

DOCUMENT  
n° 21603

***EVALUATION DES RISQUES DE BIOACCUMULATION ET  
DE TRANSFERT DANS LES CHAINES TROPHIQUES  
A PARTIR DU SEDIMENT***

**- Rapport final -**



**Jeanne GARRIC  
Bernard MONTUELLE**

Groupement de Lyon

3 bis, quai Chauveau CP 220

69336 Lyon Cedex 09

Tél : 04 72 20 87 87 - Fax : 04 78 47 78 75

Août 1997



Département Gestion des Milieux Aquatiques

Division Biologie des Ecosystèmes Aquatiques  
Division Qualité des Eaux

Laboratoire d'Ecotoxicologie  
Laboratoire Ecodynamique des Sédiments



Agence de l'eau  
Rhin-Meuse

***EVALUATION DES RISQUES DE BIOACCUMULATION ET  
DE TRANSFERT DANS LES CHAINES TROPHIQUES  
A PARTIR DU SEDIMENT***

**- Rapport final -**



**Jeanne GARRIC  
Bernard MONTUELLE**

Groupement de Lyon

3 bis, quai Chauveau CP 220  
69336 Lyon Cedex 09

Tél : 04 72 20 87 87 - Fax : 04 78 47 78 75

Août 1997

# Cemagref

Département Gestion des Milieux Aquatiques

Division Biologie des Ecosystèmes Aquatiques

Laboratoire d'Ecotoxicologie



Agence de l'eau  
Rhin-Meuse

**Titre :** Evaluation des risques de bioaccumulation et de transfert dans les chaînes trophiques à partir du sédiment

**Auteurs :** Jeanne GARRIC, Bernard MONTUELLE

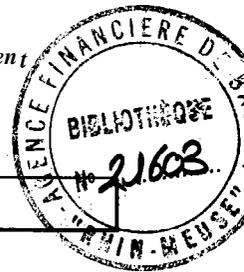
**Résumé :** Les risques de bioaccumulation de contaminants à partir du sédiment dépendent de nombreux facteurs liés aux caractéristiques physico-chimiques des contaminants, de l'environnement (sédiment et eau) et enfin aux caractéristiques phylogénétiques et biologiques des organismes.

L'ensemble des facteurs abiotiques détermineront la biodisponibilité des contaminants, tandis que les facteurs biologiques joueront un rôle de régulateur, et pourront expliquer la variabilité de la bioaccumulation des composés biodisponibles.

Différents modèles d'évaluation de la bioaccumulation basés sur l'équilibre de partage des contaminants entre l'eau, les sédiments et les organismes sont présentés, et les facteurs de contrôle de la biodisponibilité et de la bioaccumulation sont discutés.

**Mots clés :** Bioaccumulation, sédiment, modélisation, chaîne trophique, facteurs environnementaux.

CONTRAT	PROGRAMME DE RECHERCHE	DATE	DIFFUSION
Convention avec Agence de l'Eau Rhin-Meuse	GMA3	Août 1997	tous publics <input type="checkbox"/> interne <input checked="" type="checkbox"/> confidentielle <input type="checkbox"/>



**SOMMAIRE**

Préambule..... 5

**I. INTRODUCTION. . . . . 6**

**II. CONTAMINANTS ET BIOACCUMULATION. . . . . 7**

2.1. BIOACCUMULATION ET MÉTAUX..... 7

2.2. ACCUMULATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES..... 8

**III. FACTEURS ABIOTIQUES ET BIOACCUMULATION. . . . . 11**

3.1. RÔLE DU CARBONE..... 11

3.2. LES SULFURES ET AUTRES LIGANDS INORGANIQUES..... 12

3.3. LE PH..... 14

3.4. LE CALCIUM..... 15

3.5. LA TEMPÉRATURE..... 15

**IV. CARACTÉRISTIQUES BIOTIQUES ET BIOACCUMULATION.. . . 16**

4.1. STOCKAGE, EXCRÉTION ET TRANSFORMATION DANS LES ORGANISMES..... 16

    4.1.1. *Mode de nutrition et comportement.*..... 16

    4.1.2. *Contenu lipidique.*..... 17

    4.1.3. *Mécanismes de biotransformation et d'excrétion.*..... 18

    4.1.4. *Elimination.*..... 18

4.2. TRANSFORMATION DANS L'ENVIRONNEMENT ET BIOACCUMULATION..... 20

    4.2.1. *Biodégradation.*..... 20

    4.2.2. *Transformations et mode de transfert vers les organismes.*..... 24

**V. MÉTHODES D'ÉVALUATION DE LA BIOACCUMULATION. ... 27**

5.1. SURVEILLANCE *IN SITU* (APPROCHE DESCRIPTIVE)..... 28

5.2. TEST DE BIOACCUMULATION AU LABORATOIRE (APPROCHE DESCRIPTIVE)..... 28

5.3. MODÈLES PRÉVISIONNELS (APPROCHE PRÉDICTIVE)..... 29

    5.3.1. *Facteur de bioaccumulation et équilibre de partage.*..... 29

        5.3.1.1. *Molécules organiques neutres*..... 30

        5.3.1.2. *Métaux*..... 34

    5.3.2. *Modèle cinétique de premier ordre.*..... 36

    5.3.3. *Modèle toxico-cinétique incluant une approche énergétique.*..... 39

    5.3.X *Conclusions.*..... 41

**VI. APPROCHE D'ÉVALUATION DE RISQUE : ANALYSE DE CHAÎNE TROPHIQUE. . . . . 43**

**VII. CONCLUSIONS. . . . . 52**

**Bibliographie . 55**

## LISTE DES FIGURES

Figure 1. Voies d'exposition possibles aux contaminants du sédiment . . . . .	6
Figure 2. Relation entre Facteur de bioconcentration et coefficient de partage octanol-eau . 9	9
Figure 3. Accumulation de Cd et Ni chez <i>Nereis arenaceodentata</i> lors de différents essais., 14	14
Figure 4. Relations théoriques coefficient de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ), taux d'élimination physico-chimique ( $K_p$ ) et taux de biotransformation ( $K_m$ ) (supposé constant). . . . .	19
Figure 5. Importance de la biodégradation dans un environnement donné en fonction du temps de demi-biodégradation et du temps de résidence., . . . . .	22
Figure 6. Variation des facteurs de biodégradation lors d'une exposition unique (single exposure) et d'une exposition continue à l'équilibre (steady-state) en fonction de ratio $TdB/TR$ ( $BHL/RT$ ). . . . .	23
Figure 7. Modèle potentiel pour le cycle et le transport de métaux toxiques du sol vers l'environnement aquatique. P-M : complexe polymère-métal . . . . .	26
Figure 8. Modèle de la bioaccumulation à l'équilibre . . . . .	31
Figure 9. Schéma théorique de courbe d'absorption et d'élimination . . . . .	37
Figure 10. Modèle bio-énergétique de bioaccumulation dans un organisme <b>filtreur</b> . . . . .	40
Figure 11. Schéma d'un modèle de réseau trophique . . . . .	45
Figure 12. Voie d'exposition et organismes cibles d'un réseau trophique sur le site « Roky Mountain Arsenal » . . . . .	46
Figure 13. Relations entre les concentrations en contaminants du sédiment et de l'eau, et les concentrations aux différents niveaux d'une <b>chaîne</b> trophique . . . . .	47
Figure 14. Structure d'une analyse de risque de transferts du sélénium via une <b>chaîne</b> trophique . . . . .	52

<b>LISTE DES TABLEAUX</b>
---------------------------

Tableau 1. Comparaison des relations $\log \text{FBC}^{\text{dw}}$ - $\log K_{\text{ow}}$ .....	16
Tableau 2. Actions des micro-organismes sur la biodisponibilité des métaux. . .	25
Tableau 3. Capacité <b>d'adsorption</b> moyenne d'ions métalliques chez des bactéries de l'environnement, . . . . . , . . . . .	26
Tableau 4. Valeurs du facteur d'accumulation pour quelques composés organiques. .	33
Tableau 5. Bioaccumulation de cuivre et zinc dans les tissus de <i>Hyaella azteca</i> , exposées à des sédiments contaminés de la Clark Fork River. . . . .	35
Tableau 6. Données minimales nécessaires pour l'utilisation des méthodes d'évaluation de la bioaccumulation. . . . .	42
Tableau 7. Fonctionnalités des différentes approches de mesure de la bioaccumulation . . . .	43
Tableau 8. Concentration en DDT dans des organismes représentatifs de 4 niveaux trophiques . . . . .	44
Tableau 9. Biomagnification de la dieldrine dans les espèces du réseau trophique de l'aigle chauve. . . . .	49

## INDEX

**FBC** : facteur de bioconcentration : rapport de la concentration d'une substance dans l'organisme sur la concentration dans le milieu, mesuré à l'équilibre.

**Bioconcentration** : phénomène d'absorption et de fixation des contaminants par les organismes à partir de leur environnement (hors voie trophique). voir FBC

**Bioaccumulation** : phénomène d'absorption et de fixation des contaminants par les organismes à partir de leur environnement, voie trophique incluse

**Biomagnification** (effet trophique) : phénomènes de concentration des substances depuis le niveau trophique où elles ont été bioaccumulées, ou bioconcentrées, vers les niveaux trophiques supérieurs.

**Biodisponibilité** : terme exprimant la disponibilité, dans le milieu externe, d'une substance pour un organisme aquatique.

**Biotransformation** : transformation des contaminants par différentes voies métaboliques disponibles chez les organismes et conduisant à une excrétion ou à une fixation des contaminants.

**Biodégradation** : dégradation d'une substance (organique) par des micro-organismes via des processus enzymatiques et conduisant in fine à des substances plus petites et susceptibles d'être converties en CO<sub>2</sub> et eau.

## **Préambule**

A l'occasion de travaux entamés par les Agences de l'eau sur la mise en œuvre de procédures d'évaluation des dangers liés à la présence de sédiments contaminés dans les écosystèmes aquatiques, une revue bibliographique a été réalisée sur les phénomènes de bioaccumulation des toxiques rémanents dans les organismes vivants inféodés au sédiment, et sur l'évaluation de l'accumulation dans les réseaux trophiques (**biomagnification**).

Ces phénomènes de bioaccumulation, s'ils n'induisent pas d'effets toxiques toujours aisément et rapidement mesurables sur les organismes en contact direct avec la substance, peuvent se révéler dangereux à terme dans le temps, ou dans « l'espace d'un réseau trophique », car ils peuvent conduire à des concentrations toxiques, en particulier sur les individus en bout de chaîne, espèce humaine incluse.

Dans le cadre de ce présent document, nous n'examinons pas les effets toxiques, *sensu stricto* (à quelque échelle d'observation que ce soit, cellules, individus, populations) susceptibles d'être associés, à court ou long terme, à ces phénomènes de bioaccumulation.

Nous nous sommes attachés à présenter, d'une part, un état de l'art en terme de méthodes et de modèles d'évaluation du risque de bioaccumulation depuis le niveau de l'individu jusque dans un réseau trophique, et d'autre part à préciser les facteurs actuellement connus pour induire une incertitude importante dans l'évaluation des phénomènes de bioaccumulation de **contaminants**, en particulier à partir du compartiment sédiment.

Ces facteurs « de contrôle » de la bioaccumulation sont essentiellement de trois ordres : des facteurs physiques ou chimiques contrôlant la biodisponibilité des substances pour les êtres vivants, des facteurs biologiques contrôlant au sein des organismes leur concentration, du fait des processus d'absorption et d'excrétion ou de biotransformation, enfin des facteurs d'ordre écologique ordonnant les relations trophiques au sein d'une chaîne et d'un réseau trophique.

Les informations ont été recueillies à partir de la bibliographie, sélectionnée suite à une interrogation limitée de la base de donnée Aqualine, de 1990 à ce jour.

Un retour sur une bibliographie plus ancienne a été effectuée lorsque cela était nécessaire.

Différents ouvrages ont également été largement consultés.

## I. Introduction.

Le devenir des substances chimiques dispersées dans les écosystèmes aquatiques est déterminé par l'interaction de divers processus tels que la volatilisation, l'adsorption, la solubilisation, la bioconcentration, la dégradation.. .

Pour modéliser et prédire ce devenir, l'écosystème peut être représenté très schématiquement par une série de compartiments, dont l'eau, premier véhicule des contaminants biodisponibles dans le milieu aquatique, et **différents** autres compartiments abiotiques (sédiments, matières en suspension) et biotiques (organismes vivants).

Les substances toxiques peuvent être trouvées dans tous ces compartiments. Leur distribution, à l'intérieur et entre ces compartiments, est sous la dépendance conjointe des propriétés physico-chimiques des substances et des compartiments.

Les échanges des substances chimiques entre les organismes et les compartiments physiques vont être liés à la biodisponibilité de ces produits, qui est un facteur clé contrôlant la bioaccumulation et la toxicité. Pour un polluant dissous, la biodisponibilité peut se traduire *in fine* par la vitesse à laquelle un organisme accumule le polluant à partir de la colonne d'eau ; cette façon d'exprimer la biodisponibilité d'un produit est plus délicate à appliquer pour les polluants associés au sédiment.

La plus grande difficulté à apprécier la biodisponibilité des contaminants dans ce cas, est liée à la fois à la présence de « sources multiples » pour les organismes (eau interstitielle, particules) et à la possibilité pour ceux-ci de modifier leur exposition en modifiant leur environnement immédiat.

Ces phénomènes sont importants, et le sédiment selon les situations, va jouer soit un rôle de « source » soit de « piège » de contaminants vis à vis des organismes du milieu.

La contamination des organismes en relation avec le sédiment peut avoir lieu directement à partir du milieu liquide environnant via les branchies (bioconcentration), ou du fait de l'alimentation via le **tractus** gastro-intestinal (bioaccumulation), à partir de différents états du contaminant. Le schéma ci-dessous illustre ces différentes voies d'exposition.

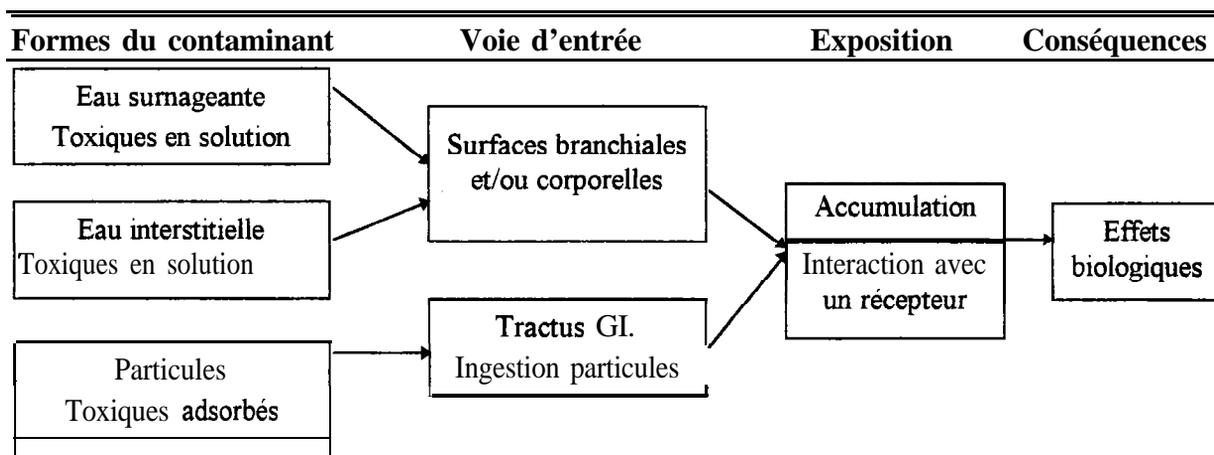


Figure 1. Voies d'exposition possibles aux contaminants du sédiment (d'après Power et Chapman (1992)<sup>(1)</sup>).

Compte tenu de la complexité des processus biotiques et abiotiques qui contrôlent la biodisponibilité des contaminants et leur régulation dans les organismes, les processus de bioaccumulation ne sont que partiellement compris et modélisés. <sup>(2)</sup>

## **II. Contaminants et bioaccumulation.**

Avant d'aborder les modèles disponibles pour évaluer les risques de bioaccumulation des contaminants dans les organismes via le sédiment, nous proposons dans un premier temps une présentation non exhaustive des principaux facteurs à considérer dans les processus de contamination des organismes. Il s'agit des facteurs de contrôle de la biodisponibilité ou de la métabolisation des contaminants, que nous considérerons pour le sédiment « en place ». Ceux-ci sont susceptibles de varier, si les conditions physico-chimiques environnantes, aussi bien que le type d'organismes susceptibles d'être affectés, varient avec le « devenir » du sédiment : remise en suspension, transport dans un autre lieu, mise à sec..

Ces évolutions de l'exposition et des effets, qui sont des cas particuliers de conditions de milieu, ne seront pas envisagées dans ce document.

Dans ce chapitre, nous considérerons quelques-uns des facteurs susceptibles d'expliquer ou de moduler le comportement des substances bioaccumulables d'intérêt particulier du fait de leur importance écotoxicologique, tels que des métaux (arsenic, cadmium, cuivre, plomb, zinc) et des composés organiques (organochlorés, hydrocarbures chlorés peu biodégradables).

### **2.1. Bioaccumulation et métaux.**

Les éléments métalliques peuvent être classés comme essentiels ou non, selon qu'ils sont ou non présents dans diverses molécules biologiques, enzymes, cofacteurs ou autres. De nombreux métaux traces sont indispensables aux organismes, aquatiques en particulier, notamment dans les pigments respiratoires tels que le cuivre dans l'hémocyanine des mollusques par exemple.

Divers systèmes de transport et de stockage des éléments traces ont été développés par les organismes comme une conséquence de ces besoins physiologiques en métaux (par exemple des protéines de transport -transferrines-, de stockage -métallothionéines- ou des granules contenant des métaux). De tels systèmes, non spécifiques, peuvent être également utilisés dans le transport et le stockage de métaux non essentiels. Leurs mécanismes de bioaccumulation varient pour les différents types d'organismes (invertébrés aquatiques, terrestres, vertébrés.. .) qui composent un réseau trophique.

L'accumulation des métaux par les organismes aquatiques est en général possible sans mécanisme spécifique ; l'accumulation est alors un processus passif, relié à un gradient de concentration à travers les tissus des organismes. Dans certains cas une partie de l'entrée des métaux (par exemple le cadmium) peut être liée à un transport ionique actif (ex. pompe à calcium) (§ 3.4.). Ces métaux seront ensuite liés à divers sites biochimiques dans les tissus. Ainsi les organismes aquatiques bioaccumulent des métaux traces à partir de leur environnement par le biais de processus naturels, ce qui peut conduire à de fortes concentrations métalliques dans leurs tissus.

Les organismes terrestres ingèrent également des métaux à partir de leur milieu (air ou sol), mais le plus souvent à partir de la nourriture, à travers le tractus gastro-intestinal. Chez les organismes supérieurs et chez certaines plantes, des mécanismes d'exclusion se sont développés pour réguler l'accumulation des métaux essentiels ou non; en particulier au niveau des sites d'entrée: parois gastro-intestinales ou système racinaire. De tels systèmes régulateurs sont néanmoins plus fréquents chez les organismes terrestres que chez les organismes aquatiques.

Divers processus sont utilisés pour minimiser l'impact toxique de ces métaux: des mécanismes de régulation pour réduire l'entrée **et/ou** augmenter l'excrétion, des systèmes de séquestration. Dans une revue sur la bioaccumulation, Phillips (1993)<sup>(3)</sup> propose un classement des différentes espèces aquatiques (invertébrés, algues, vertébrés) selon un continuum entre des organismes « régulateurs » avec un facteur d'accumulation faible (dû à des mécanismes d'exclusion ou d'excrétion efficaces) et des organismes « non-régulateurs » susceptibles d'accumuler des concentrations métalliques élevées sous des formes « détoxifiées ».

La bioaccumulation des métaux par les organismes va donc dépendre des stratégies mises en place pour assurer et réguler ces besoins. En conséquence, il n'est pas possible de généraliser les phénomènes de bioaccumulation des métaux pour l'ensemble des espèces.

Une étude portant sur la mesure de la toxicité et de l'accumulation de différents métaux (cuivre, zinc, plomb et mercure) chez l'amphipode *Hyallela azteca* a montré que seul le cuivre était totalement régulé, et que les concentrations mesurées après 10 semaines d'exposition n'excédaient pas celles du témoin ( $79\mu\text{g/g}$  poids sec), même pour des concentrations d'exposition chronique toxiques<sup>(4)</sup>. Des résultats différents ont pu être notés sur d'autres espèces d'amphipodes, mettant en évidence des phénomènes de régulation et d'accumulation qui sont espèce et métal-dépendants.

## 2.2. Accumulation des composés organiques.

A l'inverse des phénomènes d'accumulation des métaux, les capacités physiologiques des organismes n'interviennent pas dans l'accumulation proprement dite des contaminants organiques. Celle-ci dépendra principalement de phénomènes physico-chimiques basés sur le partage de ces substances entre phases aqueuses et non-aqueuses.

De ce fait les composés hydrophobes (avec un  $\log K_{ow} > 3$ ) tels que les PCBs, HAPs devront être particulièrement considérés vis à vis des risques de bioaccumulation, en particulier via le sédiment où ils s'accumuleront, et via les particules.

Il y a cependant débat sur l'importance à donner à l'eau ou la nourriture pour la détermination des concentrations de contaminants dans les organismes. Baron met en évidence une bonne relation entre la bioconcentration et le  $\log K_{ow}$  (figure 2). On peut remarquer que l'intervalle de confiance sur le FBC est de l'ordre de 2 logarithmes.

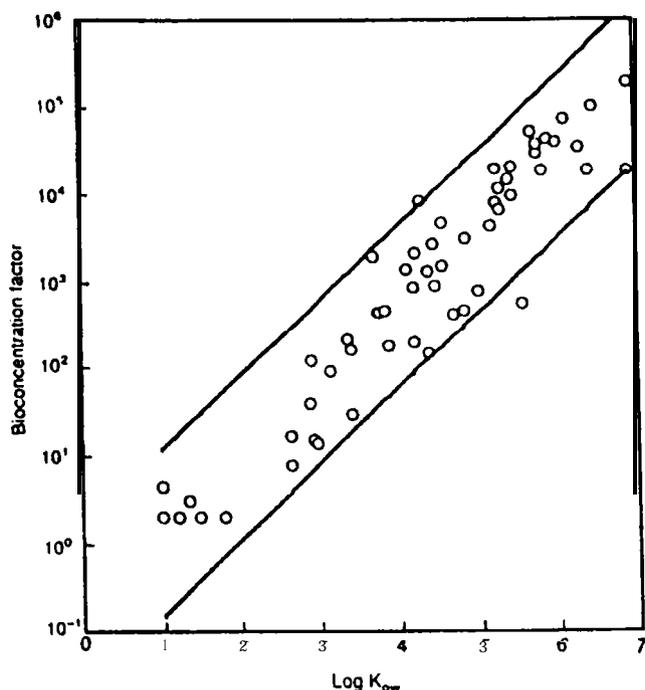


Figure 2. Relation entre Facteur de bioconcentration et coefficient de partage octanol-eau (d'après Barron 1990, in Schindler *et coll.*, 1995<sup>5</sup>).

