380</b> (1132–4440)	<b>2714 ± 1499</b> (1288–5304)	<b>1743 ± 600</b> (1406–3542)	<b>473 ± 209</b> (592–1356)

Le PFOS est le composé le plus abondant chez *L. cephalus*, avec une contribution moyenne de  $73 \pm 6$  % de  $\sum$ CPF (calcul basé sur l'ensemble des échantillons analysés). Comme pour le sédiment, la contribution relative des acides carboxyliques à longue chaîne ( $\geq 10$  C) est notable : PFDoA ( $13,7 \pm 3,4\%$ ), PFDA ( $5 \pm 1$  %) et PUnA ( $3 \pm 1$  %), tandis que la contribution individuelle des autres acides ne dépasse pas 2 % de  $\sum$ CPF. La contribution des acides à longue chaîne passe de 2 % dans l'eau à 17-32 % chez le chevaie, en fonction des tissus considérés. Ces résultats sont en bon accord avec des observations réalisées sur d'autres espèces de poissons dulçaquicoles [21-23].

Les teneurs musculaires en PFOS (24-75 ng g<sup>-1</sup> poids frais) sont comparables avec les seules données existant pour le chevaie, déterminées dans la rivière Roter en Allemagne [24]. Les teneurs hépatiques sont plus élevées que celles observées sur ce même site [24] ainsi que d'autres cours d'eau impactés par des activités industrielles en République Tchèque [25]. Bien que le PFBS et les carboxylates C6-C8 aient été détectés dans la colonne d'eau, ils n'ont pas été détectés chez le chevaie, ce qui confirme le faible potentiel de bioaccumulation de ces composés [26].

### 3.1.3 Bioaccumulation des PBDE, des phtalates et des PCB chez le gardon, le chevaie et la perche : teneurs musculaires

La *Figure 5* représente les teneurs en PBDE, en PCB et en phtalates déterminées chez les trois espèces de poisson cibles. Ces données correspondent aux valeurs moyennes calculées pour l'ensemble des trois campagnes, en incluant individus mâles et femelles car aucune différence significative n'a été observée entre individus de sexe différent (peut-être en raison des effectifs restreints considérés :  $n < 18$  individus/sexe). Par ailleurs, en l'absence de corrélation entre le taux de lipides et les teneurs en micropolluants, ces dernières ont été exprimées en poids sec (sans normalisation par rapport au taux de lipides). La normalisation par rapport au taux de lipides ne modifie d'ailleurs pas les tendances observées sur la *Figure 5*.



**Figure 5 Teneurs musculaires en PBDE, PCB et phtalates chez les trois espèces cibles**

Il apparaît que les teneurs en phtalates (2250-5125 ng g<sup>-1</sup>) sont largement supérieures aux teneurs en en PCB (120-170 ng g<sup>-1</sup> pour la sommes des 7 PCB indicateurs) ou en PBDE (12-18 ng g<sup>-1</sup>). Pour les PCB et

les PBDE, les teneurs les plus élevées sont observées chez les cyprinidés ( $p < 0,05$ ). Ce résultat n'était pas attendu car la perche se situe *a priori* à un niveau trophique plus élevé que le gardon et la chevaîne et la bioamplification des PCB et des PBDE a été observée dans de nombreux milieux aquatiques [27]. Par contre, pour les phtalates, la tendance est inverse et les teneurs les plus élevées sont observées chez la perche. Il se trouve que les voies de la biotransformation sont différentes pour les trois familles de composés considérés notamment en phase I. Ainsi, pour les PCB et les PBDE, le cytochrome P-450 *CYP1A1* est mis en jeu [46; 47], tandis que pour les phtalates, le cytochrome P-450 *CYP4A1* intervient [45]. Des variations inter-spécifiques dans les capacités d'induction des contaminants étudiés vis-à-vis des deux classes cytochromes impliquées pourraient partiellement expliquer ces résultats. On notera que des tendances similaires sont observées même après normalisation par rapport au taux de lipides, qui n'est donc pas une variable explicative des différences inter-spécifiques observées (pour le site de Viry-Châtillon et pour l'échantillon considéré).

Pour les trois familles des micropolluants, une variation saisonnière des teneurs musculaires est également observée ; cette différence est de faible amplitude mais s'avère néanmoins être significative chez le gardon et chez la perche (*N.B.* : pas de tests statistiques pour la chevaîne en raison de la faiblesse de l'effectif échantillonné). Chez ces deux espèces, les teneurs en PBDE et en PCB sont minimales en juillet, ce qui peut s'expliquer par une élimination accrue des composés lipophiles en période de ponte [28]. Inversement, les teneurs en phtalates sont minimales lors de la période de reproduction, peut-être en raison d'un métabolisme accru de ces composés. On notera également qu'aucune corrélation n'a été observée entre la masse ou la longueur des individus et leur niveau d'imprégnation par les PCB, les PBDE ou les phtalates.

Comme observé précédemment chez le gardon et le goujon [29] ou chez le gammare [11], le profil moléculaire des PBDE, chez les trois espèces de poissons étudiées, est dominé par le BDE-47 et le BDE 100. Le BDE-209, largement majoritaire dans le sédiment, n'a été détecté que dans 9 % des gardons, 20 % des chevaines et 13 % des perches, ce qui confirme sa faible bioaccumulation, liée à sa faible biodisponibilité et à sa possible débromation *in vivo*, largement documentées par ailleurs [27]. Contrairement aux observations faites pour les PBDE, le profil moléculaire des PCB est très proche de celui observé dans le sédiment, les composés majoritaires étant les PCB-153, -138 et -180. Enfin les phtalates majoritaires dans le muscle de poisson sont le DiBP, le DnBP et le DEHP.

### ***3.1.4 Distribution tissulaire des PBDE, des PCB et des phtalates chez le gardon***

Les teneurs en PBDE, PCB et phtalates mesurées dans les tissus de gardon lors de chacune des trois campagnes de prélèvement sont représentées ci-après (

*Figure 6*). Ces valeurs sont exprimées en  $\text{ng g}^{-1}$  de poids sec car les quantités de tissus récupérées ne permettaient pas de réaliser à la fois la détermination du taux de lipides et celle des teneurs en micropolluants.

Pour les trois familles de contaminants, une importante variabilité interindividuelle est observée, ce qui est cohérent avec de précédentes observations [30]. D'une manière générale, l'évolution des teneurs est la suivante : gonades > foie > muscle.