Il existe une abondante littérature qui décrit la corrélation entre le facteur de bioaccumulation de diverses substances organiques de synthèse dans de nombreuses espèces (dont l'espèce humaine) et leur coefficient de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ). De telles corrélations permettent de proposer un potentiel et une durée de bioaccumulation. Cependant cette relation **bioaccumulation- $K_{ow}$**  n'est pas validée pour de fortes valeurs de  $K_{ow}$  ( $>10^6$ ), ou pour des composés organiques ionisés (tels que les colorants organiques) qui traversent moins facilement les parois biologiques, et pour lesquels la biodisponibilité sera réduite.

La structure des molécules joue un rôle dans la capacité de bioaccumulation (biodisponibilité et biotransformation) de certains composés. Par exemple la bioaccumulation des différents congénères de **PCBs** varie avec leur degré de **chloration** et la position des groupes substitués sur le noyau biphenyl <sup>(6,7)</sup>.

Loonen *et coll.* (1994)<sup>(8)</sup> mettent en évidence une accumulation sélective de polychlorés dibenzo-p-dioxines (**PCDDs**) et de polychlorés **dibenzofuranes (PCDFs)** dans un poisson, le guppy (*Poecilia reticulata*). Leurs résultats permettent de distinguer l'accumulation des congénères latéralement substitués (2,3,7,8 substitués) de celle des non substitués. Ces derniers sont soit non **déTECTABLES** dans le poisson après 21 jours d'exposition, soit présentent une bioaccumulation faible (log FBC entre 2.5 et 4.8 selon le congénère étudié) que les auteurs expliquent par l'existence de processus de biotransformation et de métabolisation de ces substances. A l'inverse, les congénères substitués (présence d'atomes de chlore en position 2,3,7,8) conduisent à une bioaccumulation plus élevée, avec des log FBC (facteur de bioconcentration) entre 3.9 et 5.3, due à leur non métabolisation.

Dans tous les cas la bioaccumulation de ces composés est inférieure à celle prévisible du fait de leur hydrophobicité élevée, et différentes causes sont avancées : biotransformation de certains congénères, biodisponibilité, solubilité dans les lipides et perméation membranaire réduites.

D'une manière générale, les composés sans groupe fonctionnel (esters, hydroxyles, azotés, amides) sont plus résistants à la métabolisation en particulier si les liaisons C-H sont protégées des attaques par un fort degré d'halogénéation (cas des PCBS **coplanaires non ortho substitués**)<sup>(9)</sup>.

Même si il faut rester prudent dans leur utilisation, les relations « structure-activité » et d'autres concepts tels que la fugacité (§5.3.1.1.), peuvent être dans un premier temps utilement employés pour évaluer les potentialités de transfert entre compartiments ainsi que les risques de bioaccumulation (incluant la biotransformation des substances), à l'aide de modèles mathématiques.

Une revue réalisée par Tolls *et coll.*<sup>(10)</sup>, sur le potentiel de bioconcentration des surfactants, molécules très largement répandues dans les écosystèmes aquatiques récepteurs, conclue à un passage rapide de ces substances à travers les membranes, malgré la présence dans certains cas d'un groupement hydrophile, supposé traverser plus difficilement les membranes biologiques. La bioconcentration de ces molécules apparaît augmenter avec la longueur de la chaîne alkyl. Ces composés sont cependant biotransformés par le poisson et éliminés. Néanmoins des métabolites de surfactants non-ioniques (nonylphénol, nonylphénol mono et diéthoxylate) ont été détectés dans le poisson avec des facteurs de bioconcentration estimé de l'ordre de 3 à 400 suivant le tissus analysés, et jusqu'à 10000 dans une algue<sup>(11)</sup>.

Les macrophytes aquatiques peuvent également bioconcentrer les métaux et les substances hydrophobes à partir de l'eau et du substrat pour les espèces enracinées, et par là-même jouer un rôle important dans la dynamique de ces substances dans les écosystèmes aquatiques. Gobas *et coll.*<sup>(12)</sup> établissent une relation linéaire entre le facteur de bioconcentration (parfois très élevé : jusqu'à  $8 \cdot 10^3$ ) chez une espèce macrophyte (*Myriophyllum spicatum*) et le log du coefficient de partage ( $K_{ow}$ ) de plusieurs substances hydrophobes, incluant dans ce cas des composés fortement hydrophobes tels que l'hexa- ( $\log K_{ow} = 7$ ) ou le décachlorobiphényl ( $\log K_{ow} = 8.3$ ), contrairement à ce qui a été observé jusqu'ici pour le poisson.

Chez divers organismes, crustacés aquatiques ou poissons, la bioaccumulation des composés organiques à partir de l'eau peut être réduite en présence de matières en suspension (MES). Dans ce dernier cas une partie des substances adsorbées sur les MES n'est plus biodisponible pour les animaux se nourrissant sur la fraction dissoute. Schrap et Opperhuizen (1990)<sup>(13)</sup> ont montré que la bioaccumulation par le guppy (*Poecilia reticulata*) de PCBs et de chlorobenzènes était réduite en présence de sédiment en suspension (40% de carbone organique en poids sec). Le facteur de bioconcentration est alors inversement corrélé à l'hydrophobicité de la substance, en relation avec le taux de substances adsorbées sur les MES. Néanmoins des ingestions de particules en suspension peuvent **influencer** les concentrations mesurées chez les poissons.

Ce phénomène d'adsorption des **contaminants** sur la phase **particulaire** peut jouer un rôle dans l'intensité de la contamination des organismes via la voie alimentaire. Ainsi, l'accumulation de deux éléments traces, le cuivre et l'argent, s'est révélée plus efficace chez l'huître *Crassostrea gigas* à partir des particules en suspension qu'à partir de l'eau<sup>(14)</sup>.

La pertinence des propriétés physico-chimiques pour expliquer la bioconcentration des composés organiques hydrophobes a été bien mise en évidence pour les invertébrés et les petits vertébrés aquatiques. Pour ces derniers, il semble désormais bien établi que le phénomène de

bioaccumulation est plutôt lié à la contamination par la voie aqueuse (fraction soluble) plutôt que par la voie trophique (via la contamination par les producteurs **primaires**)<sup>(17,15)</sup>.

De plus, des phénomènes d'interactions complexes (compétition biochimique) sont également susceptibles de modifier significativement la bioconcentration des contaminants étudiés dans les organismes lorsque ceux-ci sont exposés à des mélanges de **métaux**<sup>(14)</sup> ou de composés organiques de **synthèse**<sup>(16)</sup> (amines aromatiques, benzène).

### III. Facteurs abiotiques et bioaccumulation.

De nombreux facteurs sont susceptibles d'affecter la biodisponibilité des **contaminants** dans les écosystèmes aquatiques. Des facteurs liés à la composition de l'eau (dureté, pH...) vont modifier la spéciation chimique des substances ou les équilibres de partage entre les phases dissoutes et **particulaires**.

Concernant le sédiment, différents facteurs peuvent être également cités tels que la température, l'oxygène, la matière organique, la teneur en carbone organique total, le pH ou encore la composition (argile) et la taille des particules.

#### 3.1. Rôle du carbone,

La bioaccumulation de nombreux composés non ioniques et de métaux est liée à leur concentration dans l'eau interstitielle: les facteurs contrôlant la toxicité des sédiments sont donc influencés par la distribution des composés entre phase solide et phase liquide. Le carbone organique est le principal facteur qui contrôle cette biodisponibilité. Ce paramètre est utilisé en particulier pour « normaliser » le comportement d'une large gamme de sédiment vis à vis des composés hydrophobes non-ioniques et proposer des critères de qualité des sédiments (en terme de concentration de substances)<sup>(17)</sup> :

$$C_{\text{sed}}/f_{\text{oc}} = K_{\text{oc}}C_w \quad (\text{Equation 1})$$

avec  $K_{\text{oc}}$  constante d'équilibre de partage eau-particule,  
 $C_{\text{sed}}$  et  $C_w$  les concentrations dans le sédiment et l'eau,  
et  $f_{\text{oc}}$  le contenu en carbone organique du sédiment.

En conséquence pour une substance donnée avec un  $K_{\text{oc}}$  spécifique, la relation entre la concentration totale dans le sédiment « normalisé »  $C_{\text{sed,oc}}$  est proportionnelle à la concentration dissoute  $C_w$  pour tous sédiments avec  $f_{\text{oc}} > 0.2\%$ <sup>(17)</sup>. Le rapport entre la concentration dans la phase soluble (biodisponible) et **particulaire** sera d'autant plus faible que ce pourcentage sera élevé.

Pour  $f_{\text{oc}} < 0.2\%$ , d'autres facteurs susceptibles d'influencer l'équilibre de partage (taille des particules ou sorption sur des fractions minérales) deviennent prépondérants.

Des corrélations linéaires ont été proposées entre  $K_{\text{oc}}$  et  $K_{\text{ow}}$ <sup>(18)</sup>. La limitation de la biodisponibilité sera d'autant plus importante vis à vis d'un composé que son coefficient de partage  $K_{\text{ow}}$  est élevé.

Fent et Looser (1995)<sup>(19)</sup>, montrent que les acides humiques conduisent à une diminution de la bioconcentration de **TriButylEtain** chez la Daphnie ou chez les larves de

*Thymallus* : cela avec des concentrations relativement faibles en acides humiques, 1,8mg/L COD/L pour la *Daphnie*, et environ 6mg/L pour *Thymallus*<sup>(31)</sup>. Les mécanismes ne sont pas clairement connus, mais l'adsorption des TBT sur les acides humiques dépend de leur propriétés chimiques, de leur hydrophobicité et conduit à une partition des TBT entre phase aqueuse et les complexes humiques et fùlviques et donc à une réduction de la biodisponibilité des composés stanniques.

Les acides humiques complexent également les métaux et en particulier le mercure et ont un effet stimulant sur sa méthylation et son accumulation chez *Salmo trutta*<sup>(20)</sup>.

Le paramètre carbone organique n'est cependant pas toujours valide. Certains composés, comme l'hexachlorobiphényl, les HAPs et les PCBs présentent des variabilités de comportement dans les sédiments qui ne sont pas expliquées par le COT, la présence d'argile intervenant également dans les phénomènes d'adsorption de ces composés.

La taille et la nature des particules est donc, en complément du COT, un paramètre important qui influence la bioaccumulation<sup>(21)</sup> Pour des sédiments en suspension, le coefficient de partage augmente quand la concentration en solides décroît, jusqu'à atteindre un plateau pour de faibles valeurs en matières en suspension, plateau qui s'explique par la présence d'une phase de colloïdes ou de matière organique dissoute non filtrable, qui peut lier des molécules organiques non polaires<sup>(22)</sup> et réduire la biodisponibilité des contaminants dans la colonne d'eau et l'eau interstitielle.

Baker et coll. (1986)<sup>(23)</sup> ont montré qu'une fraction significative de PCBs définis comme « dissous » pouvaient en fait être liés à des particules colloïdales dans l'eau interstitielle, et ainsi conduire à une surestimation de la bioconcentration à partir de cette phase du sédiment.

### 3.2. Les sulfures et autres ligands inorganiques.

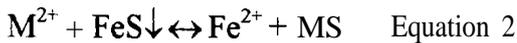
Les métaux peuvent être liés à la phase **particulaire** par trois mécanismes: précipitation, échange ionique et adsorption. Les hydroxydes, les carbonates, les silicates, les phosphates, et dans les milieux anoxiques les **sulfures** interviennent de manière prépondérante dans les phénomènes de précipitation. Les argiles (smectite, vermiculite) sont des matériaux importants dans les phénomènes d'échanges ioniques (échange d'un **cation** pour un autre sur une surface à charge constante). L'adsorption, au niveau des sédiments de surface recouverts d'oxydes métalliques et de matière organique (Fe, Mn, Al, acides humiques et fùlviques) est de plus fortement dépendante du pH.<sup>(24)</sup>

De ce fait les modèles d'évaluation d'effets toxiques doivent tenir compte de la spéciation chimiques des métaux, qui contrôle leur biodisponibilité, pour fournir des valeurs numériques de concentrations biodisponibles pertinentes.

Certains mécanismes de spéciation sont maintenant bien décrits. Ainsi la concentration de métaux traces dans l'eau interstitielle des sédiments est contrôlée en grand partie par les sulfures; de plus ces mécanismes ont été mis en relation avec la biodisponibilité et la toxicité de certains métaux<sup>(25)</sup>. Dans les sédiments anoxiques, la phase de contrôle dominante pour certains métaux (cadmium, **nickel**<sup>(26,27)</sup>) est bien représentée par les AVS (ou **sulfures** volatils en milieu acide), c'est à dire les fractions extractibles des sulfures de fer.

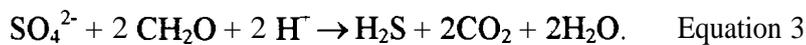
L'équation suivante explicite la réaction du **monosulfure** de fer, qui représente la charge principale des sédiments en sulfures (Cornwell et Morse, 1987, cités par Allen (1993)<sup>(24)</sup>, avec

divers **cations** métalliques divalents  $[M^{2+}]$  ( $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ )<sup>a</sup> et qui vont produire des formes précipitées très insolubles :



La stoechiométrie de la réaction est d'une mole de  $M^{2+}$  précipité pour une mole de sulfure de fer dans le sédiment et conduit à considérer que si le rapport molaire  $SEM^b / AVS < 1$ , on ne détectera pas de toxicité.

La concentration d'**AVS** dans le sédiment est liée à la matière organique déposée et oxydée dans le sédiment par les micro-organismes. Cette oxydation conduit à des sulfures lorsque les sulfates représentent l'accepteur final d'électrons :



Ainsi les concentrations en sulfates et en matière organique contrôlent la formation d'**AVS**, et sont susceptibles de varier avec les conditions du milieu (réoxydation des sulfures de fer en sulfate, formation de pyrite, diminution de la charge en matière organique).

Di Toro *et coll.* 1996<sup>(28)</sup> proposent un modèle de variation des AVS, du cadmium extrait du sédiment et des concentrations dans l'eau interstitielle qui rend compte des variations saisonnières de ces paramètres observées dans les sédiments naturels. Ces variations vont modifier le rapport  $SEM/AVS$  et de manière concomitante la fraction métallique biodisponible. Ces auteurs confirment que le cadmium et le zinc forment des sulfures plus stables que le fer, complexes à partir desquels les variations spatiales et temporelles en AVS avaient été mises en évidence. Si une telle stabilité est confirmée avec d'autres complexes (sulfures de cuivre, nickel, plomb) cette variabilité des teneurs en AVS rapportée par divers auteurs pourrait alors être considérée comme négligeable.

On ne peut cependant ignorer dans certains cas la capacité de piégeage des hydroxydes de fer et de manganèse ni de la matière **organique**<sup>(24)</sup> qui doit être prise en compte dans les sédiments toxiques (peu de matière organique, cours d'eau bien oxygénée).

L'équation suivante résume et décrit les liaisons des métaux dans ce type de sédiment sur les sites d'adsorption des hydroxydes et de la matière organique.

$$[M^{2+}] = \frac{[M]_{ads}}{\sum K_{site-M} [Site]} \quad \text{Equation 4}$$

avec  $[M^{2+}]$  quantité de métal libre,  $[M]_{ads}$  quantité de métal **adsorbé**, et pour dénominateur la somme des produits des constantes de stabilité x la quantité de sites de liaison disponibles.

L'équation 4 pourra décrire également la concentration dans l'eau interstitielle d'ions métalliques de sédiment contenant des sulfures, et pour lesquels la concentration en métal excédera la concentration d'AVS.

Selon Allen (1993) le critère  $SEM/AVS$  décrit de manière correcte les sédiments non toxiques, mais pour prédire un effet biologique il reste nécessaire de considérer les possibilités de liaisons des métaux avec d'autres phases (et donc de disposer pour cela des paramètres de

<sup>a</sup> A noter que As, Cr et Ag ne se lient pas aux sulfures.

<sup>b</sup> SEM : somme des métaux extractibles à l'acide

l'équation 4). Les AVS en tant que paramètre adapté pour décrire une pollution par le cadmium (ou Ni, Cu, Zn) sont valides jusqu'à des valeurs minimales de 1  $\mu\text{mole/g}$ .

Pesch *et coll.* (1995)<sup>(29)</sup> ont étudié l'utilité de ce rapport pour prédire la toxicité de sédiments et l'accumulation de métaux dans le corps de polychètes marins (*Nereis arenaceodentata*) qui ingèrent des particules de sédiments.

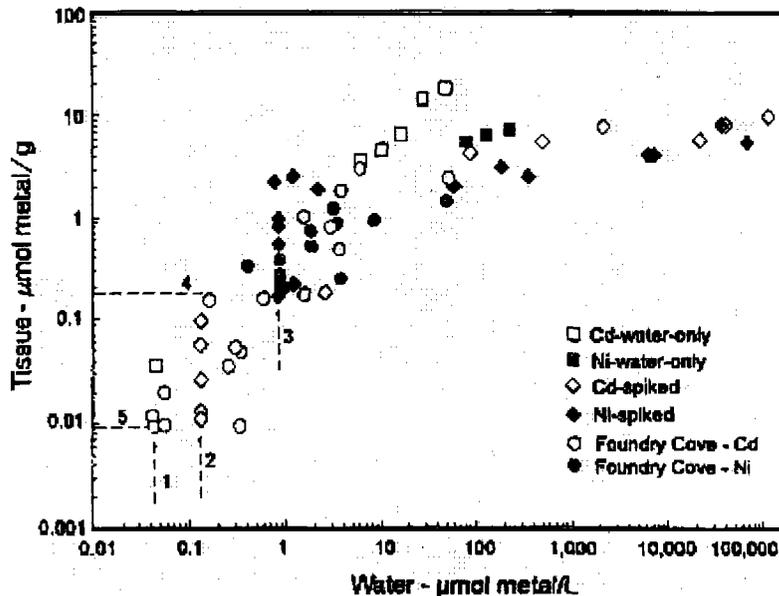


Figure 3. Accumulation de Cd et Ni chez *Nereis arenaceodentata* lors de différents essais (d'après Pesch *et coll.*, 1995<sup>(29)</sup>).

Le paramètre ratio  $\text{SEM/AVS} > 1$ , qui contrôle la biodisponibilité des métaux dans l'eau interstitielle n'est pas toujours suffisant pour prédire la bioaccumulation dans ces vers. La figure 3 montre qu'il n'y pas une relation linéaire entre la concentration dans l'eau interstitielle et celle mesurée dans les tissus. Les polychètes pourraient développer un comportement d'évitement des zones toxiques (modification de l'exposition)<sup>(29)</sup>.

Différentes hypothèses sont avancées pour expliquer les imprécisions du modèle :

- la contribution des particules ingérées (pour les escargots ou les oligochètes) ou adsorbées sur la couche muqueuse (polychètes)<sup>(29)</sup> à la concentration totale mesurée dans les organismes

- une éventuelle modification des conditions d'oxydo-réduction au voisinage immédiat des organismes (amphipode) remuant le sédiment<sup>(30)</sup>.

### 3.3. Le pH.

La spéciation des métaux est influencée par le pH du milieu, et la bioaccumulation sera également sensible à ce paramètre, puisque dépendante de la forme du métal.

De plus le pH affecte le potentiel membranaire des cellules, ce qui modifie les processus d'adsorption sur les membranes et le transport transmembranaire des molécules polaires. Il existe une littérature abondante sur les relations entre pH et contaminants, en particulier

**métalliques**<sup>(31, 32)</sup>. Quelques données suffisent pour illustrer la complexité du rôle du pH sur la bioaccumulation.

En général l'influence du pH sur la spéciation métallique décroît dans l'ordre suivant : **Cu**> **Pb**> **Cd**> **Zn**.

Ainsi, le pH influence la proportion de cadmium disponible dans la colonne d'eau : bien qu'il soit difficile d'établir une relation de causalité directe (beaucoup d'autres facteurs intervenant simultanément), l'augmentation de pH diminue le facteur de bioaccumulation pour *Elliptio complanata* (moule d'eau douce) et pour *Hyallorella azteca*, avec une tendance identique pour ces deux organismes (corrélation négative). Inversement, dans la colonne d'eau, le phytoplancton et les larves de diptère *Chaoborus*, présentent une corrélation positive entre le pH et leur facteur de bioaccumulation<sup>(33)</sup>.

De même, l'ingestion et la bioaccumulation de TBT sont plus élevées chez *Daphnia magna* ou chez la larve de *Thymallus thymallus* à pH 8, où l'étain est majoritairement sous forme hydroxyde de TBT (TBT-OH), qu'à pH 6 où il se trouve plutôt sous forme cationique.

Chez les végétaux, la capacité de bioconcentration de sulfonilurées par *Chlorella fusca* est également sous dépendance du pH : les herbicides traversent les membranes des cellules algales sous forme lipophile non dissociée, puis, sous l'effet des pH internes plus élevés, ils se dissocient et s'accumulent à l'intérieur des cellules, c'est le "piégeage ionique" basé sur la relativement faible perméabilité des membranes aux espèces chimiques dissociées (Fahl *et coll.*, 1995)<sup>(34)</sup>.

### 3.4. Le calcium.

Il existe une corrélation forte entre le ratio **Cd/Ca** et le taux d'absorption de Cd par les organismes. Ceux-ci ont des besoins métaboliques importants en calcium, en particulier pour la constitution de leurs coquilles. Le cadmium a un encombrement moléculaire voisin de celui du Ca, et peut lui être compétitif. Plus le ratio **Cd/Ca** augmente, plus le taux d'incorporation de Cd augmente.

Ce paramètre est en relation avec le pH (effet synergique): la quantité totale de cadmium dans un système augmente avec un pH décroissant et le ratio **Cd/Ca** augmente fortement<sup>(33)</sup>.