Dans le cas des phtalates, aucune différence statistique n’a pu être mise en évidence entre les teneurs observées dans les différents tissus au mois de juillet (post-reproduction) tandis que la tendance décrite précédemment était observée en octobre. En avril, période précédant immédiatement la ponte, les teneurs hépatiques et gonadiques en phtalates ne sont pas significativement différentes l’une de l’autre mais sont, en revanche, supérieures aux teneurs musculaires. Ces mêmes teneurs hépatiques et gonadiques sont minimales en avril, dans la période précédant la ponte. Cette tendance est peut-être liée à une variation du taux de lipides dans ces organes (non vérifiée, quantité insuffisante de tissus) ou à une différence d’activité métabolique. Dans le cas des PCB, les teneurs gonadiques et hépatiques ne sont jamais significativement différentes entre elles ; elles sont cependant systématiquement supérieures à celles mesurées dans le muscle. Enfin, la tendance gonades > foie > muscle est observée dans le cas des PBDE quelle que soit la période d’échantillonnage. Cette différence de comportement entre PCB et PBDE est peut-être due au métabolisme hépatique des PBDE [31].

Il est intéressant de noter que, dans le cas des phtalates le rapport des teneurs hépatique et musculaire (RHM) et le rapport des teneurs gonadique et musculaire (RGM) ne présentent pas de variation saisonnière significative. Inversement, les valeurs de RHM et RGM calculées pour les PBDE et les PCB sont significativement plus élevées lors de la période post-reproduction (juillet). Ces résultats suggèrent une accumulation préférentielle des contaminants halogénés dans les gonades et le foie durant la période précédant la ponte (automne-printemps).

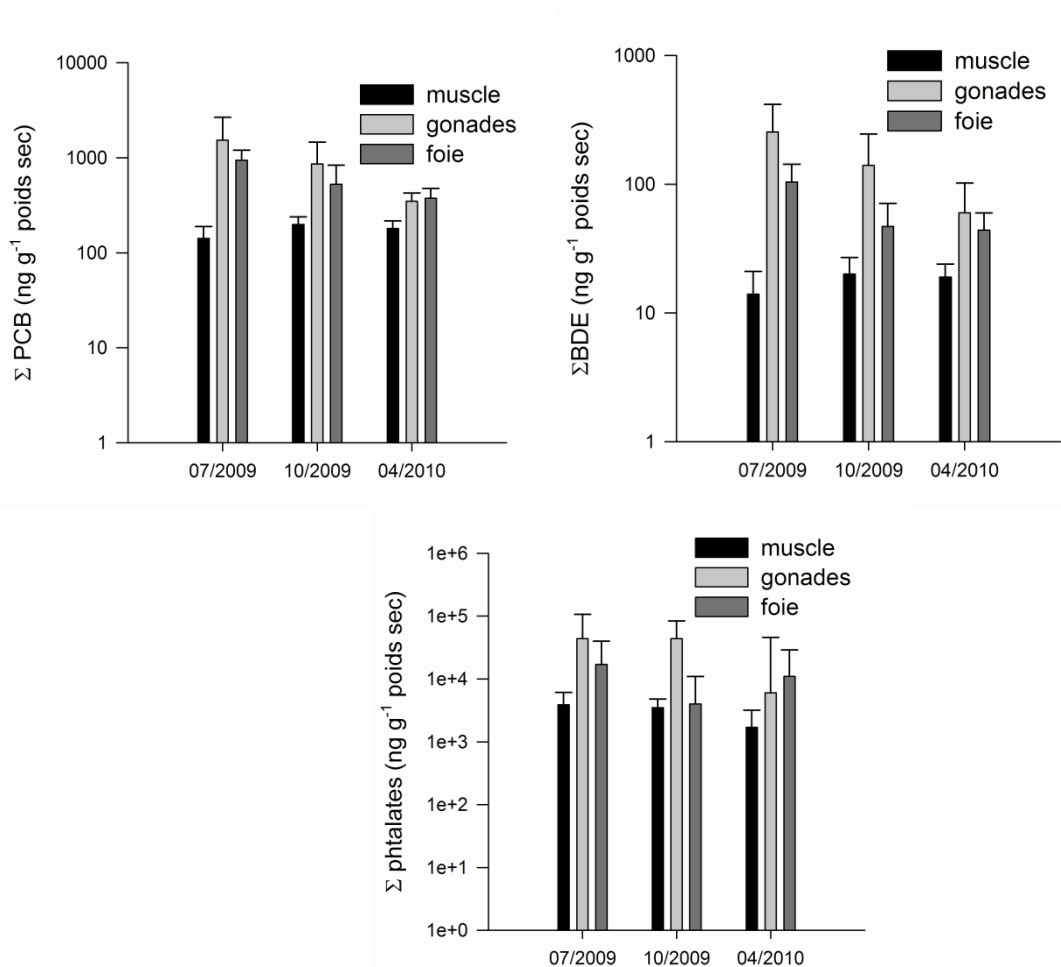


Figure 6. Distribution tissulaire des PBDE, des PCB et des phtalates chez le gardon

### 3.1.5 Facteurs de bioaccumulation et facteurs d’accumulation biote-sédiment

#### Cas des CPF

Le facteur de bioaccumulation (BAF, en L kg<sup>-1</sup>) est défini par la relation suivante :  $BAF = C_{\text{biote}}/C_{\text{eau}}$ ,

où  $C_{\text{biote}}$  est exprimée en  $\text{ng g}^{-1}$  tissus frais et  $C_{\text{eau}}$  est exprimée en  $\text{ng L}^{-1}$ . Le BAF a été calculé pour chaque tissu ainsi que pour le plasma (*Tableau 4*). Les valeurs de  $\log \text{BAF}_{\text{muscle}}$  sont comprises entre 1,6 – 5,0. Pour les acides à longue chaîne ( $\geq \text{C10}$ ),  $\log \text{BAF}$  est plus élevé que pour le PFOS, composé largement majoritaire dans tous les tissus/fluides. Ce résultat est en bon accord avec les observations faites lors de l'exposition de truites arc-en-ciel aux CPF en conditions contrôlées [12]. On notera également que les valeurs de  $\log \text{BAF}_{\text{muscle}}$  déterminées dans cette étude pour le PFNA et le PFHxS sont environ 2 unités log plus faibles que celles déterminées précédemment [4, 32]. Pour le PFOS, la valeur de  $\log \text{BAF}_{\text{muscle}}$  déterminée dans cette étude (3,4) est, en revanche, très proche des valeurs calculées pour le chevaine (3,7) sur un autre site [24] ou pour l'anguille européenne *Anguilla anguilla* (3,5) [4].