### 3.5. La température.

Etant données les variations saisonnières de température parfois importantes dans les eaux douces, et la dépendance des facteurs de bioaccumulation à la température, ce paramètre peut être utile pour décrire le devenir de différentes substances. Ce lien à la température avait été montré par Opperhuizen *et coll.* (1988)<sup>(35)</sup> pour la bioconcentration de chlorobenzènes dans les lipides de poissons. Koelmans et Jimenez (1994)<sup>(36)</sup> ont montré que la bioconcentration de différents chlorobenzènes (tetrachlorobenzène, pentachlorobenzène, hexachlorobenzène) dans les cellules de *Scenedesmus sp.* (cultures à l'équilibre) suivait la même relation avec la température que chez les poissons (tableau 1), avec une augmentation du facteur de bioconcentration avec la température, tout au moins jusque vers 27 °C ; une température de 38,6°C entraînant des perturbations enzymatiques et une décroissance de l'activité respiratoire chez *Scenedesmus*.

T (°C)	Lipides algals		Lipides poissons	
	pente mesurée ± ES	r	n	pente calculée
4,5	0,61± 0,05*	0,961	8	0,82
14,2	0,97± 0,04*	0,985	11	0,89
20,1	1,14± 0,08*	0,957	12	0,93
27,5	1,21± 0,10*	0,943	11	0,98
38,6	1,11± 0,1*	0,933	11	1,06

\*: significatif a  $P < 5 \cdot 10^{-6}$ . (dw : dry weight).

**Tableau 1. Comparaison des relations  $\log \text{FBC}^{\text{dw}} - \log \text{K}_{\text{ow}}$**  (d'après Koelmans et Jimenez, 1994)<sup>(36)</sup>.  
Avec : n=nombre d'échantillon ; r = coefficient de régression.

Dabrowska et Fisher (1993)<sup>37</sup> montrent que l'effet de la température se révèle parfois supérieur à celui de la teneur en carbone organique d'un sédiment sur la bioaccumulation de deux isomères d'héxachlorobiphényle chez un poisson chat (*Ictalurus punctatus*). De plus cet effet varie suivant l'isomère considéré (2,3,5 ou 2,4,5 HCBP).

L'interaction de ces facteurs pourra influencer la prévision du risque de bioaccumulation de certains composés organiques.

## IV. Caractéristiques biotiques et bioaccumulation.

### 4.1. Stockage, excrétion et transformation dans les organismes.

Une bonne connaissance de la physiologie des organismes est indispensable pour interpréter la variabilité observée dans la bioaccumulation des composés organochlorés par les organismes vivants.

#### 4.1.1. Mode de nutrition et comportement.

Les caractéristiques biotiques des espèces d'invertébrés considérées (comportement, nutrition, âge) modulent les facteurs de bioaccumulation. Le mode nutritionnel est en particulier largement souligné, les organismes filtreurs, brouteurs détritivores présentent des concentrations métalliques souvent plus élevées que les prédateurs. Les concentrations métalliques accumulées par les *Baetis* sp. (éphéméroptères) en font ainsi un indicateur sensible de la contamination métallique<sup>(38)</sup>.

L'ingestion de particules peut-être la voie dominante de la contamination pour certains organismes et pour des composés organiques avec un coefficient de partage octanol-eau  $\text{K}_{\text{ow}}$  très élevé, les polluants seront desorbés et dissous plus ou moins rapidement dans le tractus intestinal puis assimilés au travers des parois du tractus. Seuls les polluants présentant une désorption assez rapide pourront être assimilés durant les quelques heures de rétention dans les organismes ; cette hypothèse mérite néanmoins d'être validée<sup>(39)</sup>.

Cependant, l'eau interstitielle, dans laquelle la concentration en **contaminants** est en général plusieurs fois supérieure à **celle** de la couche d'eau sumageante, serait la voie dominante de contamination par les organiques non ioniques avec un  $K_{ow} < 6$ , ou par certains **métaux**<sup>(40)</sup>.

Avec le mode de nutrition, le stade de développement et le comportement des organismes est également susceptible **de modifier** leur exposition. Hare et Campbell (1992)<sup>(41)</sup> ont montré que la concentration en cadmium du 4<sup>ème</sup> stade larvaire de *Chaoborus punctipennis* diffère selon la saison (maximum fin d'été et minimum fin d'hiver). Ces variations saisonnières sont corrélées à des changements physiologiques de la larve, en plus des changements géochimiques du milieu. Il faut noter que dans ce cas la période et la méthode de prélèvement (jour ou nuit; toute la colonne d'eau ou sédiment uniquement) peut modifier les résultats, les *Chaoborus* ayant un comportement migrateur vertical nyctéméral. En général, les concentrations finales en toxiques dans les différents tissus d'un organisme seront déterminées par les réponses physiologiques et comportementales aux changements environnementaux (Ingersoll *et coll.*, 1994)<sup>(30)</sup>.

#### 4.1.2. Contenu lipidique.

Le facteur le plus important contrôlant la bioaccumulation des composés organiques non ioniques est le contenu lipidique des organismes. Il joue à tous les niveaux, et explique la différence de bioaccumulation entre espèces, entre individus d'une même espèce et entre les différents tissus d'un organisme (certaines de ces variations peuvent être considérables de 1% à 20% en lipide total pour différentes espèces de **poissons**)<sup>(3)</sup>.

La potentialité de bioaccumulation de différents congénères de **PCBs**, en fonction de la teneur en lipides, a également été étudiée chez des producteurs primaires, pour différentes espèces d'algues (*Selenastrum capricornutum*, *Anabaena sp.*, *Synedra sp.*). Des différences interspécifiques ont été observées dans le taux d'accumulation et son **intensité**<sup>(42)</sup>. Les facteurs de bioaccumulation (**FBAs**) peuvent être prédits par le  $K_{ow}$  pour les congénères de **PCBs** ayant un  $\log K_{ow} < 6.0$ . Une telle corrélation n'existe pas pour les **PCBs** plus hydrophobes ( $\log K_{ow} > 6.5$ ).

L'expression des **FBAs** en fonction du contenu en lipides totaux ou en glycolipides, permet de réduire les variabilités entre espèces pour les composés les moins hydrophobes seulement. Pour les **PCB** les plus hydrophobes, c'est l'expression des **FBA** par rapport aux phospholipides qui réduit la variabilité entre espèces d'algues. Trois facteurs peuvent expliquer leur niveau de bioaccumulation moindre que celui prédit par leur lipophilicité seule :

1. la partition à l'intérieur de la phase algale est trop lente pour arriver à un **équilibre**<sup>(43)</sup>.
2. la partition des **PCBs** les plus hydrophobes se fait en fonction du carbone organique dissous du milieu, et est défavorable au phytoplancton.
3. les congénères de **PCBs** fortement chlorés ont une perméabilité membranaire réduite et ne peuvent pas être associés aux lipides internes, mais seulement aux phospholipides membranaires.

Des remarques équivalentes ont été formulées chez la truite *Oncorhynchus mykiss* et ses premiers stades alevins: la teneur en lipides totaux n'explique pas toute la variabilité des **FBAs** d'isomères d'hexachlorohexane; même si cette teneur a un rôle majeur, l'espèce, l'étape de croissance (changement de métabolisme, consommation d'oxygène) ou la température de l'eau ont un rôle égal sinon plus **important**<sup>(44)</sup>.

Chez de nombreuses espèces la variabilité individuelle peut être importante et être corrélée à la variation en lipides totaux avec l'âge et la condition sexuelle. Les poissons, par exemple, montrent en général une augmentation de leur contenu en lipides totaux avec la taille ou l'âge, parfois en relation avec une réduction de leur fécondité.

Enfin, les données sur la distribution des organochlorés dans les tissus peuvent informer sur les mécanismes biochimiques sous-jacents aux phénomènes de séquestration dans les tissus riches en lipides. Ainsi une plus faible bioconcentration dans le cerveau pourrait être due à la richesse particulière de ce tissu en phospholipides dont la nature assez polaire pourrait limiter la **bioaccumulation**<sup>(3)</sup>.

#### 4.1.3. Mécanismes de biotransformation et d'excrétion.

Outre les propriétés physico-chimiques des composés, une attention sérieuse doit être portée aux mécanismes de biotransformation et d'excrétion pour établir un potentiel de bioconcentration ou de bioaccumulation et de biomagnification des substances.

La biotransformation est un phénomène à considérer pour déterminer la persistance des contaminants organiques dans les organismes aquatiques. Les organismes supérieurs présentent des capacités significatives de métabolisation de ces composés, basées en général sur les systèmes inductibles monooxygénases à cytochrome P450 hépatiques. Les activités de ces systèmes varient avec les espèces et sont généralement plus importantes chez les organismes supérieurs, en particulier les organismes terrestres, que chez les invertébrés aquatiques.

Les métaux traces peuvent être également biotransformés avec, par exemple, la production de composés organo-métalliques (arsenic et mercure) avec des cycles différents dans les écosystèmes terrestres ou aquatiques en particulier pour l'arsenic. Cet élément ne semble pas ou peu biotransformé par les organismes terrestres, alors qu'en milieu aquatique il y a production de formes organiques moins toxiques au contraire des formes organiques méthylées du mercure.

#### 4.1.4. Elimination.

Les voies d'élimination diffèrent aussi significativement selon les groupes d'organismes. Les phénomènes de diffusion semblent prédominants chez les petits invertébrés aquatiques tandis que les processus physiologiques (pontes reproduction, métabolisme) sont plus importants chez les vertébrés. Chez les organismes terrestres, la dégradation métabolique des contaminants organiques bioaccumulés est le processus prédominant.

Chez certains organismes, tels que le guppy (*Poecilia reticulata*), De Wolf *et coll.* (1992)<sup>(45)</sup> ont montré que le facteur de bioconcentration mesuré est parfois significativement plus faible que le FBC déterminé par le calcul, les composés les plus hydrophobes présentant la plus grande différence. Une même observation a été faite chez *Pimephales promelas* avec des composés tels que la benz(a)acridine ( $\log K_{ow} = 4.45$ ), mais pas avec l'acridine ( $\log K_{ow} = 3.3$ ) dont le FBC mesuré est en bon accord avec le FBC calculé. L'hypothèse émise par ces auteurs est qu'un autre facteur affecte la bioaccumulation : l'élimination du composé qui peut être définie comme une perte irréversible de ce composé par l'organisme. Cette élimination recouvre en fait deux processus, la diffusion vers l'extérieur à travers les membranes (physico-chimie) et la biotransformation:

$$K_2 = K_p + K_m \quad (\text{Equation 5})$$

avec  $K_2$  : constante d'élimination globale ;

$K_p$  : taux d'élimination par diffusion

$K_m$  : taux de biotransformation.

Cette équation n'est valide que si l'on suppose que ces deux processus sont de premier ordre<sup>(45)</sup>.

La contribution relative de la biotransformation à l'élimination globale d'un composé dépend du taux d'élimination physico-chimique. Pour un composé à  $K_{ow}$  élevé, avec par conséquent un  $K_p$  faible, même un faible  $K_m$  peut avoir un effet marqué sur son  $K_2$ . A l'inverse un composé à faible  $K_{ow}$  et donc avec un  $K_p$  élevé nécessitera un fort taux de biotransformation ( $K_m$ ) pour que ce dernier processus ait un rôle significatif (figure 4).

Si  $K_m \gg K_p$ , alors  $K_2 = K_p$

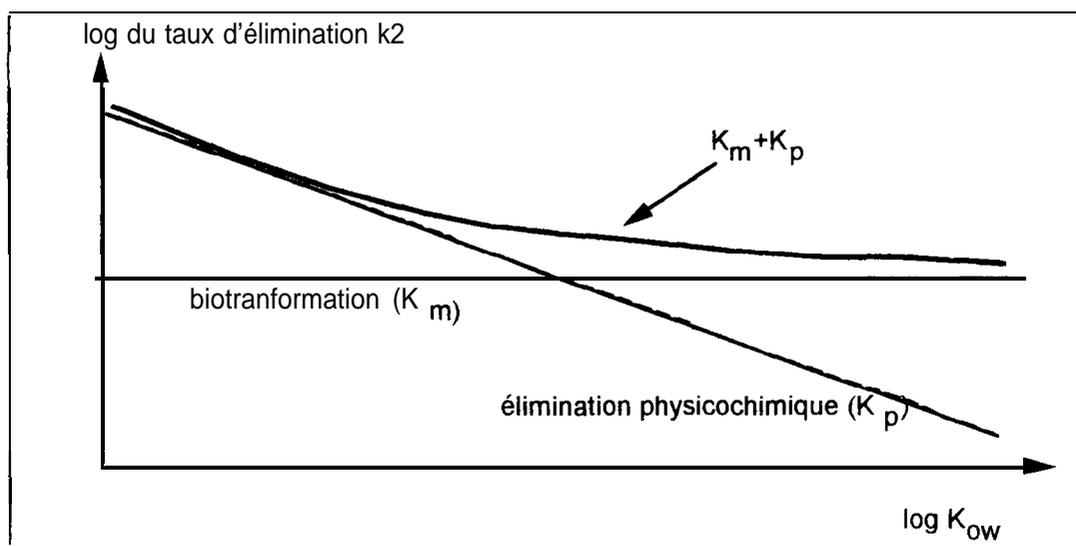


Figure 4. Relations théoriques coefficient de partage octanol-eau ( $K_{ow}$ ), taux d'élimination physico-chimique ( $K_p$ ) et taux de biotransformation ( $K_m$ ) (supposé constant) (d'après De Wolf et coll., 1992<sup>(45)</sup>).

Ce graphique ne signifie pas que les taux de biotransformation sont constants pour des composés chimiques de différentes hydrophobicité (très peu vraisemblable). Mais cette hypothèse explique que non seulement les différences de taux de biotransformation peuvent affecter le taux global d'élimination, mais aussi que l'influence de la biotransformation sur l'élimination et la bioconcentration sera une balance entre le taux absolu de biotransformation  $K_m$  et le rapport entre  $K_m$  et  $K_p$ .

Compte tenu de leurs caractéristiques biotiques différentes (taux de lipide, capacité d'élimination, de biotransformation) le profil chimique de la bioaccumulation (**HAPs** et **PCBS**) est variable, en fonction des organismes **considérés**<sup>(7)</sup>. La comparaison des concentrations de contaminants dans divers types d'organismes représentatifs d'habitats particulier paraît alors indispensable pour évaluer les sources de contamination et les niveaux de pollution d'un écosystème donné. Ces différences spécifiques d'assimilation, de métabolisation et d'élimination ont été également montrées comme plus importantes que l'habitat, l'âge ou le comportement alimentaire (pélagique, benthique) pour expliquer la variabilité du facteur de bioaccumulation de la TCDD chez différentes espèces de **poissons**<sup>(46)</sup>.

Sijm *et coll.* (1992)<sup>(47)</sup> ont étudié un modèle de bioaccumulation des **PCBs** intégrant l'influence de la croissance, du sexe, de la reproduction et de la biotransformation chez le guppy. La croissance, variable suivant le stade de développement des organismes, joue un rôle de facteur de dilution. De même la reproduction, par processus de transfert des contaminants vers les jeunes, est un facteur d'élimination chez les femelles, mais un facteur de risque souvent sous-estimé chez les juvéniles. Ce transfert peut en partie expliquer un temps de  $\frac{1}{2}$  vie plus faible chez les femelles que chez les mâles.

La bioaccumulation semble plus faible chez les jeunes stades d'alevins, due à une efficacité d'absorption moindre, corrélativement avec un taux de croissance (une dilution) élevé. Chez les adultes l'efficacité d'adsorption est plus élevée et le taux de croissance diminue, ce qui conduit à une concentration de contaminants supérieure.

Comme pour les invertébrés, les auteurs **soulignent** l'importance de la prise en compte des différents stades de développement des **organismes** dans les modèles de bioaccumulation, dans la mesure où les différents paramètres d'entrée et sortie des polluants sont **stade-dépendants**.

## 4.2. Transformation dans l'environnement et bioaccumulation.

Si tous les composés organiques naturels se dégradent lorsque les conditions environnementales sont favorables, ceci n'est pas nécessairement le cas pour des composés de synthèse qui peuvent être réfractaires pour différentes raisons: les types de substitutions (chlore ou autre halogène), les types de liaisons (atome de carbone tertiaire ou quaternaire), la présence de noyaux aromatiques fortement condensés, une taille moléculaire excessive (polyéthylène, plastiques). Une autre raison plus subtile peut être chez les organismes l'absence de synthèse d'enzymes de dégradation adaptées aux **xénobiotiques**<sup>(48)</sup>.

La biodégradation par les micro-organismes (bactéries, micromycètes, protozoaires) est un des processus d'élimination les plus importants pour les composés de synthèse. Bien que d'autres processus physico-chimiques (hydrolyse, photolyse) puissent modifier la structure ou induire un changement dans la distribution d'un produit dans différents compartiments de l'environnement (ex: adsorption, flocculation, ..), la biodégradation est un des rares processus qui conduisent à une décroissance significative de la masse totale et de la concentration d'un composé dans le milieu<sup>(49)</sup> Nous ne développerons ici que cet aspect.

### 4.2.1. Biodégradation.

De très nombreuses données existent dans la littérature sur la biodégradation des composés de synthèse organique et sur. Les différentes techniques permettant de mesurer leur

potentialité à être dégradés voire minéralisés dans **différents** environnements (eau, sols, boues activées ou sédiments) (De Henau, 1992)<sup>(50)</sup>.

La biodégradation a un effet concurrent à la bioaccumulation en modifiant les produits, leur concentration dans le milieu et donc leur facteur d'accumulation. Très peu de modèles d'évaluation du risque ou d'exposition intègrent de façon quantitative les données de biodégradation des produits.

On peut cependant proposer une approche intégrant l'évaluation de la biodégradabilité des substances à leur concentration prévisible dans l'environnement (**PEC**)<sup>d</sup>, donc leur **rémanence** (temps d'exposition) qui est un des paramètres conditionnant le facteur de **bioaccumulation**<sup>(48)</sup>.

Le rapport **PEC/PNEC**<sup>e</sup> est un coefficient de risque. Pour un produit donné on peut considérer que :

- si **PEC/PNEC** < 1 : la concentration de ce produit ne causera pas d'effet adverse
- si **PEC/PNEC** > 1 : il y a risque d'effet.

Cette notion peut être relativisée par la notion d'évaluation de biodégradabilité réelle (EBR), qui permet une révision de la PEC en intégrant les effets de l'élimination des composés chimiques par dégradation. Cette EBR se situe en amont du processus de bioaccumulation car elle concerne le potentiel de stockage de composés dans les compartiments abiotiques.

Selon Larson et Cowan (1995)<sup>(49)</sup> l'**EBR** dépend de deux paramètres: le temps de demi biodégradation (**TdB**) du produit et son temps de résidence (TR) dans le milieu étudié. Le **TdB** est défini comme étant le temps nécessaire pour réduire la concentration d'un composé de 50% de sa valeur initiale ou pour atteindre la moitié de la quantité maximale du produit final de la dégradation (p.e. le CO<sub>2</sub>). Pour réduire les variabilités de la mesure du **TdB**, celui ci peut être évalué par des tests de biodégradabilité pertinents par rapport à l'environnement étudié. Le temps de résidence correspond au temps disponible pour que les processus de biodégradation puissent s'exercer. Il dépend, entre autre, des flux d'utilisation (épandage d'un produit), de la vitesse d'échange de ce produit entre deux compartiments du milieu (par exemple : échange eau/sédiments), et rejoint la notion de « fugacité » définie précédemment.

On considère qu'une élimination due à la biodégradation est significative quand le rapport **TdB/TR**=1, c'est à dire que 50% du produit est dégradé pendant son temps de résidence dans le milieu considéré. Pour un ratio **TdB/Tr** croissant, le taux de biodégradation décroît de façon exponentielle (figure 5).

Les composés rapidement biodégradables ont un rapport **TdB/TR**<1

Plusieurs classes de composés sont ainsi définies

- rapidement biodégradables (**TdB/TR** de 0.1 à 0.3). La concentration d'équilibre de ces composés représente une très faible fraction du flux entrant et il n'y a pas d'accumulation dans le milieu ni dans les organismes (c'est le cas de **surfactants**).

- aisément biodégradables (**TdB/TR** < ou = 1).

- lentement biodégradables (**TdB/TR** entre 1 et 5). Ces composés s'accumulent et persisteront une longue période après l'arrêt de leur introduction dans le milieu. Etant

<sup>d</sup> PEC : predicted exposure concentration : concentration prévisible d'exposition

<sup>e</sup> PNEC : Predicted no effect concentration : concentration sans effet prévisible

faiblement biodégradables, ces composés ont un potentiel de bioaccumulation significatif, si par ailleurs, il n'existe pas de mécanisme d'élimination physico-chimique.

- non biodégradable ( $TdB/TR > 5$ ) : ils ne sont que très peu (voire pas) dégradé par les micro-organismes de l'environnement (tout au moins dans des conditions réalistes de l'écologie des milieux). Leur taux d'accumulation sera une fonction directe de leur flux d'entrée dans le milieu et ils n'atteindront pas de concentration d'équilibre tant que le flux entrant ne sera pas stoppé. Les pesticides organochlorés tels que le toxaphène ou le DDT sont des exemples classiques de produits non biodégradables.

En général, les produits ayant un  $TdB/TR > 0.3$  peuvent s'accumuler à des concentrations d'équilibre supérieures aux concentrations d'entrée

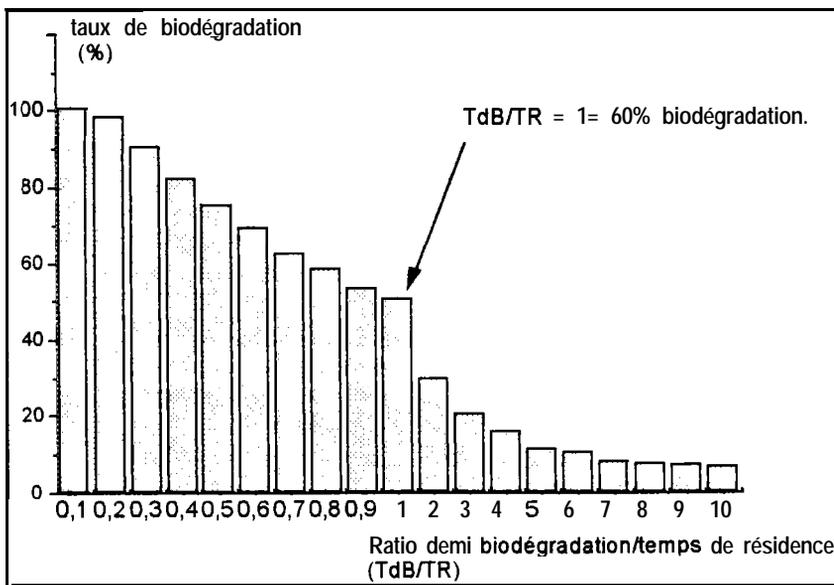


Figure 5. Importance de la biodégradation dans un environnement donné en fonction du temps de demi-biodégradation et du temps de résidence (d'après Larson et Cowan, 1995)<sup>(49)</sup>.