Tant pour les acides carboxyliques que pour les sulfonates,  $\log \text{BAF}$  est corrélé positivement avec la longueur de la chaîne alkyle, dans tous les tissus ( $p < 0,001$ ,  $R^2 > 0,86$ ). Ce résultat est en bon accord avec les observations de Kwadijk et al. [4] qui ont observé une corrélation similaire pour les acides C7-C9 et les sulfonates C4/C8. Cette observation est également cohérente avec le fait que les CPF à longue chaîne possèdent des coefficients de partage protéine-eau plus élevés, ce qui favoriserait leur bioaccumulation [20]. En basant notre calcul sur les équations des différentes régressions linéaires, nous avons déterminé que, à longueur de chaîne alkyle égale, le BAF des sulfonates ( $n \text{ C} \geq 7$ ) était plus élevé que celui des acides carboxyliques (ex :  $\sim 2,7$  unités log dans le muscle), conformément aux observations faites pour d'autres espèces de poissons [4, 12].

Très peu d'études ont été consacrées à la détermination du coefficient d'accumulation biote-sédiment (BSAF) pour les CPF, alors que ce paramètre peut s'avérer pertinent pour les modèles prédictifs de bioaccumulation. Le BSAF exprime la bioaccumulation nette d'un contaminant par un organisme dans un milieu de contamination donnée (et dont la contamination est appréhendée via celle du sédiment). Cette accumulation est le résultat de différents processus, via différentes voies d'exposition et le BSAF des organismes non benthiques ne peut être déterminé que par le biais d'études *in situ* [33]. Higgins et Luthy [34] ont démontré la faible pertinence d'une normalisation des teneurs dans le biote par rapport au taux de lipides, en raison du caractère lipophile des CPF. Par conséquent, le BSAF non normalisé par rapport au taux de lipides a été défini ainsi :  $\text{BSAF}^{\text{pf}} = C_{\text{biote}} / C_{\text{séd}}$  [34], où  $C_{\text{biote}}$  est exprimée en  $\text{ng g}^{-1}$  poids frais et  $C_{\text{séd}}$  est exprimée en  $\text{ng g}^{-1}$  de carbone organique (CO). Les valeurs de BSAF indiquées dans le tableau 4 sont comprises entre -0,1 et 4,3. Il s'agit des premières valeurs déterminées pour des CPF autres que le PFOS. Higgins et al. [9] ont montré que les CPF adsorbés sur des sédiments étaient facilement absorbés par l'oligochète aquatique *Lumbriculus variegatus*. Leur calcul, basé sur les teneurs en CPF dans l'organisme entier, ont conduit à la détermination de  $\log \text{BSAF}^{\text{pf}}$  dans la gamme 0,4 – 1,0 pour les acides et 0,2 – 1,0 pour les sulfonates. Récemment, de Vos et al. [35] ont calculé pour le PFOS des  $\text{BSAF}^{\text{pf}}$  non normalisés par rapport au taux de CO. La valeur moyenne était de 10 pour les poissons carnivores primaires et secondaires. Cette valeur est identique à celle obtenue dans notre étude (10 si  $\text{BSAF}^{\text{pf}}$  est calculé sans normalisation par rapport au CO). Cette valeur est également en bon accord avec celle déterminée pour l'amphipode *Monoporeia affinis* ( $\log \text{BSAF}$ : 6,3-10,0) [36]. La similarité des valeurs de  $\text{BSAF}_{\text{PFOS}}$  déterminées pour de nombreux organismes, dans différents milieux, suggère que le BSAF puisse être un paramètre pertinent, utile pour la prédiction de la bioaccumulation des CPF sur la seule base des teneurs sédimentaires.

**Tableau 4. BAF et  $\text{BSAF}^{\text{pf}}$  chez le chevaine (moyenne  $\pm$  écart-type,  $n=5$ ). nc: non calculé car le composé n'a pas été détecté dans au moins un compartiment; nd: non déterminé (méthode non validée).**

	BAF		$\text{BSAF}^{\text{pf}}$	
	Foie	Muscle	Foie	Muscle
<b>PFHpA</b>	nc	nc	nc	nc
<b>PFOA</b>	7,3 $\pm$ 6,3	nc	nc	nc
<b>PFNA</b>	14,8 $\pm$ 4,6	4,4 $\pm$ 2,2	0,1 $\pm$ 0,1	0,1 $\pm$ 0,0

<b>PFDA</b>	1,2 10 <sup>3</sup> ± 3,8 10 <sup>2</sup>	243 ± 75	3,3 ± 1,8	0,5 ± 0,2
<b>PFUnA</b>	1,1 10 <sup>5</sup> ± 6,0 10 <sup>4</sup>	180 ± 62	2,3 ± 1,2	0,4 ± 0,1
<b>PFDoA</b>	4,5 10 <sup>5</sup> ± 2,7 10 <sup>5</sup>	755 ± 222	1,5 ± 0,9	0,3 ± 0,1
<b>PFTrA</b>	nc	nc	0,8 ± 0,4	0,2 ± 0,0
<b>PFTeA</b>	nc	nc	nd	0,1 ± 0,1
<b>PFBS</b>	nc	nc	nc	nc
<b>PFHxS</b>	37,4 ± 16,6	8,0 ± 4,3	1,0 ± 0,9	0,1 ± 0,0
<b>PFHpS</b>	23,0 ± 6,7	6,1 ± 2,3	2,7 ± 2,3	0,2 ± 0,1
<b>PFOS</b>	1,2 10 <sup>4</sup> ± 2,0 10 <sup>3</sup>	3,3 10 <sup>3</sup> ± 1,5 10 <sup>3</sup>	4,3 ± 1,6	0,5 ± 0,2
<b>PFDS</b>	nc	nc	3,9 ± 3,2	0,4 ± 0,2