Les processus de biodégradation modifient donc les PEC et *in fine* les ratios PEC/PNEC :

$$PEC_{biod} = PEC * FB \quad (\text{Equation 6})$$

$PEC_{biod}$  : PEC modifiée par la bioclégradation

FB : facteur de biodégradation

En considérant une cinétique de premier ordre, le facteur de biodégradation peut être défini pour quantifier l'effet du ratio TdB/TR en utilisant l'équation suivante :

$$FB = PEC_{biod}/PEC = C_{tr}/C_o = e^{-\ln 2(TR/TdB)} = e^{-0.693 (TR/TdB)} \quad (\text{Equation 7})$$

avec  $C_o$  : concentration initiale

$C_{tr}$  : concentration après le temps de résidence TR

Dans l'équation 7, FB est équivalent à la fraction de matériel biodégradé, après une exposition unique, et est fonction du rapport TdB/TR. Qualitativement, FB est dérivé de la fonction de premier ordre et représente simplement le taux d'élimination d'un produit à la fin d'un temps de résidence donné. Pour utiliser de façon directe le ratio TdB/TR, l'équation 7 peut se transformer en :

$$BF = C_{tr}/C_o = e^{-0.693(1/TdB/TR)} \quad (\text{Equation 8})$$

Cette équation permet d'ajuster la PEC, en tenant compte d'un effet positif de la biodégradation: la PEC diminuera lorsque le ratio TdB/TR sera inférieur à 1.

Dans le cas de produits amenés continuellement dans l'environnement, il en résultera l'établissement d'une concentration d'équilibre où le taux d'entrée du produit est compensé par le taux de perte dû à la biodégradation. Dans ce cas FB est modifié :

$$BF_{ss} = FB / (1 - FB) \quad (\text{Equation 9})$$

avec  $BF_{ss}$  : facteur de biodégradation à l'état d'équilibre.

Les  $BF_{ss}$  sont toujours supérieurs à FB car ils traduisent l'accumulation continue des produits non dégradés. Cependant la différence entre FB et  $BF_{ss}$  n'est significative que pour des ratios TdB/TR élevés (c'est à dire lorsque la biodégradation n'est pas un processus important de détoxification du milieu (figure 6).

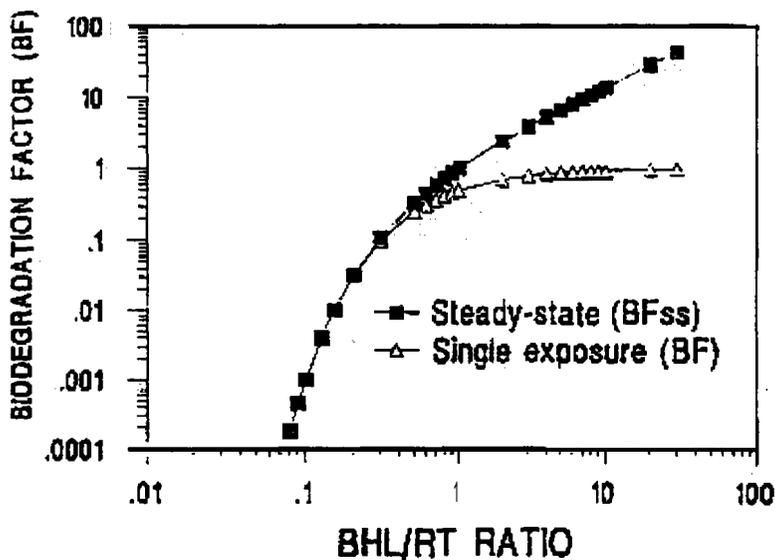


Figure 6. Variation des facteurs de biodégradation lors d'une exposition unique (single exposure) et d'une exposition continue à l'équilibre (steady-state) en fonction de ratio TdB/TR (BHL/RT).

La plupart des haloalcanes sont biodégradables en totalité ou partiellement par de nombreux micro-organismes de l'environnement, soit par utilisation en tant que substrat de croissance (source de carbone ou d'énergie), par voie de dégradation par co-métabolisme, ou par des dégradations partielles qui impliquent des déhalogénations, ne permettant pas la croissance des micro-organismes. Cette étape de déhalogénéation, assurée par des enzymes déhalogénases, serait systématiquement la première étape de la **dégradation**<sup>(50)</sup>. Les **PCBs** sont également susceptibles d'être dégradés par voie microbienne, et un certain nombre de souches de bactéries de l'environnement aquatique ou terrestre ont été identifiées comme agent de minéralisation de congénères de **PCBs**<sup>(52)</sup>. A noter cependant que la plupart de ces travaux sont effectués en laboratoire et l'extrapolation de ces données au terrain n'est pas effectuée. Néanmoins l'ensemble des phénomènes de transformation dans le sédiment restent très lents, et les valeurs de temps de ½ vie ou de taux de transformation utilisés par différents auteurs dans des modèles de bioaccumulation des **PCBs** en lacs sont respectivement de 56 ans<sup>(53)</sup> et de 1.2% par an<sup>(54)</sup>.

Les facteurs de biodégradation apparaissent donc être une variable **prédictive** importante pour l'évolution d'un produit dans l'environnement. Conditionné lui même par certains paramètres spécifiques (charge en micro-organismes, conditions **micro-environnementales**, ...), le facteur de biodégradation est un élément de l'estimation de potentialité de bioaccumulation des produits, tout en se situant en amont du processus proprement dit.

#### 4.2.2. Transformations et mode de transfert vers les organismes.

La spéciation des toxiques est un facteur important dans la capacité de bioaccumulation qui modifie le seuil de toxicité d'un produit donné et sa biodisponibilité. L'essentiel des travaux sur ces aspects portent sur les toxiques métalliques et très peu sur les composés organiques.

Les dérivés organiques des métaux ont une toxicité élevée et une plus grande capacité d'adsorption et d'accumulation que les ions **inorganiques**<sup>(55)</sup> : mercure, plomb ou cadmium sont dans ce cas. Il a été montré que le cadmium est transformé en diméthyl Cd, hautement toxique, par action microbienne uniquement, et en proportion du Cd présent dans le milieu. Cette transformation est renforcée en conditions aérobies et les dérivés organiques, bien qu'ils soient souvent volatils, peuvent s'accumuler dans les sédiments où ils seront ingérables par les organismes benthiques.

Certains processus microbiens peuvent modifier la bioaccumulation des toxiques en modifiant les routes d'exposition pour les organismes (transfert de toxiques entre différents compartiment de l'environnement).

Les micro-organismes ont ainsi une incidence particulière, qui est rarement prise en compte dans les modèles de transport étant donné la complexité de leur comportement (mobilité, adhésion, reproduction, production de métabolites ou formation d'agrégats, .) et de leurs interactions avec les métaux. Ils interviennent dans ce transfert par différents mécanismes intra ou extracellulaires.

L'adhésion des toxiques sur des exopolymères transfère une potentialité toxique d'une phase dissoute vers une phase **particulaire** (adsorption, floculation, agrégation due au matériel extracellulaire.. .) et les actions de biodégradation microbienne peuvent effectuer la transformation inverse. Ces deux processus modifient l'accessibilité des toxiques aux différentes biocénoses en modifiant leur répartition dans les différents compartiments du milieu.

• accumulations intracellulaires	interactions avec les ligands de surface, suivies d'un transport progressif vers l'intérieur de la cellule. Forme importante de détoxification ou d'incorporation de métaux spécifiques dans des enzymes (Cu, Zn). Fonction de la mobilité et de la physiologie de la cellule.
• association avec parois cellulaires	due à la présence de groupes fonctionnels membranaires qui échangent facilement des protons avec des <b>cations</b> divalents. Fonction de la mobilité et de la physiologie de la cellule.
• interactions avec les sidérophores	agents chélatants excrétés par de nombreux micro-organismes pour faciliter la prise d'ions ferriques (très forte <b>affinité</b> pour le fer uniquement, quelquefois pour Cu et Mb).
• mobilisation/ immobilisation extracellulaire	assurées par des métabolites microbiens excrétés; relargage de métal toxique liés à des oxydes de Fe ou de Mn lors de réduction microbienne. Immobilisation par formation de sels insolubles (ex : sulfate de métal).
• interactions métal/ exopolymères	les polysaccharides excrétés lient fortement les métaux. La quantification du phénomène est difficile, les connaissances sont principalement disponibles en traitement d'eau (floculation).
• transformation et volatilisation	déméthylation ou méthylation de différents métaux (Hg, Se, Zn, As, Pb). Les formes réduites sont en général moins toxiques.

**Tableau 2. Actions des micro-organismes sur la biodisponibilité des métaux.** (d'après Ford et Mitchell, 1992)<sup>(56)</sup>.

La transformation du mercure en méthyl mercure est un autre exemple de changement de voie d'accès: le méthyl mercure, très liposoluble se bioaccumule beaucoup plus facilement, bien que l'on ne sache pas clairement si la méthylation microbienne du Hg est un facteur significatif pour son accumulation dans le réseau **trophique**<sup>(55)</sup>. Les bactéries sulfato-réductrices sont en tout cas les plus efficaces pour la méthylation du mercure, dont l'effet sur la faune piscicole est en relation avec le pH du milieu (effet croissant avec une acidification du milieu).

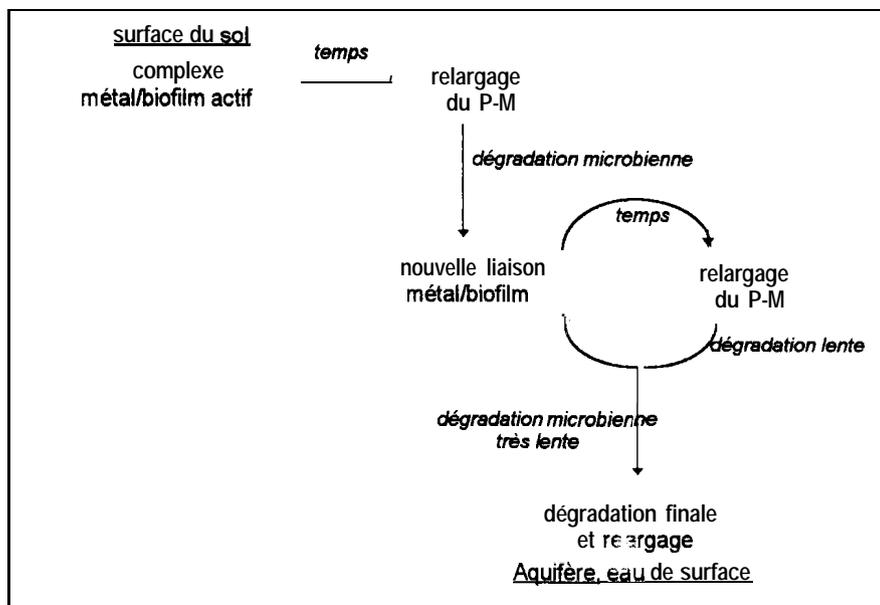


Figure 7. Modèle potentiel pour le cycle et le transport de métaux toxiques du sol vers l'environnement aquatique. P-M : complexe polymère-métal (d'après Black *et coll.*, 1986)<sup>(57)</sup>.

Les composés extracellulaires microbiens (principalement des exopolysaccharides) ont un rôle important dans les processus de biosorption de métaux lourds: fixation rapide sur les surfaces, suivi d'un transport progressif et d'une accumulation des ions métalliques dans le cytoplasme. Cette capacité s'ajoute aux processus d'assimilation des cellules et peut contribuer à enrichir la teneur des biomasses microbiennes en métaux. Cette capacité a été utilisée dans des procédés de décontamination (détoxification d'eaux ou de sols contaminés) en particulier avec des bactéries ou des actinomycètes qui présentent de grande capacité de biosorption<sup>(58)</sup>. De même le cadmium est un métal facilement adsorbable sur des biomasses bactériennes ou fongiques (dans les parois, les exopolysaccharides, ...) <sup>(60)</sup>.

La capacité de sorption d'ions métalliques ( en particulier  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^{2+}$ ,  $La^{3+}$  ) a été montré chez des bactéries de l'environnement (*Bacillus cereus*, *E. coli*, *Pseudomonas aeruginosa*): l'affinité métal- bactérie décroît :  $Ag > La > Cu > Cd$  et les modèles d'équilibre tels que les isothermes de Freundlich décrivent bien la sorption des métaux<sup>(61)</sup>.

$$\log_{10}S = \log_{10}K + n \log_{10}C \quad (\text{Equation 10})$$

avec S : quantité de métal adsorbé ( $\mu\text{M/g}$ )

C: concentration d'équilibre de la solution ( $\mu\text{M/L}$ )

K, n : constantes de Freundlich (spécifiques au métal et à la bactérie).

	Adsorption moyenne (en $\mu\text{moles. g}$ biomasse)			
	Ag	Cd	CU	La
Métal seul	298	42	1 3 7	139
Métaux en mélange	262	16	57	95

Tableau 3. Capacité d'adsorption moyenne d'ions métalliques chez des bactéries de l'environnement (d'après Mullen *et coll.*, 1989)<sup>(61)</sup>

Cette capacité à intégrer des composés dans la matrice d'exopolymères entourant les cellules microbiennes ou à l'intérieur des cellules se rencontre également pour des composés organiques.

Il a été montré que le **fensulfothion** (O,O-diethyl 0-4-(methylsulfiny)phenyl)-phosphothioate), pesticide organophosphoré, peut d'une part être réduit en **sulfate** de fensulfothion (moins toxique), et d'autre part rapidement et fortement concentré dans des cellules bactériennes. Le facteur de bioconcentration varie de 7 (*Lactobacillus plantarum*) à 29 (*Nocardia opaca*) selon l'espèce. Cette bioconcentration est probablement le résultat d'une forte **affinité** entre le sulfate et la membrane bactérienne et non le résultat d'une activité biologique<sup>(62)</sup>. Certains herbicides tel le Diclofop sont également bioaccumulables dans les exopolymères<sup>(63)</sup> où ils seront dégradés par voie enzymatique, essentiellement lors de périodes de carence en carbone pour les populations microbiennes.

D'une façon générale, les biomasses microbiennes (sédiments, biofilms benthiques, ...) peuvent donc être une porte d'entrée importante de métaux lourds ou de contaminants **organiques**<sup>(64)</sup> pour les niveaux trophiques supérieurs, et en particulier pour les populations prédatrices directes. Ceci est particulièrement vrai dans les milieux pélagiques où les hétérotrophes ont un rôle significatif dans la distribution et la dynamique des contaminants organiques **hydrophobes**<sup>(65)</sup>.

## V. Méthodes d'évaluation de la bioaccumulation.

Compte tenu des nombreux facteurs biotiques et abiotiques qui contrôlent les processus de bioaccumulation, différentes approches ont été développées pour surveiller ou prédire la bioaccumulation par les organismes fouisseurs du sédiment, que l'on peut considérer comme les premiers maillons d'une chaîne de contamination.

La plus simple au plan conceptuel concerne la mesure des polluants dans des organismes exposés soit *in situ*, soit en laboratoire. Il s'agit là d'une approche descriptive, rendant compte d'une situation résultante des facteurs décrits dans les chapitres précédents. Elle informe sur la situation existante, mais est peu puissante sur le plan **prédictif** et peut s'avérer très coûteuse.

Les approches **prédictives** sont une alternative intéressante, en particulier en terme de coût, à la mesure de la bioaccumulation des contaminants dans les organismes du sédiment. Trois grands types de modèles ont été développés dans cette approche, fondés soit sur une mesure à l'équilibre (on supposera alors atteint l'état d'équilibre entre l'organisme et le milieu), soit sur une évaluation cinétique, qui décrit la bioaccumulation comme le résultat de « rapports de constantes » entre l'assimilation et l'élimination d'un produit par un organisme.

Les deux modèles basés sur l'hypothèse d'état d'équilibre sont **connus sous** les noms respectifs de « facteurs de bioaccumulation (**FBA**) » et d'équilibre de partage.

Le troisième modèle, basé sur des processus cinétiques ou bioénergétiques, développe une approche toxicocinétique, plus complexe mais plus proche des processus réels, car prenant en compte un plus grand nombre de variables biotiques.

### 5.1. Surveillance *in situ* (approche descriptive).

Il s'agit de mesurer la bioaccumulation à partir de données de concentration de substances dans les organismes collectés sur le terrain. C'est la méthode la plus « directe » pour la mesure de la bioaccumulation, évitant tous les artefacts de laboratoire, et l'outil le plus puissant pour le suivi de qualité d'un milieu donné en terme de contamination des organismes à partir du sédiment. Néanmoins, cette mesure ne peut objectivement informer sur une cause particulière de l'effet observé, et si elle permet de valider à posteriori les modèles **prédictifs**, cette seule approche ne suffit pas pour proposer une évaluation des dangers d'évolution de la bioaccumulation des contaminants.

De plus plusieurs difficultés doivent être prises en compte dans ce type d'approche :

- Pour une approche exclusive de la biodisponibilité des toxiques dans le sédiment sensu stricto, les bivalves filtreurs ne seront pas utilisés. Dans le cas contraire, si ils font partie de la batterie d'organismes étudiés, il devra tenir compte, dans l'interprétation de l'information obtenue, de l'importance de l'exposition liée à l'eau et donc de la possibilité d'accumulation des contaminants dans les organismes à partir des particules ingérées (algues, micro-organismes, ...) et de l'eau absorbée.
- La biomasse des organismes étudiés est souvent limitée, et lorsque l'on s'adresse à une espèce particulière, sa distribution spatiale **et/ou** temporelle peut être trop irrégulière ou trop faible. De plus des différences interspécifiques peuvent affecter la nature ou le taux d'assimilation de produits dans les organismes, ainsi les amphipodes ou les polychètes métabolisent rapidement les hydrocarbures aromatiques polycycliques (**HAPs**), ce qui ne semble pas être le cas des bivalves<sup>(66,67)</sup>.
- **Enfin** il est nécessaire de connaître l'histoire (déplacements, cycles biologiques) des organismes, dans la mesure où la bioaccumulation constatée peut être la résultante de diverses sources de contamination (sédiments, colonne d'eau).

En terme de prédiction, les mesures *in situ* présentent un intérêt limité, hormis pour la caractérisation d'une situation d'extrême dégradation considérée alors comme une situation de départ, et en vue d'une réduction de la contamination (réhabilitation d'un site).

Si des modifications interviennent sur des « paramètres clés » du milieu (ex. diminution du carbone organique, état d'oxydo-réduction), ces valeurs ne peuvent être considérées comme des valeurs maximales de dégradation.

### 5.2. Test de bioaccumulation au laboratoire (approche descriptive).

Basées sur des principes identiques à ceux utilisés pour les essais en milieu liquide ces méthodologies, actuellement bien développées, permettent de mettre en contact de nombreuses espèces benthiques et des sédiments au laboratoire<sup>(68,69)</sup>.

Pour une mesure globale de la bioaccumulation à partir du sédiment, l'utilisation d'organismes ingérant le sédiment est impérative, dans la mesure où, comme sur le terrain, cette voie peut être importante, sinon dominante pour les substances présentant un coefficient de partage **octanol/eau** élevé ( $K_{ow}$ )<sup>(70)</sup>. Divers facteurs sont susceptibles de modifier la réponse toxique des organismes au cours de ces essais :

- l'ajout de nourriture au cours d'un test peut réduire l'exposition au sédiment ingéré, et n'est pas recommandé.

- la durée des essais, dans la mesure où une durée d'exposition trop faible conduira à une accumulation non statistiquement significative. Ainsi on détecte chez les *Nereis* (vers polychètes marins), 3 fois plus de congénères de polychlorobiphényles (**PCBs**) à des concentrations significativement supérieures, lorsque la durée d'exposition passe de 10 à 28 jours<sup>(71)</sup>.

Idéalement la durée d'exposition doit être suffisante pour atteindre un état d'équilibre des produits dans les tissus, et ce pour le plus grand nombre de molécules. En tout état de cause, une telle valeur ne peut être actuellement proposée et une exposition de 28 jours est retenue. Cette durée est en particulier recommandée pour l'évaluation de matériaux de dragage, et permet d'atteindre environ 80% de l'état d'équilibre pour 17 **HAPs** et produits organiques chlorés. Elle peut néanmoins s'avérer insuffisante pour des substances présentant une très faible bioaccumulation telle que la **2,3,7,8** tétrachloro-di-benzo-p-dioxine (**TCDD**)<sup>(72)</sup>.

Une des questions principales, car la moins maîtrisable, est l'altération de la structure du sédiment et des conditions d'oxydo-réduction durant le prélèvement, le stockage et les manipulations nécessaires aux tests. La biodisponibilité et la bioaccumulation des métaux sont susceptibles d'être plus **affectées** que celles des substances organiques, du fait de phénomènes de spéciation. De plus les essais de laboratoire ne pourront pas mimer l'ensemble des situations biotiques et abiotiques du terrain et n'estimeront donc qu'un sous-ensemble des conditions du milieu.

Néanmoins des comparaisons de facteurs d'accumulation obtenus *in situ* et en laboratoire sur des sédiments d'une même zone suggèrent une « prédictivité » des essais de laboratoire acceptables par rapport aux données de bioaccumulation obtenues *in situ*<sup>(73)</sup>.

### 5.3. Modèles prévisionnels (approche prédictive).

L'utilisation de tels modèles, même si elle doit être abordée avec précaution, peut être une alternative aux mesures expérimentales directes.

#### 5.3.1. Facteur de bioaccumulation et équilibre de partage.

Le modèle le plus simple susceptible d'approcher la concentration d'un contaminant bioaccumulé dans un organisme donné, est basé sur l'utilisation du Facteur de **BioAccumulation** (FBA), défini comme le rapport de la concentration en polluant dans l'organisme sur sa concentration dans le sédiment :

$$FBA = C_{\text{tiss}} / C_{\text{sed}} \quad (\text{Equation 11})$$

$C_{\text{tiss}}$  = concentration dans les tissus à l'équilibre ( $\mu\text{g/g}$ )

$C_{\text{sed}}$  = concentration dans le sédiment ( $\mu\text{g/g}$ )

Ces FBA sont analogues aux facteurs de bioconcentration (FBC : égal au rapport entre la concentration dans les tissus et la concentration dans l'eau).