### *Cas des PBDE, des PCB et des phtalates*

Les facteurs d'accumulation biote-sédiment pour les PBDE, les PCB et les phtalates sont présentés ci-après (Tableau 5). Pour les PBDE, les valeurs de BSAF varient de 0,1 à 29,2 chez le gardon. Chez le chevaïne, ces valeurs sont du même ordre de grandeur et varient de 0,3 ± 0,4 pour le BDE-209 à 23,0 ± 14,7 pour le BDE-28, tandis qu'elles sont moins importantes chez les perches (0,1-9,6). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans la littérature [37]. On remarquera que les valeurs de BSAF les plus élevées sont observées pour les BDE -28 et -47, sans doute en raison de leur formation par métabolisation *in vivo* de congénères de degré de bromation supérieur. Les variations inter-spécifiques observées pour un même composé traduisent vraisemblablement des différences métaboliques [27, 38]. Les valeurs de BSAF observées pour les PCB sont plus faibles et sont comprises entre 1,6 et 5,5. Un résultat analogue a été observé par de Bruyn et al. [39] chez la moule bleue *Mytilus edulis* ; chez ce mollusque bivalve, les valeurs de BSAF déterminées pour les PBDE sont en effet environ 2 à 3 fois plus élevées que celles déterminées pour les PCB d'hydrophobicité équivalente ( $K_{OW}$  voisins). Il est important de noter qu'on n'observe pas de différences aussi importantes entre PCB qu'entre PBDE, sans doute en raison du métabolisme moindre des premiers

**Tableau 5. Facteur d'accumulation biote-sédiment (BSAF)**

	<b>BDE-28</b>	<b>BDE-47</b>	<b>BDE-99</b>	<b>BDE-100</b>	<b>BDE-153</b>	<b>BDE-154</b>	<b>BDE-209</b>
<b>PBDE</b>							
	Gardon	29,2 ± 6,1	19,2 ± 4,5	0,9 ± 0,1	6,9 ± 2,0	2,0 ± 1,0	9,1 ± 3,0
	Chevaïne	23,0 ± 14,7	7,6 ± 4,6	0,02 ± 0,01	4,1 ± 2,6	4,3 ± 2,9	8,3 ± 6,1
	Perche	6,8 ± 1,2	9,6 ± 1,6	4,0 ± 0,7	6,9 ± 1,1	4,1 ± 0,7	4,4 ± 0,4
	<b>CB-28</b>	<b>CB-52</b>	<b>CB-101</b>	<b>CB-118</b>	<b>CB-138</b>	<b>CB-153</b>	<b>CB-180</b>
<b>PCB</b>							
	Gardon	2,0 ± 2,7	2,9 ± 2,1	5,5 ± 3,8	3,6 ± 2,0	3,6 ± 1,9	4,8 ± 2,6
	Chevaïne	1,6 ± 2,0	1,9 ± 1,2	3,6 ± 2,3	1,9 ± 1,0	1,6 ± 0,9	2,5 ± 1,3
	Perche	2,2 ± 2,8	2,2 ± 1,2	3,8 ± 2,5	3,0 ± 1,4	3,3 ± 1,7	4,6 ± 2,4
	<b>DEP</b>	<b>DiBP</b>	<b>DnBP</b>	<b>BBP</b>	<b>DEHP</b>		
<b>Phtalates</b>							
	Gardon	2,5 ± 2,6	62,5 ± 26,5	5,5 ± 4,8	4,3 ± 2,7	1,0 ± 2,7	
	Chevaïne	7,1 ± 9,1	41,4 ± 13,3	6,0 ± 2,3	4,6 ± 7,8	0,5 ± 0,7	
	Perche	3,4 ± 1,9	123,5 ± 75,3	11,8 ± 12,0	2,8 ± 1,6	1,3 ± 0,7	



Par ailleurs, bien que les phtalates soient susceptibles d'être métabolisés *in vivo* sous l'action d'estérases [40], les valeurs de BSAF calculées pour les phtalates sont comparables à celles déterminées pour les composés lipophiles halogénés. Ces valeurs sont cohérentes avec celles calculées par Huang et al. [41] pour six espèces de poissons dulçaquicoles. Ces mêmes auteurs avaient également mis en évidence d'importantes différences interspécifiques qui ne sont pas observées entre le gardon, le chevine et la perche (DiBP excepté).

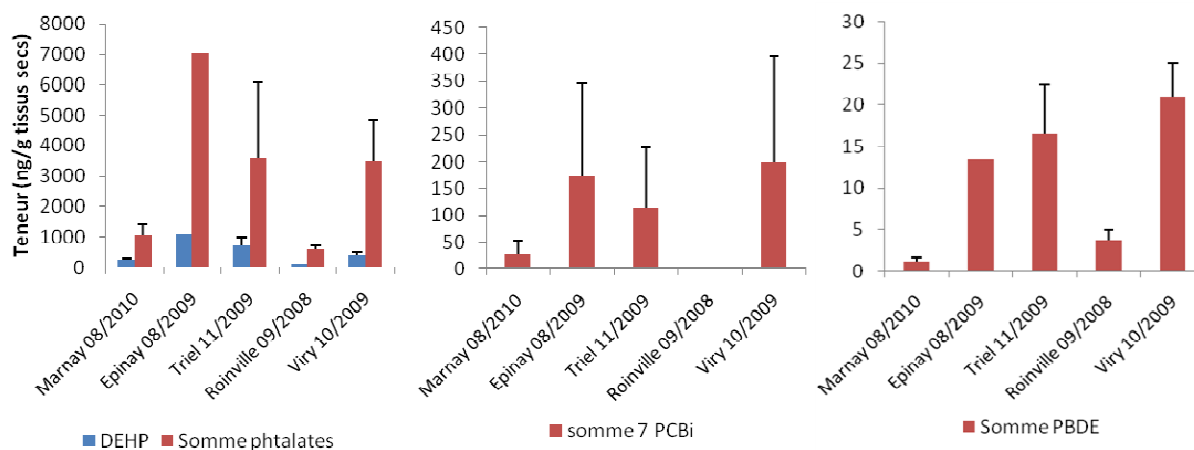
On notera enfin que les valeurs de BSAF calculées pour les trois espèces de poissons étudiées sont plus élevées (~ 10 fois pour les PBDE) que celles déterminées chez le macro invertébré benthique *Gammarus pulex* en différents sites du bassin versant de l'Orge [11]. Dans le cas des PBDE et des PCB, ceci s'explique peut-être par la bioamplification observée pour ces composés dans différents réseaux trophiques [27].

## 3.2 Contamination du gardon dans la Seine en amont et en aval de l'agglomération parisienne – Comparaison avec l'Orge

### 3.2.1 Niveaux de contamination des gardons en amont et aval de Paris

Pour chaque famille de composés les teneurs musculaires chez le gardon en amont et aval de Paris sont présentés sur la *Figure 7*. Les niveaux les plus élevés sont rencontrés à Epinay pour les phalates et les PCB. Ce résultat avait été observé déjà par le passé pour les PCB avec des valeurs allant jusqu'à 8000 ng/g poids sec en 1996 [42]. Concernant les PBDE les niveaux sont équivalents entre Epinay et Triel.