Hormis pour les producteurs primaires où la fraction dissoute des **contaminants** joue un rôle majeur dans les phénomènes d'accumulation qui les concernent, nous utiliserons ici le terme de bioaccumulation, qui rend compte de la contamination des organismes par voie trophique et branchiale.

Ces FBA sont empiriquement dérivés de données de laboratoire ou de terrain. Leur validité suppose une durée d'exposition suffisante pour atteindre l'état d'équilibre. Leur valeur dépend également de la méthode de mesure: utilisation du poids sec ou humide de sédiment (on préférera le poids sec).

L'établissement de ce facteur de bioaccumulation est attractif du fait de sa simplicité de mise en œuvre pour prédire les concentrations de contaminants dans les organismes, pour les substances peu solubles (organiques et métaux). Néanmoins, nous avons vu que différents facteurs peuvent modifier la biodisponibilité et la biotransformation des xénobiotiques, en conséquence cette valeur de FBA varie avec les types de sédiments et les espèces biologiques. De telles variations limitent la précision de la prédiction, et donc son intérêt, si l'on souhaite extrapoler à des milieux très différents de ceux dont sont issues les données d'origine.

Dans ces conditions, on préférera l'utilisation d'un autre modèle, basé sur les équilibres de partage, susceptible de mieux prendre en compte une part de la variabilité **interspécifique** et des caractéristiques du sédiment. Un tel modèle sera en particulier préféré dans le cas des organiques non polaires. On ne dispose pas en effet d'équivalent simple, pour les contaminants polaires et les métaux. L'établissement d'un FBA pourra néanmoins servir de méthode **prédictive** préliminaire pour de tels composés, puis on utilisera un modèle cinétique pour plus de précision.

### 5.3.1.1. Molécules organiques neutres

Applicable aux molécules organiques neutres, le modèle d'équilibre de partage suppose un équilibre thermodynamique entre les concentrations dans les organismes du milieu, la phase solide et l'eau interstitielle. Ce modèle tient compte de la différence de **fugacité**<sup>(74)</sup> d'une substance entre la fraction lipidique de l'organisme et la fraction en carbone organique des sédiments. L'état d'équilibre est atteint lorsque la « fugacité » de la substance est identique dans l'organisme et dans le **milieu**<sup>d</sup>

Si l'on pose que le carbone organique est, dans les sédiments, le seul « piège » pour ce type de composés, et les lipides le seul pour les organismes, on peut écrire le modèle :

$$C_{\text{tiss}}/L = FA * (C_{\text{sed}}/COT) \quad (\text{Equation 12})$$

$$FA = (C_{\text{tiss}}/L) / (C_{\text{sed}}/COT) \quad (\text{Equation 13})$$

$C_{\text{tiss}}$  = concentration du produit dans les tissus à l'équilibre ( $\mu\text{g/g}$ )

$L$  = concentration de lipides (dans l'organisme  $\text{gL/g}$  tissus)

$COT$  = carbone organique total dans le sédiment ( $\text{gC/g}$  sédiment)

$C_{\text{sed}}$  = concentration du produit dans le sédiment ( $\mu\text{g/g}$ )

$FA$  = Facteur d'accumulation ( $\text{g carbone/ g lipide}$ )

---

<sup>o</sup> La fugacité d'une substance est une grandeur thermodynamique, analogue à une pression et en relation avec la concentration de la substance

<sup>d</sup> La concentration  $C$  d'une substance dans une phase donnée d'un milieu est le produit entre  $f$ , la constante de fugacité ( $\text{mol/m}^3\text{atm}$ ) et  $Z$  sa capacité fugace, dépendante de ses caractéristiques physico-chimiques (poids moléculaire, pression de vapeur, solubilité, coefficient de partage octanol/eau) et de certaines propriétés de l'environnement (densité, % de fraction organique des différentes phases). Avec  $C = Zf$ .

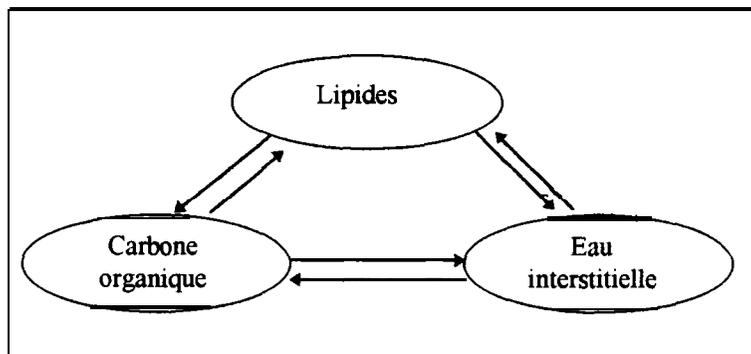


Figure 8. Modèle de la bioaccumulation à l'équilibre (d'après Lee H., 1992)<sup>(71)</sup>

En multipliant FA par la concentration en polluant du sédiment normalisée par la concentration en carbone organique, on peut en théorie prédire la teneur (normalisée par le taux de lipides) dans les tissus, si l'on suppose que la nature biochimique des lipides ou du carbone n'intervient pas dans le phénomène de bioaccumulation.

Dans la mesure où ce modèle présuppose un état d'équilibre, il ne peut pas être utilisé pour prédire la bioaccumulation si la concentration en sédiment varie ou que les organismes subissent des changements physiologiques importants: croissance, reproduction (ponte). Pour la même raison, le modèle est inadapté à la prédiction des concentrations résultantes d'une exposition à des sources de multiples pollutions, telles que la couche sédimentaire et l'eau sumageante, qui ne seraient pas en équilibre.

De même que le FBA, le facteur d'accumulation peut-être déterminé empiriquement pour chaque polluant à partir d'expérimentations de laboratoire ou d'étude de terrain. Lee (1992)<sup>(71)</sup>, propose une valeur théorique de 1.7 pour FA, susceptible d'être appliquée pour tous les composés. Cette valeur pourrait être utilisée, dans une première approche du danger de bioaccumulation, avant la mise en œuvre de mesure expérimentale de la contamination des organismes à partir de sédiments contaminés, en laboratoire ou *in situ*. Elle est basée sur la partition des substances organiques neutres entre le carbone et les lipides (c'est à dire la valeur pour **gC/gL**). Une valeur de  $FA < 1.7$  traduit un transfert vers les lipides plus faible que prévu, une valeur  $FA > 1.7$  traduit une accumulation plus importante que celle expliquée par un simple partage à l'équilibre.

En théorie une valeur de  $FA = 1.7$  devrait être une valeur protectrice vis à vis des organismes, car elle représente la limite thermodynamique de la concentration de produits dans les tissus.

En résumé, plusieurs questions se posent concernant les limites de validité de ce modèle :

- le facteur d'accumulation varie-t-il selon les espèces **et/ou** selon les sédiments?
- peut-il être supérieur à la valeur théorique de 1.7 ?
- FA donne-t-il une meilleure prévision de la bioaccumulation que le FBA?
- enfin quels sont les problèmes méthodologiques de mesure existants?

L'essentiel des données disponibles concerne les **PCBs** totaux qui sont, du fait de leur large dispersion dans les milieux et de leurs caractéristiques chimiques (dont un  $\log K_{ow}$  élevé), parmi les substances les plus étudiées en laboratoire et sur le terrain. Parmi les facteurs de

variations de FA, la variabilité due aux espèces biologiques et à la nature des sédiments a été étudiée.

L'effet espèce a été étudié à partir de l'exposition de différents organismes au même sédiment contaminé en **PCBs** (Aroclor 1254 ou **PCBs** totaux). De la comparaison des valeurs moyennes il ressort que les bivalves filtreurs présentent un FA inférieur aux décomposeurs ou aux prédateurs, Néanmoins le mode de nutrition n'explique pas toute la variabilité, et les plus fortes différences entre espèces sont trouvées entre des décomposeurs. D'autres facteurs biologiques que le mode de nutrition et la concentration lipidique interviennent donc dans la **bioaccumulation**. Le facteur d'accumulation peut varier d'un facteur 2 à 4 suivant l'espèce.

D'autres expérimentations ont été également réalisées en exposant les mêmes espèces à différents sédiments, La tendance générale mesurée est une relation inverse entre FA et la concentration en toxique, ou entre FA et le carbone organique total (COT). Lors d'une étude de terrain, Lake et coll. (1990)<sup>(73)</sup> répartissent leurs stations en deux groupes : un groupe de faible valeur de COT (<2.6%) et de faible contamination en **PCBs** (< 50 ppb), et un groupe de valeur plus élevée (COT >3.5% et **PCBs** > 300 ppb).

La valeur de FA (Aroclor 1254) pour ce dernier groupe n'atteint que 2.6 contre 4.9 pour le groupe moins contaminé. L'analyse des données obtenues soit en laboratoire (sédiments enrichis), soit sur le terrain, confirme cette tendance d'un facteur de bioaccumulation plus élevée lorsque la contamination est réduite.

D'autre part, il n'apparaît pas de relation claire entre FA et COT, lorsque la teneur en COT est inférieure à 3%.

Enfin pour le même composé et la même espèce biologique, la valeur de FA peut varier également dans un rapport de 2 à 4 suivant le sédiment.

Le modèle d'équilibre de partage pourrait être considéré comme un outil prévisionnel fiable si la valeur théorique de FA prédisait la concentration bioaccumulée maximale. En fait, un certain nombre de facteurs sont susceptibles d'invalider l'hypothèse d'équilibre de partage ou d'entraîner des variations dans son résultat.

Ainsi, de nombreuses valeurs du facteur d'accumulation  $FA > 1.7$  ont été reportées pour divers composés, avec pour les **polychlorobiphényles**, le DDD, l'hexachlorobenzène et le chlordane, des valeurs supérieures de 25 à 250%. Pour des congénères de **PCBs** la valeur de FA peut dépasser 30. Ceci démontre que l'application de ce modèle sous-estime le risque de bioaccumulation en ignorant certains facteurs, probablement d'origine biologique (liés à la physiologie des organismes) qui peuvent se surajouter à un « simple » transfert thermodynamique décrit par la fugacité d'un produit, et la teneur en lipide et en COT.

A titre d'exemple des valeurs de FA élevées peuvent être dues à une absorption intestinale (phagocytose) active des polluants, contre le gradient thermodynamique. Une nutrition sélective sur des particules de COT élevé peut également augmenter la dose ingérée par rapport à celle prévue à partir de la masse du sédiment, contribuant ainsi à une forte valeur de FA, si l'entrée de polluant est dépendante de la concentration d'exposition totale, et non pas seulement de l'équilibre de partage. De plus, une diminution du volume et du taux de lipides dans l'intestin va augmenter la fugacité dans ce milieu, conduisant à un passage thermodynamique des substances dans le corps, à travers les parois intestinales. Ainsi, la bioaccumulation chez les décomposeurs pourrait dépendre d'un équilibre plutôt avec la concentration intestinale, qu'avec celle du milieu externe.

En ce qui concerne les valeurs pour les **HAPs** les données sont moins nombreuses, mais la valeur théorique de 1.7 semble être un maximum<sup>(71)</sup>.

Le tableau suivant présente à titre d'exemple des valeurs du FA pour divers composés (tous sédiments et organismes confondus)<sup>6</sup>.

Substances	Valeur moyenne du FA	Limites moyennes observées
Chlordane	4.7	4.0-5.9
Hexachlorobenzène	3.1	2.1-4.1
DDD	2.1	0.4-4.8
DDE	1.3	0.7-2.8
2,3,7,8 TCDD	0.7	0.5-0.8
Pyrene	0.4	0.18-0.5
Benzo [b,(k)]fluoranthène	0.4	0.2-1.0
Chrysene	0.4	0.2-0.6
Benzo [a]anthracene	0.4	0.2-0.6
Benzo [a]pyrene	0.2	0.05-0.9

**Tableau 4. Valeurs du facteur d'accumulation pour quelques composés organiques**  
(d'après Lee *et coll.*, 1992<sup>6</sup>)

Des valeurs de  $FA < 1.7$  peuvent également résulter soit d'un temps d'exposition trop court pour atteindre l'état d'équilibre, soit d'une métabolisation rapide du composé recherché, ou encore avec de grosses molécules telles que la 2,3,7,8 TCDD, quelques **HAPs** et sans doute les congénères des **PCBs** les plus fortement chlorés, de phénomènes d'encombrements stériques limitant la cinétique de bioconcentration.

Une désorption lente des phases solides (pour les composés à fort  $K_{ow}$ ), peut diminuer la biodisponibilité des composés fortement hydrophobes et entraîner une sous estimation de FA.

Enfin, une des sources de variabilité importante dans la détermination du facteur d'accumulation, est liée aux méthodes d'extraction des lipides qui peuvent entraîner des variations d'un facteur 3.

Quoiqu'il en soit, le modèle de l'équilibre de partage (FA) conduit à des prédictions de la concentration interne accumulée moins variables que le facteur de bioaccumulation, à partir des mêmes données. Le coefficient de variation sur les FA pour les **PCBs** est moins de la moitié de celui des valeurs de  $FBA^{(73)}$ .

L'US EPA<sup>(75)</sup> propose l'utilisation de 2 valeurs de FA pour estimer les risques de bioaccumulation de contaminants à partir de sédiments de dragage, 1.7 ou 4, pouvant conduire suivant les cas à une sous ou surestimation du risque. H. Lee (1992)<sup>(71)</sup> propose plutôt l'utilisation des percentiles de la distribution empirique des **FAs connus** pour un composé donné. Cette valeur de screening substance-spécifique, tiendrait compte des variations dues aux espèces, aux sédiments et aux méthodes. Le niveau de protection sera fonction de la valeur du percentile retenu. A titre d'exemple, cet auteur avance une valeur de FA de 10.6 au percentile 95 pour les **PCBs**. Compte tenu des données disponibles, il considère que cette valeur pour les **HAPs** est considérablement plus faible.

<sup>6</sup> Pour les références se reporter à l'article de Lee *et coll.*, 1992.

Il pourrait être possible de réduire encore ces valeurs, en précisant les facteurs d'accumulation selon des sédiments de même type ou selon des groupes d'espèces biologiques, ou encore en utilisant des FA calculés à partir d'une concentration intestinale.

### 5.3.1.2. Métaux

Kelley (1988) cité par Allen (1993)<sup>(24)</sup> souligne que « la spéciation des métaux, bien plus que leur concentration totale est la clé de compréhension de leurs effets sur les organismes ». Malheureusement, on ne dispose pas pour évaluer la biodisponibilité et la bioaccumulation des métaux à partir du sédiment, d'une technique de normalisation basée sur un modèle d'équilibre de partage, aussi évidente que celle utilisable pour les composés organiques non polaires. Une telle technique permet en effet d'éviter les difficultés dues aux incertitudes sur les spéciations chimiques, en regard des concentrations biodisponibles dans l'eau interstitielle. Cela tient au fait que les métaux peuvent se lier à différentes phases du sédiment, sans qu'il soit toujours possible de connaître l'association dominante, qui dépend de toute façon du métal étudié mais également des conditions du milieu.

Néanmoins l'utilité et l'applicabilité du concept d'équilibre de partage est actuellement étudié par l'US EPA<sup>(76)</sup>, dans la mesure où des études avaient montré la relation entre toxicité et concentration métallique (cadmium) dans l'eau interstitielle.

Récemment, Ankley *et coll.* (1996)<sup>(77)</sup> ont fait le point de divers résultats de toxicité à court et moyen terme, en relation d'une part avec des concentrations **détectables** de métaux dans l'eau interstitielle, et d'autre part avec des rapports SEM/AVS < 1<sup>f</sup>. Ces résultats permettent de fonder une approche de type équilibre de partage pour prédire les effets biologiques des métaux sur les organismes benthiques : il apparaît que la non toxicité des métaux peut être prédite de manière fiable par la relation entre la concentration en sulfures du sédiment et la concentration de métal dans l'eau interstitielle.

Néanmoins pour prévoir la biodisponibilité des métaux et ses conséquences biologiques, nous avons vu que d'autres éléments doivent être pris en compte tels que les horizons de sédiments échantillonnés et surtout d'autres phases présentant des sites de liaison possibles pour les métaux extractibles, qui vont également contrôler les concentrations métalliques dans l'eau interstitielle (le carbone organique dans les sédiments anaérobies, le carbone organique, les oxydes de fer et manganèse dans les sédiments aérobies), de même que la capacité d'échange cationique des surfaces adsorbantes, ou encore « l'activité » du métal  $\{M^{2+}\}$  qui prend en compte la force ionique du milieu et rend en général mieux compte de la toxicité. Il sera donc utile de tenir compte des facteurs qui réduisent l'activité du métal et limiteront par là même les effets biologiques”<sup>g</sup>.

En conclusion des connaissances actuellement disponibles Ankley *et coll.* (1996)<sup>(77)</sup> proposent une méthodologie d'évaluation du risque de biodisponibilité et de toxicité des métaux dans les sédiments en vue d'établir des critères de qualité. Celle-ci est également basée sur une théorie d'équilibre de partage entre fraction fixée et fraction biodisponible soluble (pour le cuivre, le cadmium, le nickel, le plomb et le zinc) et utilise plusieurs critères :

- l'établissement du rapport molaire (métal) ou SEM<sup>g</sup>/AVS,
- l'évaluation de la concentration « critique » dans le sédiment, fondée sur la concentration totale de métal dissous dans l'eau interstitielle, compte tenu de sa dureté, plutôt que sur la fraction extractible à l'acide,

<sup>f</sup> La méthode d'extraction permettant de calculer le ratio SEM/AVS actuellement recommandée par l'US EPA est celle d'Allen H.E. G. Fu and B. Deng. 1993. Environ. Toxicol. Chem., 12 : 1-13.

<sup>g</sup> Si l'on considère les 5 éléments simultanément

- . la prise en compte, lorsque les concentrations d'AVS sont négligeables ou faibles, du carbone organique dans la partition du métal entre sédiment et eau interstitielle (conformément à l'équilibre de partage pour les molécule non polaires),
- . l'établissement de coefficients de partage sédiment -eau interstitielle minimum adapté au sédiment étudié, qui devraient permettre lorsqu'il n'y pas d'AVS détectables et de faibles concentrations métalliques, d'évaluer de manière pertinente des concentrations sans effet biologique

Ces deux derniers critères sont décrits comme étant en cours de validation, aussi le lecteur intéressé pourra se référer à l'article cité plus haut, pour l'explication détaillée et l'expression mathématique de ces relations.

La validité de ces approches de la biodisponibilité des métaux dans les sédiments n'a été établie que pour le sédiment en place; les risques associés à leur remobilisation par exemple ne sont pas considérés. De même les relations entre concentrations métalliques et biodisponibilité l'ont été sur la base d'un effet toxique (mortalité à court terme, croissance ou reproduction à plus long terme de divers organismes benthiques). Aussi, la validité de ces relations en terme de risque de bioaccumulation reste également à **confirmer**.

Dans une revue des données existantes concernant la contamination métallique de divers sédiments) associée à leur teneur en AVS et à l'accumulation des métaux dans des organismes benthiques, Ankley (1996)<sup>(78)</sup> conclue à une concordance entre le ratio **SEM/AVS** et la bioaccumulation comme le montre le tableau ci-dessous. Néanmoins l'auteur souligne également l'existence de résultats contradictoires, avec la présence d'une bioaccumulation significative même en présence d'un ratio **SEM/AVS** < 1. D'où la nécessité de développer des modèles de prévision de bioaccumulation qui tiennent compte de l'effet du comportement des organismes sur leur exposition, ou encore d'une exposition simultanément à partir du sédiment et de la couche d'eau superficielle.

Sites	SEM <sup>a</sup> /AVS (SEM, AVS) (µmole/g)	Eau interstitielle Concentrations dans les tissus (µg/g poids sec)			
		µg/L		µg/g	
		Cuivre	zinc	Cuivre	Zinc
Témoin	-	4.3	3.9	80	57
CF1	960 (250, 0.26)	79	2.603	249*	259*
CF2	0.85 (16.2, 19.1)	36	166	87	106*
CF3	2.15 (11.1, 5.16)	16	40	124*	80*
CF4	0.99 (12.9, 13)	8.7	58	127*	79*
CF5	0.75 (5.88, 7.84)	8.7	19	124*	74
CF6	0.06 (0.47, 6.66)	1.5	2.0	84	56

a: Cuivre plus zinc

\* significativement différent du témoin

**Tableau 5. Bioaccumulation de cuivre et zinc dans les tissus de *Hyalella azteca*, exposées à des sédiments contaminés de la Clark Fork River (d'après Ingersoll *et coll.*, 1994, cité par Ankley, 1996<sup>78</sup>).**

### 5.3.2. Modèle cinétique de premier ordre.

La bioaccumulation peut-être également modélisée comme le résultat net d'une cinétique d'absorption et d'une cinétique d'élimination, considérée chacune comme résultant de processus indépendants.

La cinétique de premier ordre est la plus couramment employée pour modéliser la bioconcentration dans le poisson :

$$dC_{\text{tis}}/dt = k_1 * C_{\text{eau}} - k_2 * C_{\text{tis}} \quad (\text{Equation 14})$$

$C_{\text{tis}}$  = contaminant dans les tissus ( $\mu\text{g/G}$  tissus)

$C_{\text{eau}}$  = concentration de la substance dans l'eau ( $\mu\text{g/g}$  eau)

$k_1$  = constante d'absorption ( $\text{mL eau/g tissus*temps}$ )

$k_2$  = constante d'élimination (temps<sup>-1</sup>)

$t$  = temps

Elle peut également être utilisée pour décrire la bioaccumulation à partir du sédiment. Le terme  $k_s$  « coefficient d'absorption à partir du sédiment » est préféré à  $k_1$  (consommation à partir de l'eau). Sa valeur dépendra de l'expression des unités, en poids sec ou poids humide de sédiment :

$$dC_{\text{tis}}/dt = k_s * C_s - k_2 * C_{\text{tis}} \quad (\text{Equation 15})$$

Avec  $C_s$  : concentration dans le sédiment ( $\mu\text{g/G}$  sédiment)

$k_s$  : coefficient d'absorption à partir du sédiment ( $\text{g sédiment/g tissus*temps}$ )

En supposant une concentration de polluant constante, l'équation (15) peut-être intégrée pour prédire la concentration dans l'organisme quelque soit le temps d'exposition.

$$C_{\text{tis}}(t) = C_s * k_s / k_2 * (1 - e^{-k_2 t}) \quad (\text{Equation 16})$$

où  $C_{\text{tis}}$  = contaminant dans les tissus au temps  $t$

Quand  $t$  tend vers l'infini la valeur de  $(e^{-k_2 t})$  tend vers zéro, et la concentration maximale dans les tissus à l'équilibre  $C_{\text{tis max}}$  devient :

$$C_{\text{tis max}} = C_s * k_s / k_2 \quad (\text{Equation 17})$$

Parallèlement le facteur de bioaccumulation est le rapport entre les constantes d'absorption et d'élimination :

$$\text{FBA} = C_{\text{tis max}} / C_s = k_s / k_2 \quad (\text{Equation 18})$$

Selon ce modèle, le facteur de bioaccumulation est indépendant de la concentration en sédiment, mais augmentera avec tous les facteurs susceptibles d'accroître le coefficient d'absorption ou diminuer la constante de dépuración. Ce modèle de cinétique de 1<sup>er</sup> ordre permet de prédire l'équilibre pour un temps d'exposition infini.