Les valeurs obtenues pour le DEHP sont comparables à celles rapportés par Vethaak et al [43] pour la Brème (*Abramis Brama*) de 280 à 6012 ng g<sup>-1</sup> de poids sec aux Pays-Bas ainsi que celles rapportées par Huang et al [44] chez la perche (*Acanthopagrus Schlegeli*) de 7700 ng g<sup>-1</sup> de poids sec à Taiwan.



**Figure 7 : Comparatif des teneurs musculaires en phtalates, PCB et PBDE chez les gardons prélevés dans la Seine et dans l'Orge.**

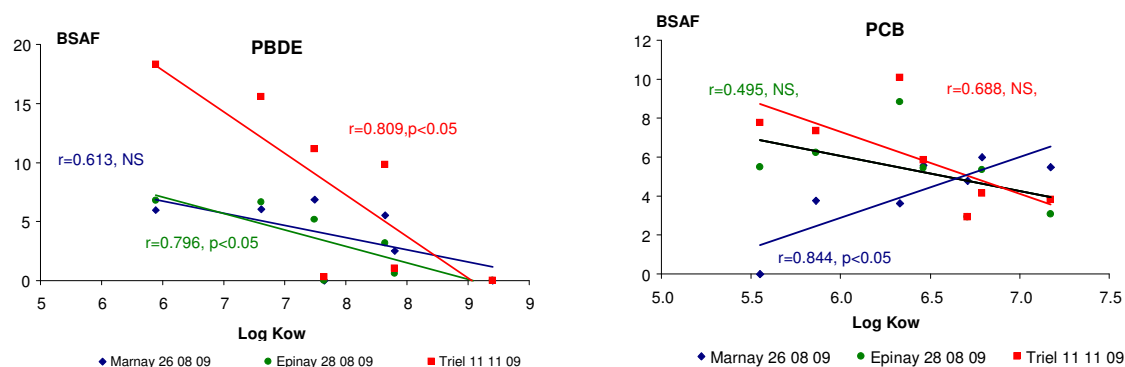
Les valeurs de log BAF sont présentées dans le *Tableau 6*. Celles ci sont globalement plus faibles à Marnay, quel que soit le type de composé. On observe une augmentation de la tendance à la bioaccumulation dans le muscle de gardon pour les phtalates et les PCB les plus lourds. Inversement, dans le cas des PBDE, les valeurs maximales sont observées pour les congénères tri- et tétra-bromés. Ceci s'explique peut-être par le fait que les PBDE les plus lourds (*i*) sont principalement associés aux matières en suspension ou (*ii*) peuvent être débromés pour donner des BDE de degré de bromation inférieur, ce qui expliquerait en partie pourquoi ils présentent des valeurs de log BAF plus faibles que les PBDE plus légers. Le coefficient de

bioconcentration dans le gardon a été calculé à partir de la teneur musculaire et de la concentration dans l'eau ( $BAF = \frac{[muscle] \text{ ng.kg}^{-1}}{[eau] \text{ ng.L}^{-1}}$ ). Ces résultats sont une valeur indicative de la bioconcentration globale par les organismes, celui-ci se calculant plus généralement sur les individus entiers.

**Tableau 6 : Valeurs de log BAF pour les différents composés à Marnay, Epinay et Triel**

log BAF	poids moléculaire	Marnay	Epinay	Triel
DEP	222	3.06	3.41	3.00
DiBP	278	2.53	3.17	3.09
DnBP	278	3.21	3.84	3.97
BBP	312	3.55	4.14	4.87
DEHP	391	3.39	3.79	3.26
DnOP	391	3.50	5.52	3.57
<b>PCB</b>				
28	257	1.80	3.90	4.16
52	291	2.48	4.27	4.37
110	326	2.15	5.10	4.41
118	326	1.98	5.13	4.12
153	361	2.13	5.63	4.10
138	361	2.04	5.72	5.16
180	395	1.42		3.87
<b>BDE</b>				
BDE 28	407	4.11	5.09	5.17
BDE 47	486	4.41	5.51	5.54
BDE 100	565	4.30	5.32	5.71
BDE 99	565	2.14	1.89	4.01
BDE 154	644	4.55	5.61	5.46
BDE 153	644	3.62	4.12	4.38

L'évolution du BSAF a été étudiée en fonction du log  $K_{OW}$  des différents composés (Figure 8). Des corrélations significatives ont été observées pour les PCB et les PBDE qui sont les composés les plus lipophiles avec cependant un comportement opposé pour le site de Marnay. Ces résultats peuvent être liés, d'une part, aux voies métaboliques particulières des différents composés avec une débromation pour les PBDE d'autre part, à une saturation des processus d'accumulation aux sites les plus pollués et, enfin, à l'influence de l'âge des individus. Celui-ci peut différer selon les sites : à Marnay, en effet, les poissons étaient dans l'ensemble, plus petits qu'aux 2 autres sites (Tableau 1) ; on peut donc émettre l'hypothèse qu'il s'agissait d'individus plus jeunes.

**Figure 8 : Evolution du BSAF en fonction du log Kow des PCB et des PBDE à Marnay, Epinay et Triel**

### 3.2.2 Comparaison des niveaux de contamination des gardons de la Seine et de l'Orge

Les teneurs musculaires en phtalates dans les gardons de l'Orge sont très faibles en tête de bassin. A l'exutoire, elles sont cependant comparables aux niveaux observés à Triel. Concernant les PCB, les valeurs déterminées pour le site de Viry-Châtillon sont voisines de celles du site d'Epinay, le plus pollué. Les niveaux de contamination en PBDE des gardon de l'Orge sont déjà élevés en tête de bassin (Roinville) et sont, à l'exutoire de l'Orge, supérieurs à ceux observés dans la Seine à l'aval de Paris (Figure 7). La comparaison de la contamination de l'eau brute avec la contamination du muscle de gardon aux différents sites étudiés, montre une bonne corrélation pour les PCB ( $R^2=0.92$ ,  $p<0.05$ ). Concernant les PBDE et les

phtalates, on observe seulement une tendance ( $R^2=0,78$  et  $0,37$ , respectivement,  $p>0,05$ ) du fait du nombre limité de sites qui rendent le test statistique très exigeant.

Les niveaux de PCB ont pu être comparés aux données du site <http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/resultats.html> pour un site en aval de Paris ainsi que 3 affluents de la Seine (Figure 9).