Pour des raisons pratiques, l'état d'équilibre « apparent » est défini pour 95% de la concentration dans les organismes,

En écrivant (16) de nouveau avec  $C_{tiss}/C_{tissmax} = 0.95$ , le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre peut être calculé tel que :

$$T = \ln(1.00-0.95) / -k_2 = 3.0 / -k_2, \quad (\text{Equation 19})$$

où T est le temps nécessaire pour atteindre 95% de l'état d'équilibre.

Les équations 14 à 19 supposent qu'il n'y a pas de phénomène de croissance. Dans le cas contraire, l'augmentation de la masse corporelle est susceptible de modifier la concentration en polluant ; par exemple, un doublement du poids simulera une division par 2 de la concentration corporelle de **polluant**<sup>(79)</sup>.

La croissance peut-être incorporée dans la cinétique d'accumulation comme un processus de 1<sup>er</sup> ordre :

$$C_{tiss}(t) = C_s * k_s / (k_2 + k_3) * [1 - e^{-(k_2 + k_3) * t}] \quad (\text{Equation 20})$$

où  $k_3$  représente le taux de croissance en fonction du temps.

La concentration maximale de produits devient :

$$C_{tiss\ max} = C_s * k_s / (k_2 + k_3) \quad (\text{Equation 21})$$

La figure ci-dessous représente les phénomènes théoriques d'accumulation et de dépuration, décrit par le modèle proposé (équation 16).

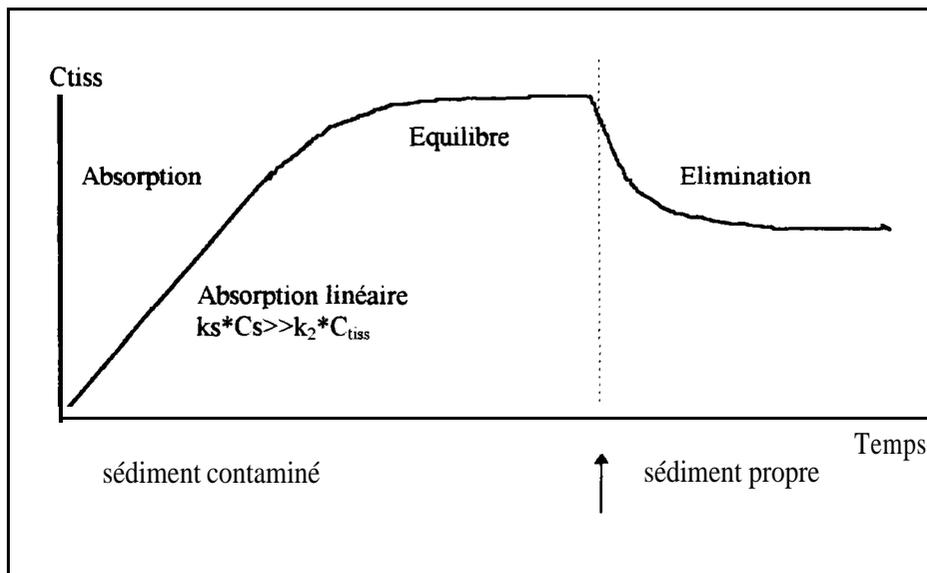


Figure 9. Schéma théorique de courbe d'absorption et d'élimination (d'après Lee H. 1992)<sup>(71)</sup>

$C_{tiss}$  = concentration dans les tissus ( $\mu\text{g/g}$ ),  
 $k_s$  = constante d'absorption ( $\text{g sédiment/g tissus} \cdot \text{temps}$ ),  
 $C_s$  = concentration dans le sédiment ( $\mu\text{g/g}$ ),  
 $k_2$  = constante d'élimination ( $1/\text{temps}$ ),  
 $t$  = temps

Un des avantages de ce modèle cinétique est la possibilité d'estimer les paramètres de bioaccumulation  $k_s$  et  $k_2$  à partir d'expérimentations, en phase de non-équilibre, de durée relativement courte.

$k_s$  est mesuré à partir de l'augmentation de la concentration dans les tissus dans la phase d'absorption linéaire,  $k_2$  peut être calculé après mesure des concentrations résiduelles de polluants dans les organismes, une fois ceux-ci remis dans un environnement propre.

Ce type de modèle est basé sur une hypothèse d'absorption et d'élimination réversible entre les compartiments sédiment et organisme. Le sédiment est considéré comme un seul compartiment dans son ensemble. Ainsi la valeur de  $k_s$  inclue l'accumulation à partir des particules de sédiment ingéré, autant que de l'eau interstitielle.

On suppose également constants les taux d'accumulation et d'élimination, ce qui peut être erroné si les facteurs physiologiques (maturation sexuelle) comportements nutritionnels par exemple) susceptibles de les contrôler, variaient.

A l'inverse de l'eau pour laquelle  $k_1$  peut-être considéré comme « constant » quelque soit le milieu,  $k_s$  est susceptible de varier considérablement en fonction de la nature du sédiment et de la biodisponibilité des contaminants.

Ainsi  $k_s$  pour les **PCBs** diminue de plus d'un ordre de grandeur quand le COT augmente de 1.3% à 5.7% <sup>(39)</sup> de même  $K_s$  décroît d'un facteur 3 avec une augmentation du COT de 0.46 à 1.03 % pour les **HAPs** (benzo(a)pyrène, pyrène). De ce fait,  $k_s$  doit être déterminé pour chaque sédiment si une précision importante est nécessaire.

Des concentrations croissantes en **HAPs** dans le sédiment semblent également jouer un rôle sur ce paramètre, en modifiant la biodisponibilité de ces contaminants via le comportement des organismes (effet « d'excitation » entraînant une mobilité et un contact avec des volumes d'eau interstitielle plus grand). De ce fait, l'accumulation des **HAPs** par les organismes benthiques étudiés (amphipodes) semble dépendante de la concentration dans le sédiment, et ne pourrait donc être prédite directement par une partition entre l'eau interstitielle et les particules<sup>(80)</sup>.

De même le modèle ne prend pas en compte les différences inter-spécifiques des constantes d'absorption, sauf à utiliser des  $k_s$  effectivement calculés pour chaque espèce. H. Lee (1991)<sup>(39)</sup> montre cependant que l'effet « espèce » est moins important que l'effet « sédiment » sur la variation des valeurs de  $k_s$ , vis à vis de la bioaccumulation de la 2,3,7,8,-TCDD par 3 espèces du benthos marin.

Pour ce même composé Schell et coll.(1993)<sup>(46)</sup> soulignent l'importance déjà citée de la teneur en COT du sédiment et de la teneur en lipides des organismes, comme facteurs de contrôle de la bioaccumulation. La prise en compte de ces facteurs dans le calcul du facteur de bioaccumulation pour 3 espèces de poissons et d'un invertébré ramène le taux de variabilité de 27 à 7.

Ces modèles sont adaptés pour décrire la bioaccumulation des polluants organiques non-ioniques dans les poissons. Néanmoins on constate une sous-estimation (d'un facteur 2 environ) du facteur de bioaccumulation pour les composés très lipophiles (p.e., DDT), et ce type de modèle a été relativement peu utilisé et validé sur le terrain, avec les poissons ou les invertébrés.

Enfin si ils permettent de prédire expérimentalement la bioaccumulation et s'appliquent en théorie à tous les types de polluants, la plupart des travaux ont été réalisés sur des substances organiques non ioniques, et ce type de modèle est moins précis lorsque l'on s'intéresse aux métaux.

En effet, dans le cas des métaux, la cinétique d'absorption peut ne dépendre que d'une faible fraction de la charge totale du sédiment, **et/ou** être contrôlée par différentes caractéristiques du sédiment, tels que les sulfures volatils, essentiellement mono **sulfures** de Fe et Mn <sup>(25)</sup> ou le Eh (potentiel d'oxydo-réduction). De plus l'exposition aux métaux est susceptible d'induire la synthèse de protéines ligantes des métaux (métallothioneines), qui ont de faibles taux d'échange et peuvent entraîner des cinétiques d'élimination complexes.

### 5.3.3. Modèle toxico-cinétique incluant une approche énergétique.

Ce modèle s'exprime sous une forme identique au modèle cinétique de premier ordre décrit précédemment (équilibre entre l'absorption et l'élimination), mais la différence majeure réside dans le degré de précision avec lequel les mécanismes physiologiques sont abordés. Compte tenu du nombre d'informations nécessaires, l'utilisation de ces modèles les rend délicats à manipuler en terme d'outils de prédiction des risques de bioaccumulation.

Néanmoins nous les citons pour valeur d'exemple quant aux différents processus physiologiques à prendre en compte pour décrire la bioaccumulation. En effet les modèles « bio-énergétiques » détaillent les processus physiologiques **affectant** les phases d'accumulation ou de dépuración (comme par exemple le taux de nutrition), alors que les modèles de cinétique de premier ordre agrègent ces comportements en terme d'accumulation ou d'élimination (**c.à.d.**  $k_1$  et  $k_2$ ) entre deux compartiments « simples » (l'organisme et le sédiment)

Les modèles bioénergétiques décrivent l'augmentation des concentrations en polluants dans les tissus comme la somme d'accumulation à partir de chaque phase spécifique (sous parties d'un milieu, **p.e** ; eau intersituelle, particules) sous la forme suivante (figure 9) :

$$dC_{tis}/dt = \Sigma (F_x * CP_x * EP_x) - E - GD \quad (\text{Equation 22})$$

*avec :*

$dC_{tis}/dt$  = masse de contaminants dans les tissus en fonction du temps ( $\mu\text{g/g tissu} * t$ )

$F_x$  : flux ou phase X traversant l'organisme ( $\text{g/g tissu} * t$ )

$CP_x$  : concentration de polluants dans la phase X ( $\mu\text{g/g}$ )

$EP_x$  : fraction décimale de polluant extrait (assimilé) de la phase X

E : taux d'élimination de polluant par élimination et dégradation métabolique ( $\mu\text{g/g tissu}?$ )

GD : dilution de croissance ( $\mu\text{g/g tissu} * t$ )

X : phase considérée (Es : eau sumageante, Ei : eau interstitielle, Si : sédiment ingéré, N : nourriture).

Ainsi la contamination à partir de sédiment ingéré par exemple, sera le produit de la quantité de sédiment ingéré par la concentration en toxique de ce sédiment et par l'efficacité avec laquelle ce toxique est absorbé par voie intestinale. Cette notion d'efficacité d'absorption est largement utilisé dans les modèles de risque de **biomagnification** au sein d'un réseau trophique. Ce facteur d'efficacité contrôle en effet les flux de contaminants à chaque étape d'une chaîne trophique.

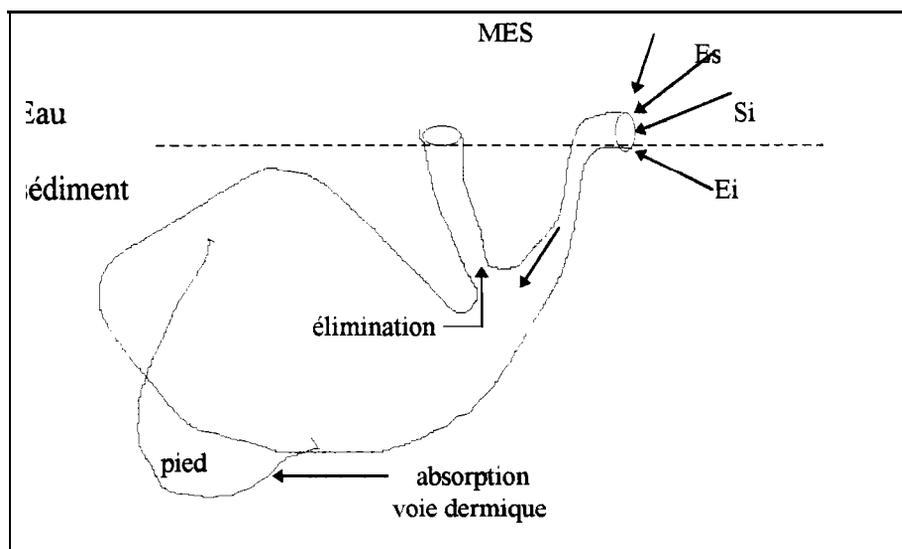


Figure 10. Modèle bio-énergétique de bioaccumulation dans un organisme filtreur (d'après Lee H., 1992<sup>(71)</sup>).

Concentration dans les tissus =  $E_s + E_i + S_i + M_{es} + \text{absorption} - \text{élimination}$ ,

Consommation à partir du sédiment =  $(\text{flux de sédiment}) \cdot \text{conc. polluant} \cdot \text{assimilation}$ ,

Flux de sédiment =  $f(\text{poids}, \text{activité}, \text{COT})$ .

Routes d'entrée :  $E_s$  : eau de surface,  $E_i$  : eau interstitielle,  $S_i$  : sédiment ingéré,  $M_{es}$  : matières en suspension.

De tels modèles nécessitent de disposer d'un ensemble complexe de données concernant les flux, les concentrations et l'assimilation des substances ingérées à la fois pour les particules et l'eau interstitielle, selon les sédiments et les organismes (mode de nutrition, physiologie, .)

L'hypothèse clé de ce type de modèle est une absorption indépendante et additive à partir de chacune des voies d'exposition. Un organisme contaminé à la fois par l'eau interstitielle et par les particules aura une concentration de résidus dans les tissus supérieure à celle d'un organisme contaminé par une seule des deux voies.

A l'inverse, le modèle précédant d'équilibre de partage n'aboutit à aucune différence selon que les organismes sont exposés à l'eau interstitielle seulement ou à l'ensemble des deux voies, puisqu'il suppose l'équilibre thermodynamique entre l'eau et le sédiment. De ce fait le modèle bio-énergétique peut prédire une concentration de contaminant supérieure au maximum thermodynamique prédit par le modèle d'équilibre de partage.

Il permet de décrire avec succès la bioaccumulation des PCBs, du méthylmercure par les poissons et les invertébrés dans des milieux d'eau douce ou estuarien<sup>(81)</sup>.

Son intérêt réside dans sa possibilité d'adaptation à des scénarios d'exposition qui ne sont pas à l'état d'équilibre, plus proche des réalités d'une exposition *in situ* parfois transitoire (mouvement de sédiment en surface, modification de la source de contamination, .).

Dans la mesure où les voies d'exposition sont supposées indépendantes, cette approche implique de modéliser plusieurs modes de contamination, tels qu'une exposition à des sédiments en place, en suspension, ainsi que d'évaluer l'absorption par les particules par rapport à l'eau interstitielle.

De plus en reliant la bioaccumulation au métabolisme, il est possible d'expliquer comment des facteurs de l'environnement, tels que température ou nourriture, et des facteurs intrinsèques, le taux de croissance par exemple, peuvent affecter la concentration de polluants dans les tissus.

Plusieurs autres hypothèses complémentaires peuvent modifier la structure du modèle. La plupart du temps l'efficacité d'assimilation est supposée constante (équation 22), ne diminuant pas avec l'augmentation de la concentration de résidus dans les tissus.

Le modèle bio-énergétique ne renferme pas non plus de terme prenant en compte une absorption passive par voie dermique. Cette voie d'absorption par les tissus non-respiratoires pourra néanmoins être importante et prise en compte chez certaines espèces<sup>(82)</sup>.

La composante d'élimination du modèle peut être plus complexe qu'une cinétique de premier ordre (le plus souvent suffisante pour les organiques non polaires lentement métabolisés), en particulier pour tenir compte des phénomènes de croissance ou de fixation dans l'organisme, comme avec les métaux.

La mise en oeuvre de ces modèles reste limitée du fait de la difficulté d'estimer les paramètres d'entrée et de sortie avec une fiabilité suffisante. Des variables biologiques telles que la petite taille, le comportement fouisseur, les modes de nutrition plus ou moins sélectifs (particules les plus fines, avec un COT élevé) des organismes étudiés rendent en effet particulièrement délicates les mesures physiologiques à réaliser. Néanmoins le développement de programmes d'étude de la bioaccumulation de contaminants nouveaux **ou/et** présentant des risques écotoxiques avérés (à partir de données **physico-chimiques** ou biologiques), sur la base de tels modèles est certainement une étape finale indispensable dans l'évaluation des dangers de bioaccumulation et de biomagnification dans un réseau trophique identifié. Ils permettent en effet d'envisager l'effet des facteurs de contrôle de la biodisponibilité des contaminants selon les variables biotiques et abiotiques retenues dans le contexte (milieu, organismes, contaminants.. ) étudié.

#### 5.3.4. Conclusions.

Plusieurs approches ont été élaborées visant à établir une prévision de la bioaccumulation de polluants chez les organismes benthiques : mesures sur le terrain, des essais de bioaccumulation, les facteurs de bioaccumulation, les modèles d'équilibre de partages ou cinétiques.

Le choix d'une de ces approches, devra tenir compte de leurs différentes exigences et de leur niveau de complexité, qui auront une traduction en terme de coût.

Bien que toutes les méthodes nécessitent l'analyse des concentrations en polluants dans le sédiment, la concentration en lipides dans les organismes et le COT des sédiments sont de plus les paramètres les plus simples qui peuvent être utilement mesurés, bien que seulement indispensables pour l'application du modèle d'équilibre de partage adapté aux contaminant organiques non polaires.

Les tableaux 6 et 7, pages suivantes, résument les contraintes et quelques-unes des possibilités des méthodes considérées plus haut. On pourra leur ajouter la mesure des AVS pour l'application aux métaux du modèle d'équilibre.

Toutes les approches permettent l'établissement des concentrations de contaminants à l'équilibre.

Du fait de sa facilité d'application, l'approche de l'équilibre de partage conduit à l'utiliser comme un outil de screening pour les substances organiques non polaires. Cependant quand des valeurs précises de concentrations en **contaminants** à l'équilibre sont nécessaires pour des substances particulières, des facteurs d'accumulation spécifiques au site devront être obtenus pour ces composés, ou un autre type d'approche devra être utilisé.

L'utilisation du **FBA** pour les substances organiques polaires ou les métaux est plus délicate. Sauf si un FBA spécifique au site et à l'organisme est disponible, les tests de bioaccumulation ou les modèles cinétiques seront plus appropriés.

L'hypothèse de l'équilibre n'est pas applicable si la durée d'exposition est insuffisante ou si l'objectif est de prévoir les modifications de concentration d'exposition dans le temps. Dans ce cas, les modèles cinétiques ou bioénergétique seront employés. Ils permettent de plus, de considérer la croissance des organismes, qui peut être un facteur important en particulier dans le cas de substances très lentement métabolisées.

Selon Lee (1992)<sup>(71)</sup>, les modèles cinétiques (non-linéaires) ou bioénergétiques seront également plus fiables lorsque l'hypothèse d'exposition constante n'est pas respectée, en particulier dans le cas de composés rapidement dégradés ou de changement d'état physiologique des organismes.

Toutefois le champ des ignorances et des incertitudes est encore très vaste qui conduit à des valeurs de facteur d'accumulation susceptibles de varier d'un facteur 80 pour un seul congénère de **PCB**<sup>(73)</sup> ou 600 pour la constante d'élimination du benzo(a)pyrène.

Paramètres/ /Approche	Terrain	Labo- ratoire	FBA	Equilibre de partage	Cinétique 1 <sup>er</sup> ordre	Modèle bioéner- gétique
Conc. polluant dans le sédiment	+	+	+	+	+	+
Conc. dans les tissus	+	+	-			
COT				+		
Conc. en lipides				+	-	
Facteur de bioaccumulation			+	-		
Facteur d'accumulation				+		
Constante d'absorption, (ks)					+	
Constante d'élimination (k2)					+	+
Coefficient d'assimilation à partir du sédiment	-	-	-	-		+
Flux de sédiment						+
Conc. polluant dans l'eau interstitielle	-	-	-	-		+
Coefficient d'assimilation à partir de l'eau interstitielle	-	-	-	-		+
Flux d'eau interstitielle						+

Tableau 6. Données minimales nécessaires pour l'utilisation des méthodes d'évaluation de la bioaccumulation (oui : +, non :-), (d'après Lee H., 1992)<sup>(71)</sup>

Objectifs	Méthodes					Modèle bioénergétique
	Terrain	Labo-ratoire	FBA	Equilibre de partage (COT)	Cinétique 1 <sup>er</sup> ordre	
• Suivi de la concentration dans les tissus dans les sédiments en place	++	++	+	+	+	+/-
• Capacité globale de prévision des résidus	-	-/+	-/+	+ /++	+ /++	++
• Prévision de la <b>conc.</b> à l'équilibre dans les tissus (substances organiques non polaires)	+	i-	+	+	+	+
• Prévision de la <b>conc.</b> à l'équilibre dans les tissus (métaux lourds)	+	+	+		+	+
• Prévision de la bioaccumulation en fonction de la nature du sédiment	-			+		+
• Prévision de la bioaccumulation en fonction de l'espèce	-			+		+
• Modèle d'exposition transitoire	-				+	+
• Modélisation de voies d'exposition multiples	-					+

Tableau 7. Fonctionnalités des différentes approches de mesure de la bioaccumulation (adéquation de la méthode à l'objectif oui : +, non :-), (d'après Lee H., 1992)<sup>(71)</sup>

## VI. Approche d'évaluation de risque : Analyse de chaîne trophique.

S'ajoutant aux phénomènes de bioaccumulation à un niveau trophique donné, la biomagnification, c'est à dire l'accroissement de la concentration de **contaminants** résiduels dans les organismes d'une chaîne trophique, a été bien illustrée par les études menées sur le DDT. Ces études montrent un gradient de la concentration avec le niveau trophique des organismes d'un même habitat. Diverses études sur d'autres composés très lipophiles, dont les **PCBs**, des pesticides organochlorés, le mercure ont aussi conclu que ces processus de biomagnification pouvaient être la cause principale d'une contamination élevée des niveaux trophiques supérieurs.