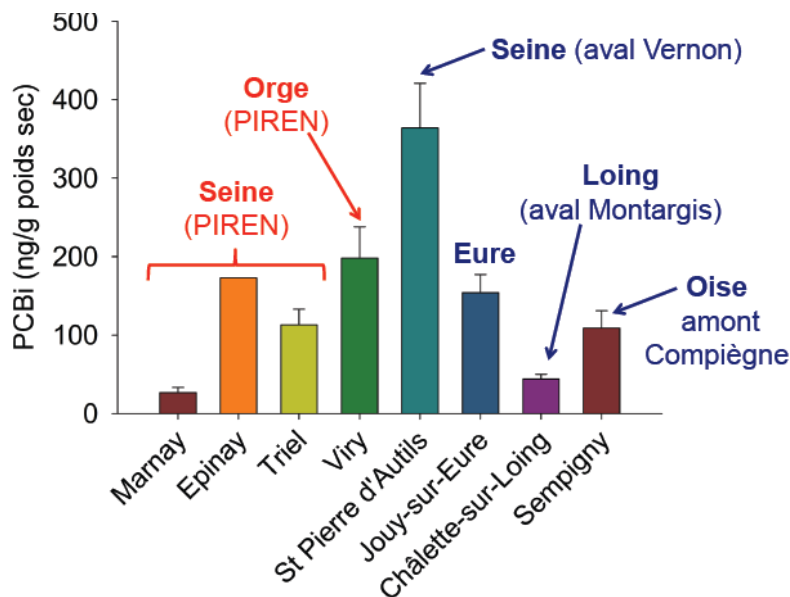
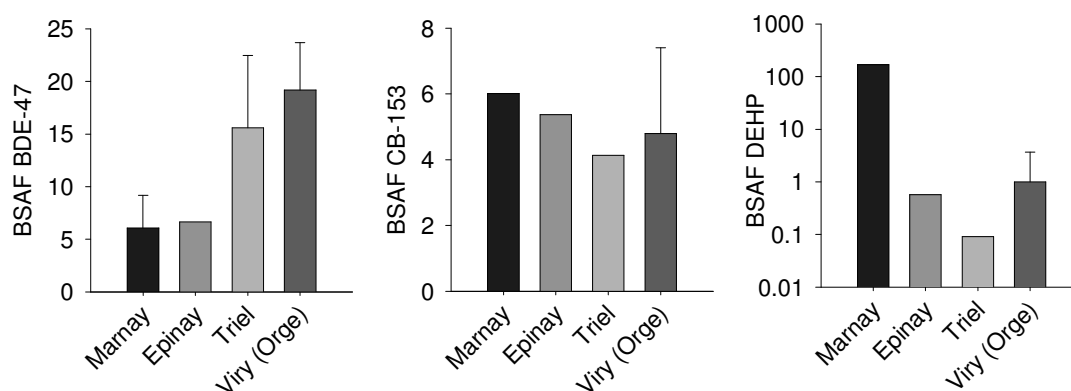


Figure 9 : Teneurs musculaires en PCB chez le gardon dans la Seine et quatre de ses affluents

La Figure 10 représente les valeurs du BSAF calculées pour un composé représentatif de chaque famille : le BDE-47, le PCB-153 et le DEHP.

Dans le cas de composés métabolisables (DEHP) ou issus pour partie de processus de métabolisation *in vivo* (BDE-47), on observe à la fois une importante variabilité inter-individuelle et inter-site. Cette variabilité est vraisemblablement contrôlée par différents paramètres tels le niveau de contamination ambiant, les caractéristiques écologiques et physiologiques de l'espèce et des individus considérés (longévité, capacité de métabolisation et/ou d'excrétion, taux de lipides...), le statut reproductif mais également des variables saisonnières telles la température ou la disponibilité de nourriture.

Dans le cas des PCB, composés plus résistants à la biodégradation que les phtalates ou les PBDE, la variabilité inter-sites est beaucoup plus faible (facteur 1,5 entre les valeurs minimale et maximale). Ceci tendrait à suggérer que le BSAF puisse, dans le cas des PCB, être plus facilement utilisé dans des modèles prédictifs de bioaccumulation. Cette hypothèse devra cependant être confirmée sur un jeu de données plus conséquent.



**Figure 10 : Variabilité du BSAF pour le DEHP, le PCB-153 et le BDE-47 à Marnay, Epinay, Triel et Viry-Châtillon.**

## 4 Conclusions et perspectives

Les travaux réalisés sur le site atelier de l'Orge aval ont permis de mieux caractériser la bioaccumulation des phtalates, des PCB et des PBDE chez trois espèces de poissons communément employées dans les études de surveillance de la qualité des milieux aquatiques : le gardon, le chevine et la perche. Des variations saisonnières des teneurs musculaires, faibles mais néanmoins significatives, ont été observées chez les trois espèces, paramètre qui devra ainsi être pris en compte pour l'interprétation des résultats issus de nouvelles campagnes de prélèvements. Par ailleurs, la répartition tissulaire de ces contaminants hydrophobes a également été étudiée chez le gardon. Une accumulation préférentielle dans les tissus gonadiques et hépatiques a pu être observée, le muscle étant relativement moins contaminé.

Les travaux réalisés sur les CPF en fin de phase V ont permis de mettre en évidence la bioaccumulation de ces composés par le chevine, avec des BAF relativement élevés, notamment dans le cas des acides et des sulfonates à longue chaîne.

Enfin, l'étude approfondie de la bioaccumulation des xénobiotiques hydrophobes par le gardon dans la Seine et l'Orge tend à démontrer *(i)* que cette espèce très ubiquiste reflète assez bien le niveau de contamination de son environnement et *(ii)* représente ainsi une espèce sentinelle adaptée au suivi de la contamination des eaux de surface du bassin de la Seine. Les valeurs de BSAF ont été déterminées pour l'ensemble des contaminants considérés ; la robustesse de ce paramètre devra être testée lors de futures campagnes, sur d'autres sites et d'autres espèces en vue de son utilisation dans les modèles prédictifs de bioaccumulation.

## 5 Remerciements

Nous tenons à remercier le programme PIREN-Seine pour le financement de ce projet, le Conseil Régional Ile-de-France pour l'attribution de l'allocation de recherche de Khawla Tlili (R2DS), ainsi que l'ONEMA pour son assistance technique lors des campagnes de pêche électrique.