Organismes	DDT mg/kg (organisme entier)
Oiseaux piscivores	24 ± 14
Poissons	4.1 ± 8.1
Invertébrés	0.3 ± 0.07
Plancton	0.04

**Tableau 8. Concentration en DDT dans des organismes représentatifs de 4 niveaux trophiques** (d'après Leblanc 1995)<sup>(84)</sup>.

Des modèles de transfert ont été proposés pour décrire et prédire la concentration de polluants dans les chaînes trophiques<sup>(83)</sup>, phénomène dont les mécanismes sont encore discutés : processus de biomagnification<sup>f</sup> ou reflet d'une augmentation de la bioconcentration (absorption directement à partir de l'eau) des contaminants avec les niveaux trophiques, dépendante de l'augmentation du contenu lipidique et d'une diminution relative de l'efficacité d'excrétion.

D'après Leblanc<sup>(84)</sup> dans ce dernier cas les différences de bioconcentration d'un niveau trophique à un autre pourraient simplement être approchées par la relation suivante :

$$BCF_{\text{niveau trophique (i-1)}} = BCF_{\text{niveau trophique (i)}} / [(\log Kow) * (8.2) - 40] \quad (\text{Equation 23})$$

Quoiqu'il en soit, l'évaluation des dangers existants ou à venir, vis à vis des organismes d'un réseau trophique, du fait de la présence de molécules accumulables et toxiques, nécessite d'identifier les voies de transfert et d'établir les concentrations les plus probables à chacun de ces niveaux ; cela à partir des relations d'exposition existantes entre un niveau trophique donné et la source de contamination associée (fraction soluble et particulière de chacun des compartiments). Le modèle de réseau trophique pourra être plus ou moins complexe selon le nombre de compartiments abiotiques et biotiques considérés.

La mise en oeuvre de ce type d'approche peut-être utilisée pour statuer sur des orientations de gestion (limitation de rejets, réhabilitation de site, usage de sédiments dragués)<sup>(85,86,87,88)</sup>

Les voies de contamination seront variables, air, eau (surface, nappe), le substrat, la nourriture suivant les substances et les milieux considérés.

Le schéma ci-après (figure 11) propose un modèle de réseau trophique à cinq compartiments qui prend en compte plusieurs voies d'exposition, phases dissoutes et particulières de l'eau et du sédiment.

<sup>f</sup> La réduction par la digestion de la masse et du contenu lipidique de la nourriture augmenterait la fugacité des contaminants dans ce compartiment et favoriserait le transfert vers le consommateur. Ainsi, G o b a s et Corquodale 1993 (*Environ., Toxicol., C h e m . .* 12, 567-576), montrent que la bioaccumulation de l'octachlorobenzène par le poisson augmente avec une diminution du contenu lipidique de la nourriture.

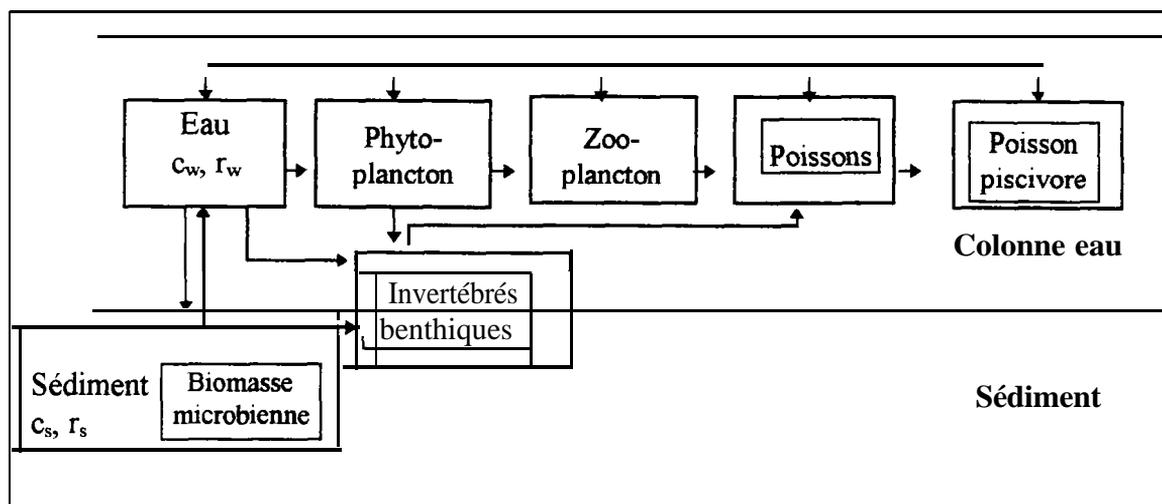


Figure 11. Schéma d'un modèle de réseau trophique (modifié d'après Thomann et coll. 1992)<sup>(89)</sup>

avec  $C_w$  concentration contaminants dissous dans l'eau ( $\mu\text{g/L}$ ),  
 $C_s$  concentration contaminants dissous dans le sédiment ( $\mu\text{g/L}$ ),  
 $\Gamma_w$  concentration en contaminants particuliers dans l'eau ( $\mu\text{g/kg}$  Carbone organique),  
 $\Gamma_s$  concentration en contaminants particuliers dans le sédiment ( $\mu\text{g/kg}$  Carbone organique).  
 Dans le modèle de Thomann les concentrations dans les organismes sont exprimées sur la base de la teneur en lipides ( $\mu\text{g/kg}$  lipide).

### Exemples d'étude de réseau trophique.

Un exemple détaillé de ce type d'approche d'évaluation du risque de bioaccumulation est proposé d'après Fordham et Reagan (1991)<sup>(85)</sup>. Ces auteurs établissent des concentrations seuils « théoriques » (pour divers composés accumulables, mercure, arsenic, chlorés organiques : aldrine, dieldrine, endrine) en vue d'assurer la protection de la faune d'un site de décharge. Ces concentrations sont ensuite comparées aux concentrations du milieu.

Leur modèle est basé sur l'estimation de l'exposition de différents organismes aux contaminants dans leur environnement physique, et du potentiel de bioconcentration (contamination à partir de l'eau), de bioaccumulation (contamination à partir de la nourriture et du milieu) et de biomagnification (contamination au travers de la chaîne alimentaire) des contaminants.

Ses objectifs sont l'établissement de critères permettant de juger si les populations animales et les communautés sont perturbées par les substances toxiques présentes. Ces critères sont définis en reliant la biomagnification des contaminants, les données sur la santé des organismes prédateurs (au sommet du réseau trophique) et les caractéristiques de l'environnement abiotiques (concentrations dans le milieu).

Les auteurs ont élaboré une démarche de définition d'un réseau trophique spécifique au site en identifiant les espèces pouvant servir d'indicateurs à une contamination par la chaîne trophique ; ces espèces « clés » ont été choisies sur plusieurs critères: espèce protégée, importance économique, abondance dans la communauté considérée, importance dans le niveau trophique. Elles sont ensuite organisées dans un réseau trophique « schématique », afin de refléter les conditions spécifiques du site, telles que le comportement alimentaire des espèces, ou les propriétés toxicologiques de contaminants.

Deux espèces proches (habitat), mais de comportement alimentaire différent, seront identifiées dans des chaînes trophiques différentes. De même, si les facteurs de bioconcentration connus pour des espèces proches sont très différents, elles seront traitées séparément.

Cette « réduction » de la complexité de la chaîne trophique, présente néanmoins des risques, en particulier la sensibilité particulière de certaines espèces dans un niveau trophique peut ne pas être représentée par la ou les espèces clés du même niveau (par exemple stades de développement plus exposés, § 4.1.4.). De tels cas particuliers doivent être identifiés autant que possible et peuvent nécessiter des modifications du schéma trophique.

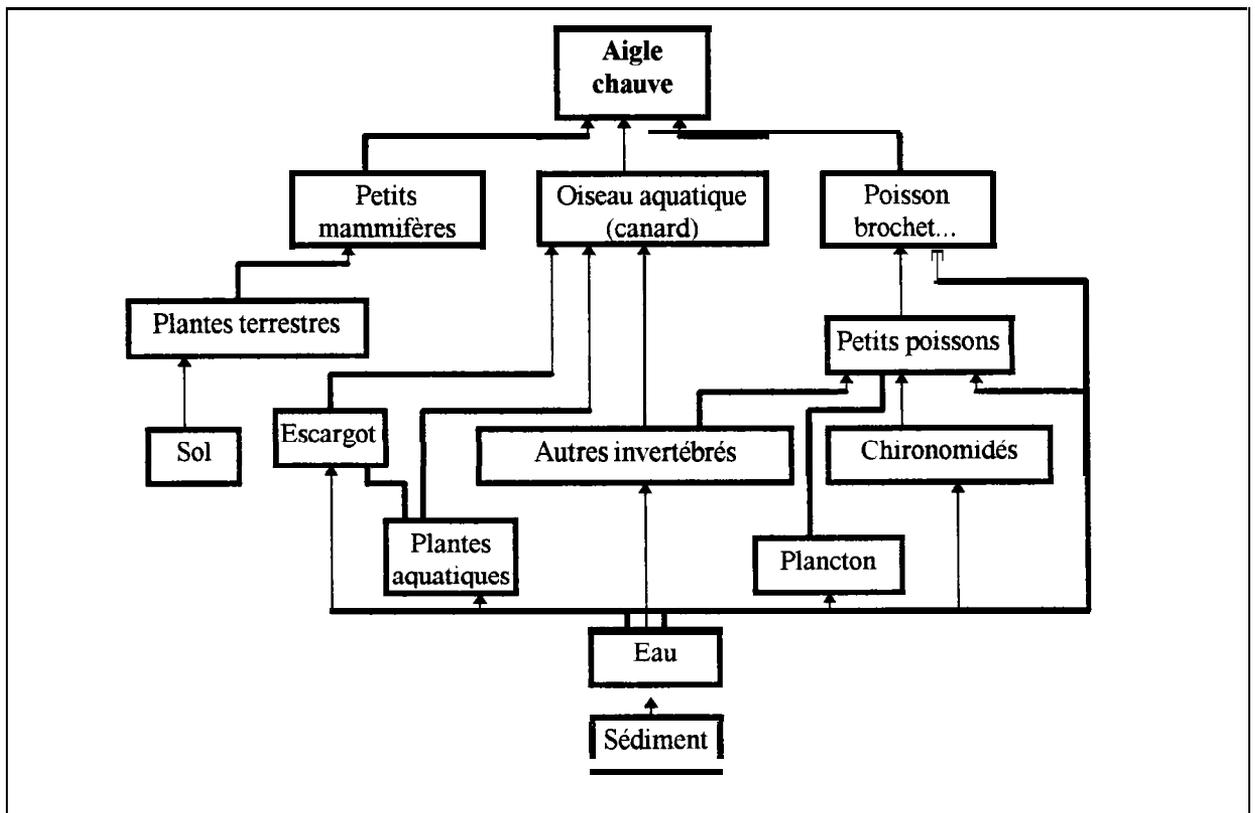


Figure 12. Voie d'exposition et organismes cibles d'un réseau trophique sur le site « Roky Mountain Arsenal » (d'après Fordham et Reagan, 1991)<sup>(85)</sup>.

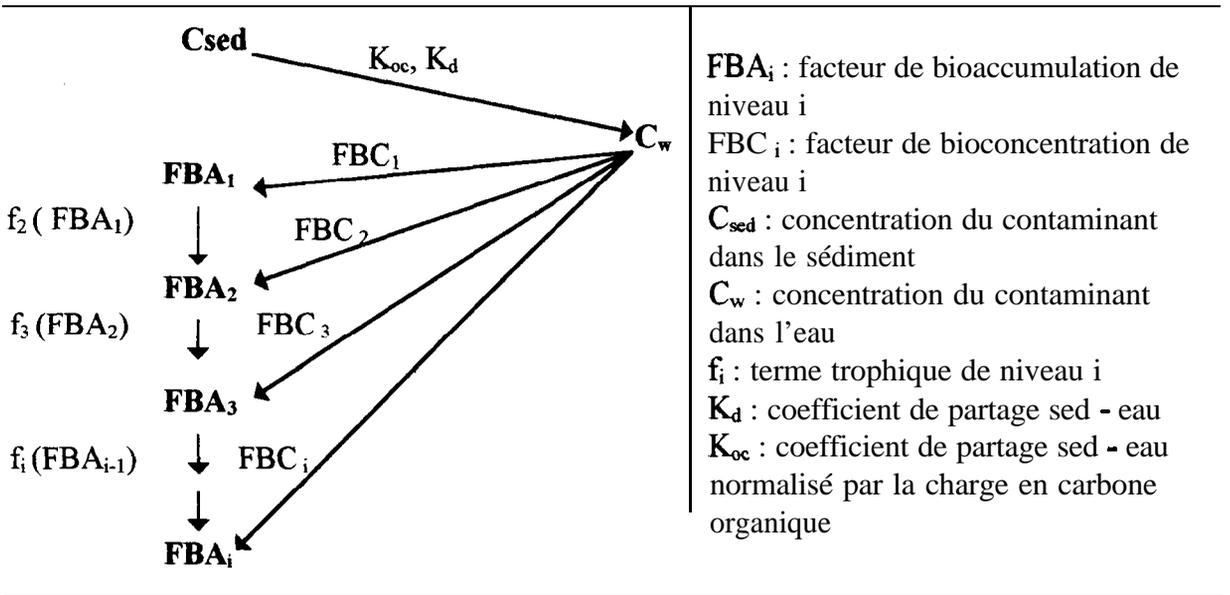
Le réseau trophique aboutissant à l'aigle chauve (*Haliaeetus leucocephalus*) est une étude de cas qui illustre la démarche d'utilisation de l'analyse et de la modélisation des voies de contamination pour développer des critères de concentration admissibles dans le milieu (figure 12).

Dans ce cas présenté ici on suppose un état d'équilibre statique, et de ce fait on ne prend pas en compte des modifications temporelles, telles que des phénomènes de migration ou de déplacement éventuels.

Par exemple, dans le réseau trophique considéré, l'aigle n'est présent sur le site que l'hiver, durée pendant laquelle la plus grande partie du lac est gelé et seulement 10% de la nourriture en provient. L'analyse réalisée suppose que 90% de la nourriture est aquatique et devrait donc protéger les espèces qui utilisent le lac comme source principale de nourriture. Le

modèle de bioaccumulation développé par Thomann<sup>(90)</sup> a été utilisé et modifié pour prédire les facteurs de bioaccumulation dans les différentes chaînes trophiques envisagées, prendre en compte des chaînes trophiques multiples et y inclure des prédateurs terrestres (Figure 13).

Dans ce modèle (figure 13) on notera que l'apport de contaminants par le sédiment n'est envisagé que sous forme dissoute, selon le modèle d'équilibre de partage avec l'eau interstitielle.



Les valeurs des différents paramètres considérés seront soit déjà disponibles (littérature, banques de données), soit estimées à partir d'autres espèces,

Plusieurs options peuvent être retenues, suivant le niveau de protection envisagé :

- concentration d'exposition maximale ou moyenne, taux de consommation maximum, taux de dépuratation minimum..
- si le facteur de bioconcentration n'est pas disponible pour l'espèce clé étudiée on peut utiliser la moyenne géométrique des **BCFs** de la catégorie (invertébrés par exemple),
- si on observe plus d'un ordre de grandeur de différence pour une espèce donnée, celle-ci pourra être identifiée et évaluée à part.

Dans l'exemple (figure 12) les chironomidés sont ainsi spécifiquement considérés, dans la mesure où ils bioconcentrent la dieldrine dix fois plus que les autres invertébrés, et que la proportion de chironomidés dans la nourriture des prédateurs est connue. Lorsque le facteur de bioconcentration de la substance évaluée n'est pas **connu** pour les organismes aquatiques, les auteurs proposent d'utiliser une valeur issue des relations de régression. Dans ce cas il ne sera plus possible d'estimer les contributions respectives de chaque chaîne trophique du réseau (le FBC sera constant).

Pour des FBCs < 100, les résidus à partir de la chaîne trophique sont considérés comme négligeable et des critères de bioaccumulation pertinents peuvent être estimés à partir d'une voie d'exposition directe (transfert eau, sédiment /organismes).

Les facteurs de bioconcentration pour les organismes terrestres (tel l'aigle chauve) sont considérés comme négligeables à partir de l'eau (ici l'absorption de dieldrine à partir de l'eau (boisson) est inférieure à 0.08µg/j).

Les facteurs de bioaccumulation sont calculés d'après Thomann 1992<sup>(89)</sup> pour chaque chaîne identifiée. Chaque étape (figure 13) représente un niveau trophique du réseau :

Niveau 1	$FBC_1 = C_B / C_W$
Niveau 2	$FBA_2 = FCB_2 + f_2 FCB_1$
Niveau 3	$FBA_3 = FCB_3 + f_3 FCB_2 + f_3 f_2 FCB_1$
Niveau 4	$FBA_4 = FCB_4 + f_4 FCB_3 + f_4 f_3 FCB_2 + f_4 f_3 f_2 FCB_1$

**avec**

$C_B$ : concentration de contaminant dans l'organisme entier

$C_W$ : concentration de contaminant dans l'eau

$FBC_i$  = facteur de bioconcentration du niveau i

$FBA_i$  = bioaccumulation par le niveau i

$$f_i \text{ (terme de nutrition)} = (a \times R \times \%) / k_2 \quad \text{(Equation 24)}$$

a = efficacité d'assimilation, en µg de contaminants absorbés/ µg de contaminants ingérés

R = quantité nourriture journalière (g/ g poids et par jour)

$k_2$  = taux d'élimination ( $j^{-1}$ )

% = pourcentage de contaminant du (i-1) niveau/100

Au niveau 1 sont inclus les micro-organismes aquatiques (micro et macroinvertébrés, zooplancton) pour lesquels la contamination par l'eau ou l'adsorption sur les surfaces sont prépondérantes. Au niveau 2 et au-dessus le « terme de nutrition  $f_i$  » doit être calculé.

Les auteurs ont retenu un coefficient d'assimilation a de 0.9 pour la dieldrine, pour toutes les espèces incluses dans le réseau trophique. Cette valeur est utilisée pour d'autres pesticides organochlorés dans la mesure où il est probable qu'un taux important du contaminant ingéré est absorbé par l'organisme.

La caractérisation du comportement alimentaire des organismes (variations saisonnières, ..) permet de préciser les différents paramètres.

L'accumulation de résidus de contaminants dans les espèces clés de chaque chaîne trophique (i) est caractérisée par le facteur de biomagnification  $FBM_{(i)}$ , qui permet de sommer les résidus des différents niveaux trophiques de chaque chaîne, tout en ne comptant les  $FCB_{(i)}$  qu'une seule fois.

$$FBM_{(i)} = FBC_{(i)} + f_i FBM_{(i-1)} \quad \text{(Equation 25)}$$

Le tableau ci-après illustre les résultats de l'exemple présenté.

Espèces	Niveau trophique	FBM évaluation	FBM
Canard	2	$\Sigma f_2 FBC_1$	6.6
Vairon	2	$FBC_2 + \Sigma f_2 FBC_1$	30.0
Brochet	3	$FBC_3 + f_3 FBM_{(vairon)}$	100.0
Aigle	3,4	$f_4 FBM_{(brochet)} + f_3 FBM_{(canard)}$	290.0

**Tableau 9. Biomagnification de la dieldrine dans les espèces du réseau trophique de l'aigle chauve.** (d'après Fordham et Reagan, 1991)<sup>(65)</sup>.

Le rapport entre une concentration maximale toxique acceptable (CMTA, déterminée à partir de donnée de toxicité disponible sur l'espèce cible (ou les espèces proches) et le FBM conduit à proposer une concentration « limite » (ici dans l'eau) similaire à une PNEC, mais établie à partir d'un évaluation prenant en compte les risques de transferts trophiques.

$$C_w = CMTA / FBM_{aigle} \quad (\text{Equation 26})$$

$C_w$  : concentration dans l'eau

Une concentration limite de contaminant dans le sédiment doit également être définie, afin de tenir compte de l'apport de toxique par ce compartiment (eau interstitielle), supposé en équilibre avec la colonne d'eau.

$$C_w = C_{sed} / K_{oc} * f_{oc} \quad (\text{Equation 27})$$

$C_{sed}$  : concentration dans le sédiment

$K_{oc}$ : coefficient de partage eau-sédiment, normalisé par la teneur en carbone organique

$f_{oc}$  : fraction de carbone organique

La concentration maximale dans le sédiment sera définie à partir de  $C_w = CMTA / FBM_{aigle}$

$$\text{telle que } C_{sed} = C_w * K_{oc} * f_{oc} \quad (\text{Equation 28})$$

si l'on considère un système à l'équilibre entre le sédiment, l'eau interstitielle et la colonne d'eau.

Cette approche complexe permet de définir des critères de qualité d'un milieu, prenant en compte les risques de biomagnification dans l'ensemble d'un réseau trophique, à partir de la mesure, ou de l'estimation de paramètres énergétiques pour des espèces clés. La considération d'autres voies d'exposition (contact direct, ingestion d'eau, sédiment .) permet de compléter éventuellement cette approche, et de choisir les critères les plus protecteurs.

D'une manière générale, l'évaluation des risques de contamination par un réseau trophique n'est bien sur pas pertinente pour des substances non bioaccumulables, ni pour des contaminants présentant un facteur de bioconcentration inférieur à 100 (ou  $K_{ow} < 4$ ) ou encore pour lesquelles la métabolisation sera rapide telles que les HAPs<sup>(66)</sup>, pour lesquels on ne mesurera pas de transferts significatifs de résidus par voie trophique; la contamination se faisant majoritairement par contact direct (eau-organisme).

De nombreuses approches similaires (étude de chaînes ou de réseaux trophiques) ont été conduites pour évaluer les risques d'accumulation de diverses molécules (organiques et inorganiques). Les résultats, sites-spécifiques, soulignent l'importance des caractéristiques physiologiques des organismes considérés (contenu lipidique, voies métaboliques) qui vont

déterminer l'efficacité d'absorption, des caractéristiques chimiques du contaminant considéré, en particulier du  $K_{ow}$ , ou de la précision de l'évaluation des concentrations d'exposition biodisponibles (à partir du **sédiment**)<sup>(86,91)</sup>.