## 6 Références

1. Tlili, K., F. Alliot, M. Blanchard, C. Bourges, M. Chevreuil, A. Desportes, M.J. Teil, P. Labadie, O. Geffard, and R. Tutundjian, *Utilisation de Gammarus pulex (crustacé, amphipode) comme indicateur de la contamination en xénobiotiques hydrophobes et de l'impact reprotoxique du bassin versant de l'Orge*, in *Rapport d'activité PIREN-Seine*. 2009.
2. Labadie, P., *Acides et sulfonates perfluorés dans les eaux de surface : exemple de la Seine à Paris* in *Rapport d'activité PIREN-Seine*. 2009.
3. Labadie, P. and M. Chevreuil, *Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France)*. *Environmental Pollution*, 2011. **159** (391-397).
4. Kwadijk, C.J.A.F., P. Korytár, and A.A. Koelmans, *Distribution of perfluorinated compounds in aquatic systems in The Netherlands*. *Environmental Science & Technology*, 2010. **44** (10): p. 3746-3751.
5. Möller, A., L. Ahrens, R. Surm, J. Westerveld, F. van der Wielen, R. Ebinghaus, and P. de Voogt, *Distribution and sources of polyfluoroalkyl substances (PFAS) in the River Rhine watershed*. *Environmental Pollution*, 2010, sous presse.
6. McLachlan, M.S., K.E. Holmström, M. Reth, and U. Berger, *Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent*. *Environmental Science & Technology*, 2007. **41**(21): p. 7260-7265.
7. Veyrand, B., S. Durand, P. Marchand, J.P. Antignac, and B. Le Bizec, *Determination of perfluorinated compounds in French river water samples using LC-MS/MS* *Organohalogen Compounds*, 2008. **70**: p. 1141-1144.
8. Ahrens, L., S. Taniyasu, L.W.Y. Yeung, N. Yamashita, P.K.S. Lam, and R. Ebinghaus, *Distribution of polyfluoroalkyl compounds in water, suspended particulate matter and sediment from Tokyo Bay, Japan*. *Chemosphere*, 2010. **79**(3): p. 266-272.
9. Higgins, C.P. and R.G. Luthy, *Modeling sorption of anionic surfactants onto sediment materials: an a priori approach for perfluoroalkyl surfactants and linear alkylbenzene sulfonates*. *Environmental Science & Technology*, 2007. **41**(9): p. 3254-3261.
10. Higgins, C.P. and R.G. Luthy, *Sorption of perfluorinated surfactants on sediments* *Environmental Science & Technology*, 2006. **40**(23): p. 7251-7256.
11. Tlili, K., F. Alliot, M. Blanchard, C. Bourges, M. Chevreuil, A. Desportes, M.J. Teil, P. Labadie, O. Geffard, and R. Tutundjian, *Utilisation de Gammarus pulex (crustacé, amphipode) comme indicateur de la contamination en xénobiotiques hydrophobes et de l'impact reprotoxique du bassin versant de l'Orge* in *Rapport d'activité PIREN-Seine*. 2009.
12. Martin, J.W., S.A. Mabury, K.R. Solomon, and D.C.G. Muir, *Bioconcentration and tissue distribution of perfluorinated acids in rainbow trout (Oncorhynchus mykiss)*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003. **22**(1): p. 196-204.
13. Peng, H., Q. Wei, Y. Wan, J.P. Giesy, L. Li, and J. Hu, *Tissue distribution and maternal transfer of poly- and perfluorinated compounds in Chinese Sturgeon (Acipenser sinensis): implications for reproductive risk*. *Environmental Science & Technology*, 2010. **44**(5): p. 1868-1874.
14. Jones, P.D., W. Hu, W. De Coen, J.L. Newsted, and J.P. Giesy, *Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2003. **22**(11): p. 2639-2649.
15. Bischel, H.N., L.A. MacManus-Spencer, and R.G. Luthy, *Noncovalent interactions of long-chain perfluoroalkyl acids with serum albumin*. *Environmental Science & Technology*, 2010. **44**(13): p. 5263-5269.
16. Luebker, D.J., K.J. Hansen, N.M. Bass, J.L. Butenhoff, and A.M. Seacat, *Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein*. *Toxicology*, 2002. **176**(3): p. 175-185.
17. Houde, M., J.W. Martin, R.J. Letcher, K.R. Solomon, and D.C.G. Muir, *Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: a review*. *Environmental Science & Technology*, 2006. **40**(11): p. 3463-3473.
18. Gruber, L., M. Schlummer, J. Ungewiss, G. Wolz, A. Moeller, N. Weise, M. Sengl, S. Frey, M. Gerst, and J. Schwaiger, *Tissue distribution of perfluorooctansulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA)*. *Organohalogen Compounds*, 2007. **69**: p. 2889-2891.
19. Hoff, P.T., K. Van de Vijver, W. Van Dongen, E.L. Esmans, R. Blust, and W.M. De Coen, *Perfluorooctane sulfonic acid in bib (Trisopterus luscus) and plaice (Pleuronectes platessa) from the*

- Western Scheldt and the Belgian North Sea: Distribution and biochemical effects.* Environmental Toxicology and Chemistry, 2003. **22**(3): p. 608-614.
20. Kelly, B.C., M.G. Ikonomou, J.D. Blair, B. SurrIDGE, D. Hoover, R. Grace, and F.A.P.C. Gobas, *Perfluoroalkyl contaminants in an Arctic marine food web: trophic magnification and wildlife exposure.* Environmental Science & Technology, 2009. **43**(11): p. 4037-4043.
  21. Li, X., L. Yeung, M. Xu, S. Taniyasu, P. Lam, N. Yamashita, and J. Da, *Perfluorooctane sulfonate (PFOS) and other fluorochemicals in fish blood collected near the outfall of wastewater treatment plant (WWTP) in Beijing.* Environmental Pollution, 2008. **156**: p. 1298-1303.
  22. Ye, X., H.L. Schoenfuss, N.D. Jahns, A.D. Delinsky, M.J. Strynar, J. Varns, S.F. Nakayama, L. Helfant, and A.B. Lindstrom, *Perfluorinated compounds in common carp (Cyprinus carpio) filets from the Upper Mississippi River.* Environment International, 2008. **34**(7): p. 932-938.
  23. Delinsky, A.D., M.J. Strynar, P.J. McCann, J.L. Varns, L. McMillan, S.F. Nakayama, and A.B. Lindstrom, *Geographical distribution of perfluorinated compounds in fish from Minnesota lakes and rivers.* Environmental Science & Technology, 2010. **44**(7): p. 2549-2554.
  24. Becker, A., S. Gerstmann, and H. Frank, *Perfluorooctanoic acid and perfluorooctane sulfonate in two fish species collected from the Roter Main river, Bayreuth, Germany.* Bulletin of Environmental Toxicology and Chemistry, 2010. **84**: p. 132-135.
  25. Hrádková, P., J. Poustka, J. Pulkrabová, and J. Hajšlová, *Perfluorinated compounds in Czech aquatic environment: fish as bioindicator organism.* Organohalogen Compounds, 2008. **70**: p. 2005-2008.
  26. Conder, J.M., R.A. Hoke, W.d. Wolf, M.H. Russell, and R.C. Buck, *Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds.* Environmental Science & Technology, 2008. **42**(4): p. 995-1003.
  27. Law, R.J., C.R. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski, and C.A. de Wit, *Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment.* Chemosphere, 2006. **64**(2): p. 187-208.
  28. Guiney, P.D., M.J. Melancon, J.J. Lech, and R.E. Peterson, *Effects of egg and sperm maturation and spawning on the distribution and elimination of a polychlorinated biphenyl in rainbow trout (Salmo gairdneri).* Toxicology and Applied Pharmacology 1979. **47**(2): p. 261-272.
  29. Dargnat, C., M.J. Teil, E. Moreau-Guigon, P. Labadie, and M. Chevreuil, *Développement d'une méthodologie d'analyse multi-résidus sur organismes vivants : Application à la contamination du Gardon dans l'Orge.*, in *Rapport d'activité PIREN-Seine.* 2008.
  30. Labadie, P., M. Blanchard, C. Dargnat, A. Desportes, M.J. Teil, K. Tlili, and M. Chevreuil, *Bioaccumulation des phtalates et des éthers de biphényles polybromés par le gardon et le goujon,* in *Rapport d'activité PIREN-Seine.* 2008.
  31. McKinney, M.A., S. De Guise, D. Martineau, P. Béland, A. Arukwe, and R.J. Letcher, *Biotransformation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in beluga whale (Delphinapterus leucas) and rat mammalian model using an in vitro hepatic microsomal assay.* Aquatic Toxicology, 2006. **77**(1): p. 87-97.
  32. Furdui, V.I., N.L. Stock, D.A. Ellis, C.M. Butt, D.M. Whittle, P.W. Crozier, E.J. Reiner, G.M. Muir, and S.A. Mabury, *Spatial distribution of perfluoroalkyl contaminants in lake trout from the Great Lakes.* Environmental Science & Technology, 2007. **41**: p. 1554-1559.
  33. Burkhard, L.P., P.M. Cook, and M.T. Lukaszewicz, *Comparison of Biota-Sediment Accumulation Factors across Ecosystems.* Environmental Science & Technology, 2005. **39**(15): p. 5716-5721.
  34. Higgins, C.P., P.B. McLeod, L.A. MacManus-Spencer, and R.G. Luthy, *Bioaccumulation of perfluorochemicals in sediments by the aquatic oligochaete Lumbriculus variegatus.* Environmental Science & Technology, 2007. **41**(13): p. 4600-4606.
  35. de Vos, M.G., M.A.J. Huijbregts, M.J. van den Heuvel-Greve, A.D. Vethaak, K.I. Van de Vijver, P.E.G. Leonards, S.P.J. van Leeuwen, P. de Voogt, and A.J. Hendriks, *Accumulation of perfluorooctane sulfonate (PFOS) in the food chain of the Western Scheldt estuary: Comparing field measurements with kinetic modeling.* Chemosphere, 2008. **70**(10): p. 1766-1773.
  36. Jacobson, T., K. Holmström, Y. Gongda, A.T. Ford, U. Berger, and B. Sundelin, *Perfluorooctane sulfonate accumulation and parasite infestation in a field population of the amphipod Monoporeia affinis after microcosm exposure.* Aquatic Toxicology, 2010. **98**: p. 99-106.
  37. Van Beusekom, O.C., E. Eljarrat, D. Barcelo, and A.A. Koelmans, *Dynamic modeling of food-chain accumulation of brominated flame retardants in fish from the Ebro River basin, Spain.*

- Environmental Toxicology & Chemistry, 2006. **25**: p. 2253-2560.
38. Veltman, K., J. Hendriks, M. Huijbregts, P. Leonards, M. van den Heuvel-Greve, and D. Vethaak, *Accumulation of organochlorines and brominated flame retardants in estuarine and marine food chains: Field measurements and model calculations*. Marine Pollution Bulletin, 2005. **50**(10): p. 1085-1102.
  39. deBruyn, A.M.H., L.M. Meloche, and C.J. Lowe, *Patterns of Bioaccumulation of Polybrominated Diphenyl Ether and Polychlorinated Biphenyl Congeners in Marine Mussels*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(10): p. 3700-3704.
  40. Staples, C.A., D.R. Peterson, T.F. Parkerton, and W.J. Adams, *The environmental fate of phthalates esters : a literature review*. Chemosphere, 1997. **35**: p. 667-749.
  41. Huang, P.-C., C.-J. Tien, Y.-M. Sun, C.-Y. Hsieh, and C.-C. Lee, *Occurrence of phthalates in sediment and biota: Relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor*. Chemosphere, 2008. **73**(4): p. 539-544.
  42. Blanchard M, Teil MJ, Carru AM, Ollivon D, Garban B, Chesterikoff A, Chevreuil M: PCB and PAH impacts upon cytochrome P-450 dependent oxidases in the Roach (*Rutilus rutilus*) from the Seine river (France). ). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1999, **37**, 242-250.
  43. Vethaak AD, Lahr J, Schrap SM, Belfroid AG, Rijs GBJ, Gerritsen A, de Boer J, Bulder AS, Grinwis GCM, Kuiper RV, Legler J, Murk TAJ, Peijnenburg W, Verhaar HJM, de Voogt P. An integrated assessment of oestrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of the Netherlands. *Chemosphere* 2005, 59: 511 - 524.
  44. Huang PC, Tien CJ, Sun YM, Hsieh CY, Lee CC. Occurrence of phthalates in sediment and biota: relationship to aquatic factors and the biota-sediment accumulation factor. *Chemosphere* 2008, 73: 539 - 544.
  45. Barron MG, Albio PW, Hayton WL. Biotransformation of di (2-ethylhexyl) phthalate by Rainbow trout. *Environ Toxicol Chem* 1995, 14: 873 - 876.
  46. Monod G, Devaux A, Rivière JL (1988) Effects of chemical pollution on the activities of hepatic xenobiotic metabolizing enzymes in fish from the river Rhône. *The Science of the Total Environ.* **73**:189-201.
  47. Smith J.H., Rush G.F. and Hook J.B. (1986). Induction of renal and hepatic multifunction oxidases in the hamster and guinea-pig. *Toxicology*, **38**, 209-218.