Le plus souvent le système est considéré à l'équilibre, rarement de manière dynamique, en prenant en compte les variations des flux de composés lors de modification ou d'arrêt de la contamination. Dans ce cas, une approche dynamique est cependant nécessaire pour expliquer les concentrations mesurées dans le milieu et les organismes, et proposer des tendances d'évolution de la contamination dans les différents compartiments du **milieu**<sup>(53)</sup>.

Ianuzzi *et coll.*, 1996<sup>(92)</sup> proposent une approche similaire de l'évaluation de l'accumulation des contaminants organiques au travers d'un réseau trophique, mais qui en plus, prend en compte la variabilité inter-individuelle des facteurs qui contrôlent la bioaccumulation à partir de l'eau, du sédiment et de la nourriture. Cette approche repose sur l'utilisation des fonctions de distributions de ces facteurs plutôt que sur une seule valeur ponctuelle.

Ces facteurs, que nous avons déjà rencontrés contrôlent étroitement le résultat des modèles mécanistiques de transfert des contaminants dans les réseaux trophiques (qui intéressent en particulier les composés organiques **non-polaires** faiblement ou lentement métabolisables), sont de nature énergétique: FBA, teneur en lipide, efficacité d'assimilation, taux d'ingestion, taux d'excrétion, , , ou physico-chimique: concentration en carbone organique, concentration en contaminant,  $\log K_{ow}$ .

Les auteurs utilisent les fonctions de distribution de ces facteurs, qu'ils ont pu calculer à partir des données de la littérature, pour proposer une version stochastique à l'aide d'une simulation Monte Carlo, des modèles de transfert multi-compartiments précédemment décrits par Thomann *et coll.* (1992)<sup>(89)</sup> et Gobas (1993)<sup>(93)</sup>, modèles qui rendent compte des interactions énergétiques et trophiques au sein d'un réseau.

Le réseau trophique modélisé ici comprend 4 organismes de différents niveaux (un polychète détritivore du sédiment, un poisson benthique sédentaire consommateur secondaire, un crustacé consommateur tertiaire et **enfin** un poisson prédateur).

A l'équilibre le modèle énergétique (§ 5.3.3) décrivant la contamination au sein du réseau trophique s'exprime sous la forme suivante :

$$C_i = \{[k_1 C_w] + [(p_{ix} * CAE * I_{ix}) C_x]\} / k_2 + k_{Gi} + k_M + k_E \quad \text{Equation 29}$$

avec :

$C_i$  = concentration estimée en  $\mu\text{g}/\text{kg}$  de lipides dans "organisme i ,

$k_1$  = taux d'absorption de contaminants à partir de l'eau, en  $\text{L}/\text{j}/\text{g}$  lipides,

$C_w$  = concentration de contaminant dans l'eau de surface,  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,

$p_{ix}$  = préférence trophique du prédateur i sur la proie x,

$CAE$  = efficacité d'assimilation, en g de contaminants assimilés par g de contaminant absorbé partir de l'eau, du **sédiment** ou d'un organisme,

$I_{ix}$  = taux d'ingestion de proie x par le prédateur i,  $\text{g x}/\text{g i}/\text{j}$ ,

$C_x$  = concentration dans la proie x,  $\mu\text{g}/\text{kg}$  lipides,

$k_2$  = taux d'élimination  $\text{j}^{-1}$ ,

$k_{Gi}$  = taux de croissance  $\text{j}^{-1}$ ,

$k_M$  = taux de métabolisation  $\text{j}^{-1}$ ,

$k_E$  = taux d'excrétion  $\text{j}^{-1}$

$[k_1 C_w]$  représente la bioconcentration de **contaminants** dans les organismes directement à partir de l'eau, et  $(p_{ix} * CAE * I_{ix}) C_x$  représente l'absorption par ingestion de nourriture. Le troisième terme de l'équation 29 décrit la diminution du contaminant dans l'organisme par les divers processus physiologiques évoqués précédemment.

Suivant les caractéristiques biologiques et éthologiques des organismes les voies d'exposition considérées seront variables; l'eau, ou le sédiment seulement pour les vers polychètes avec une bioaccumulation estimée selon le principe d'équilibre de partage entre carbone organique et lipide.

Les résultats de cette approche, appliquée à la bioaccumulation de 5 congénères de PCBs, permettent de proposer une gamme de concentration pour chaque PCB bioaccumulé dans chacun des organismes. Ces concentrations, comparées aux données mesurées dans les organismes du site étudié, ne diffèrent pas plus d'un logarithme des valeurs moyennes; cette variation dépendant bien entendu de la précision des données de départ. Ainsi que nous avons pu le souligner précédemment, le  $\log K_{ow}$ , la concentration de contaminant dans le sédiment, le carbone organique total du sédiment, le facteur de bioaccumulation dans les organismes benthiques, le taux de lipides des organismes et l'efficacité d'assimilation, sont les paramètres qui influencent significativement les résultats du modèle.

Cette approche, avec la définition des fonctions de distribution (une fois validées) présente plusieurs avantages, d'une part pouvoir généraliser les situations étudiées, et d'autre part de permettre l'estimation de multiples scénarios d'exposition pour les consommateurs ultimes, en prenant en compte la variabilité des paramètres du modèle (paramètres d'exposition et bio-énergétiques). Elle permet donc une approche du risque moins conservatrice que la seule estimation d'une valeur ponctuelle, à laquelle il serait nécessaire d'ajouter un facteur de sécurité plus ou moins arbitraire, pour tenir compte de la variabilité naturelle intrinsèque dans une situation de terrain.

Nous avons vu que **différentes** approches, mesures *in situ*, bioessais en laboratoire, modèles d'équilibre de partage et de transferts bioénergétiques, pouvaient être mises en œuvre pour proposer une mesure de la bioaccumulation

Lors d'une évaluation de risque pour des organismes, hé soit à la présence d'une contamination établie, soit à une modification de rejet, l'utilisation de ces approches pourra être organisée afin de proposer une caractérisation du risque en terme de comparaison de concentration « biodisponibles » de **contaminants** par rapport à une concentration estimée sans effet vis à vis du critère biologique considéré (toxicité, bioaccumulation...). L'évaluation de la bioaccumulation de composés chlorés dans la chaîne trophique de l'aigle chauve en est un exemple.

Une analyse de risque similaire (US EPA, 1993)<sup>94</sup> concerne l'évaluation d'effets toxiques liés à la présence de sélénium (avec pour objectif l'évaluation de l'efficacité de trois alternatives de rémediation du site contaminé étudié). Cette analyse de risque est fondée sur des modèles de transfert du sélénium dans un réseau trophique (poisson, oiseaux, mammifères), calculés à l'aide de facteurs de transfert entre les différents compartiments, dérivés de données bibliographiques. Les auteurs utilisent ensuite une technique de simulation Monte Carlo pour estimer les probabilités de distribution des concentrations pour chacun des scénarios de rémediation envisagés.

Dans ce cas l'exposition est estimée directement à partir de la contamination mesurée *in situ* (eau et sédiment) et non pas au moyen d'un modèle d'équilibre eau-sédiment.

Le diagramme suivant résume les éléments considérés dans l'évaluation du risque de bioaccumulation du sélénium.



sur l'hypothèse d'une biodisponibilité maximale des contaminants vis à vis des organismes à partir de leur phase dissoute, et la validité des modèles mis en oeuvre dépendra de leur capacité à évaluer cette phase dissoute biodisponible.

L'équilibre de partage entre les phases **particulaires** et dissoutes des contaminants organiques, normalisées par les teneur en carbone du sédiment reste la méthodologie la plus largement proposée, pour les composés de types **HAPs, PCBs** pesticides chlorés,, , même si de nombreux facteurs d'incertitude, essentiellement liés au niveau d'hydrophobicité des substances (exprimé par le coefficient de partage octanol-eau) et la présence d'une phase colloïdale ne doivent pas être ignorés. Cette méthodologie est surtout adaptée aux contaminants non ioniques.

Les facteurs de contrôle de la biodisponibilité des contaminants métalliques sont encore moins bien représentés, et seule la teneur en composés sulfurés, surtout pertinente dans les sédiments anoxiques est actuellement systématiquement proposée dans la littérature scientifique récente, pour généraliser des risques de toxicité liés aux micropolluants métalliques, L'extension aux risques de bioaccumulation, *sensu stricto*, reste également à valider.

Les modifications de concentration de produits dans les différents compartiments du milieu suite à des dégradations, des changements de spéciation, des passages **dissous-particulaire** (floculation, agrégation .) sont des facteurs dont l'incidence sur la cinétique d'exposition est parfois difficilement quantifiable et en tout cas peu intégrés dans des modèles de bioaccumulation.

S'ajoutant aux processus physico-chimiques de contrôle de la biodisponibilité, les facteurs biologiques, qu'ils soient d'origine microbiens, ou liés à la physiologie des organismes, ou encore à leur comportement vont moduler les réponses attendues à partir des modèles chimiques.

À partir de l'analyse de la littérature il apparaît que ces facteurs sont espèces et **stades**-dépendants et donc ne peuvent, en l'état des connaissances, être aisément pris en compte dans des modèles de bioaccumulation. Ces facteurs vont jouer à deux niveaux, modification de la biodisponibilité des substances et modulation de leur concentration interne (métabolisation, excrétion . ..). Des modèles stochastiques de simulation de la bioaccumulation peuvent néanmoins être utilisés pour rendre compte de la variabilité de ces facteurs, encore peu expliquée.

Pour les composés organiques non-ioniques la teneur en lipides permet une « approche de normalisation » de la bioaccumulation d'un même composé entre les organismes. Cette mesure est ainsi préconisée, au même titre que la teneur en carbone du sédiment pour améliorer les modèles de prévision de la bioaccumulation. Néanmoins il apparaît qu'un effort méthodologique analytique est indispensable pour permettre une comparaison systématique de ces mesures de carbone et de lipides.

Une attention particulière devra être portée aux organismes ingérant le sédiment et il sera nécessaire de caractériser de manière spécifique leur contamination par la phase particulaire, dans la mesure où il apparaît que cette voie d'absorption des contaminants peut conduire à une contamination plus importante que celle prévue par la concentration biodisponible issue du modèle d'équilibre de partage eau-particule.

À l'issue de cette revue bibliographique, certainement non exhaustive mais reposant sur des informations récentes, il apparaît que les champs de recherche dans ce domaine de

l'évaluation de la bioaccumulation sont encore vastes, et concernent autant la chimie que la biologie. Dans l'ensemble des processus qui contrôlent la bioaccumulation à partir du sédiment, ceux relatifs au contrôle de la biodisponibilité (équilibre eau- sédiment) apparaissent comme les plus significatifs.

L'évaluation des risques de bioaccumulation dans les organismes à partir de sédiments contaminés, peut s'appuyer dans un premier temps sur l'utilisation des modèles d'équilibre de partage, Ceux -ci apparaissent fortement liés à la teneur en carbone organique pour les composés organiques non polaires, et à la présence de sulfures volatils pour les métaux. Mais il faut garder à l'esprit que ces modèles sont établis pour des sédiments en équilibre, en place, et qu'ils ne permettent pas directement d'estimer l'évolution des effets si l'équilibre est perturbée, p.e si le sédiment est remobilisé.

Sur la base des informations actuellement disponibles, l'application de modèle d'équilibre de partage (eau-fraction organique du sédiment) et la mesure des rapports tels que SEM/AVS (ou faisant intervenir d'autres phases liguantes éventuellement), pour apprécier la fraction biodisponible des contaminants du sédiment, puis l'application d'un facteur de bioaccumulation (ou l'utilisation d'un modèle bioénergétique plus précis), semblent permettre d'évaluer les risques de contamination des organismes par des sédiments en place de façon acceptable.

L'analyse des transferts de contaminants au sein du réseau trophique exposé, permettra de rendre compte ensuite des risques de biomagnification vers les organismes pélagiques ou terrestres. Des procédures de simulation de données peuvent de plus être mise en œuvre en vue de préciser le domaine de variations des concentrations bioaccumulées suivant les cas considérés (scénarios d'exposition, organismes pris en compte).

Ce schéma général d'évaluation du risque de bioaccumulation à partir du sédiment doit donc faire l'objet, pour chaque cas particulier, d'une analyse site-spécifique tenant compte des caractéristiques abiotiques de l'exposition (type de contaminant, caractéristique du sédiment .) et des « cibles » biologiques envisageables. L'utilisation de simulation en laboratoire (bioessais) peut permettre d'acquérir les données (facteur de partage phase solide-phase dissoute, facteur de bioaccumulation, efficacité d'assimilation etc.. .) nécessaires à la modélisation de la bioaccumulation.

Il n'en reste pas moins que les résultats issus des modèles d'équilibre (équilibre de partage eau-sédiment, lipide-eau.. .) de ront être confrontées aux concentrations effectivement mesurées dans les organismes afin de p: ciser les domaines de validité de ces modèles.

## Bibliographie.

---

- <sup>1</sup> **Power E. A. and Chapman P.M.**, 1992. Assessing sediment quality. *In* : Sediment Toxicity Assessment. Burton G.A. Ed. 1992 : 1-18.
- <sup>2</sup> **Sutter II G.W.**, 1993. Ecological risk assessment, Lewis Publishers, 538p.
- <sup>3</sup> **Phillips D.J.H.**, 1993. Bioaccumulation. *In* : Handbook of Ecotoxicology, vol. 1. P. Calow Ed. 1993 : 378-396.
- <sup>4</sup> **Borgmann U., Norwood W.P. and Clatke C.**, 1993. Accumulation, regulation and toxicity of copper, zinc, lead and mercury in *Hyalella azteca*. *Hydrobiologia*, 259 : 79-89.
- <sup>5</sup> **Schindler D.W., Kidd K.A., Muir D.C.G. and W.L. Lockhart.**, 1995. The effects of ecosystem characteristics on contaminant distribution on northern freshwater lakes. *Sci. Tot. Environ.*, 160-161 : 1-17.
- <sup>6</sup> **Shaw G.R and D.W. Connel**, 1984. Physicochemical properties controlling polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in aquatic organisms. *Environ. Sci. Technol.*, 18 : 18-23.
- <sup>7</sup> **Porte C. and J. Albaigés**, 1993. Bioaccumulation pattern of hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in bivalves, crustaceans and fishes. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 26 : 273-281.
- <sup>8</sup> **Loonen H., Tonkes M., Parsons J.R and Govers H.A.J.**, 1994. Bioconcentration of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in guppies after aqueous exposure to a complex PCDD/PCDF mixture: relationship with molecular structure. *Aquat. Tox.*, 30 : 153-169.
- <sup>9</sup> **Walker C.H.**, 1990. Kinetics models to predict bioaccumulation of pollutants. *Funct. Ecol.* 4 : 295-301.
- <sup>10</sup> **Tolls J., Kloepper-Sams P and D. Sijm.**, 1994. Surfactant bioconcentration- a critical review. *Chemosphere*, 29 (4) : 693-717.
- <sup>11</sup> **Ahel M., McEvoy J. and W. Giger**, 1993. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in freshwater organisms. *Environ. Pollut.*, 79 : 243-248.
- <sup>12</sup> **Gobas F.A., McNeil E.J., Lovett-Doust L. and D. Haffner.**, 1991. Bioconcentration of chlorinated aromatics hydrocarbons in aquatic macrophytes. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (5) : 924-929.
- <sup>13</sup> **Schrap S.M. and A. Opperhuizen**, 1990. Relationship between bioavailability and hydrophobicity : reduction of the uptake of organic chemicals by fish due to the sorption of particles. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9 : 715-724.

- <sup>14</sup> **Ettajani H., Amiard-Triquet C. and J.C. Amiard,** 1992. Etude expérimentale du transfert de deux éléments traces (Ag et Cu) dans une chaîne trophique marine : eau-particules (sédiment naturel, microalgue, mollusques filtreurs). *Water, Air and Soil Pollut.*, 65 : 215-236.
- <sup>15</sup> **Landrum P.F. and Stubblefield.,** 1991. Rôle of respiration in the accumulation of organic xenobiotics by the amphipod *Diporeia* sp. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10 : 1019-1028.
- <sup>16</sup> **De Wolf W., Verhaar H.J.M. and J.L.M. Hermens.,** 1991. Bioconcentration of chlorinated anilines and benzene in fish : preliminary results. *Comp. Biochem. Physiol.*, 100C (1-2) : 55-57.
- <sup>17</sup> **DiToro D.M., Zarba C.S., Hansen D. J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E., Pavlou S.P. Allen H.E., Thomas N.E. and P.R Paquin,** 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for non ionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10 : 1541- 1583.
- <sup>18</sup> **Karickhoff S.W.,** 1981. Semi empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10 : 833-846.
- <sup>19</sup> **Fent K. and P.W. Looser.,** 1995. Bioaccumulation and bioavailability of tributyl tin chloride : influence of pH and humic acids. *Wat. Res.*, 29 (7) : 1631 - 1637.
- <sup>20</sup> **Fjeld E. and S. Rognerud,** 1992. Use of path analysis to investigate mercury accumulation in brown trout (*Salmo trutta*) in Norway and the influence of environmental factors. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 50 : 1158-1167.
- <sup>21</sup> **Landrum P.F. and J.A. Robbins.,** 1990. Bioavailability of sediment-associated contaminants to benthic invertebrates, in Sediments: chemistry and toxicity of in-place pollutants. Baudo, Giesy and Muntau Eds. Lewis publishers, Inc. : 237-263.
- <sup>22</sup> **Black M.C. and J.F. MacCarthy.,** 1988. Dissolved organic macromolecules reduce the uptake of hydrophobic organic contaminants by the gills of rainbow trout (*Salmo gairdneri*). *Environ. Toxicol. Chem.*, 7 : 593-600.
- <sup>23</sup> **Baker J.E., Cape1 P.D. and S. J. Eisenreich.,** 1986. Influence of colloids on sediment-water partition coefficients of polychlorobiphenyls congeners in natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 20 : 1136-1142.
- <sup>24</sup> **Allen H.E.,** 1993. The significance of trace metal spéciation for water, sediment and soil quality criteria and standards, *Sci. Tot. Environ.* supplement 93 : 23-45.
- <sup>25</sup> **Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D. J., Scott K.J., Hicks M.B., Mayr S.M. and M.S. Redmond.,** 1990. Toxicity of cadmium in sediments : the rôle of acide volatile sulfide. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9 : 1489- 1504

- <sup>26</sup> **Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D. J., Scott K.J. , Carlson A.R and G.T. Ankley.,** 1992. Acide volatil sulfide predicts the **acute** toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26 :96- 101.
- <sup>27</sup> **Brumbaugh W.G., Ingersoll C.G., Kemble N.E., May T.W. and J.L. Zajicek, 1994.** Chemical characterization of sediments and pore water **from the upper** Clark Fork River and **Miltown** Reservoir, Montana. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13 : 1971-1983.
- <sup>28</sup> **Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J. and W.J. Berry.,** 1996. A model of the oxidation of iron and cadmium sulfide in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15 : 2168-2186
- <sup>29</sup> **Pesch C.E., Hansen D.J., Boothman W.S., Berry W.J. and J.D. Mahony, 1995.** The role of **Acid-Volatile Sulfide** and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel **from** contaminated sediments to the marine polychaete *Neanthes acedentata*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 14 : 129- 141.
- <sup>30</sup> **Ingersoll C.G., Brumbaugh W.G., Dwyer F.J. and N.E Kemble, 1994.** Bioaccumulation of metals by *Hyaella azteca* exposed to contaminated sediments **from the upper** Clark Fork River, Montana. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13 : 2013-2020.
- <sup>31</sup> **Gerhardt A.,** 1992. Review of impact of heavy metals on stream invertebrates with **special** emphasis on **acid** conditions. *Wat., Air, Soil Pollut.*, 66 : 289-314.
- <sup>32</sup> **Wren C.D. and G.L. Stephenson.,** 1991. The **effect** of acidification on the accumulation and toxicity of metals to **freshwater** invertebrates. *Environ. Pollut.*, 71 : 205-241.
- <sup>33</sup> **Evans R.D. and D.C. Lasenby, 1993.** Bioconcentration of cadmium in aquatic invertebrates : geochemical, physiological and behaviour influences. *Water Poll. Res. J. Canada*, 28 (1) : 237-251.
- <sup>34</sup> **Fahl G.M., Kreft L., Altenburger R, Faust M., Boedeker W. and L.H. Grimme, 1995.** pH-dependent sorption, bioconcentration and **algal** toxicity of sulfonylurea herbicides. *Aquat. Tox.*, 31 : 175-187.
- <sup>35</sup> **Opperhuizen A., Serne P. and J.M.D. Van der Steen.,** 1988. Thermodynamics of **fish/water** and **octan-1-ol/water** partitioning of some chlorinated benzene. *Environ. Sci. Technol.*, 22 : 286-292.
- <sup>36</sup> **Koelmans A.A. and C.S. Jimenez,** 1994. Temperature dependency of chlorobenzene bioaccumulation in phytoplankton. *Chemosphere*, 28 : 2041-2048.
- <sup>37</sup> **Dabrowska H. and S.W. Fisher,** 1993. Environmental factors affecting the accumulation of sediment-sorbed hexachlorobiphenyls by **channel** catfish. *Aquat. Tox.*, 27 : 179-198.

- <sup>38</sup> **Kiffney P.M. and W. H. Clements**, 1993. Bioaccumulation of heavy metals by benthic invertebrates at the Arkansas river, Colorado. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12 : 1507-1517.
- <sup>39</sup> **Lee H.**, 1991. A clam's eye view of the bioavailability of sediment-associated pollutants. *In* : Organic substances in sediment and water. J.F. **McCarthy**, Ed. 1991 : 73-93.
- <sup>40</sup> **Adams W.J.**, 1987. Bioavailability of neutral lipophilic organic chemicals contained on sediments : a review. In Fate and Effects of sediment-bound chemical in aquatic system. K.L. Dickson, A. W Maki, and W. A. Brungs Eds : 219-244.
- <sup>41</sup> **Hare L. and P.G.C. Campbell**, 1992. Temporal variations of trace metals in aquatic insects. *Freshwat. Biol.*, 27 : 13-28.
- <sup>42</sup> **Stange K. and D.L. Swackhamer**, 1994. Factors affecting phytoplankton species-specific differences in accumulation of 40 polychlorinated biphenyls (PCB). *Environ. Toxicol. Chem.*, 13 : 1849-1860.
- <sup>43</sup> **Swackhamer D.L and R.S. Skoglund**, 1993. Bioaccumulation of PCBs by algae: kinetics versus equilibrium. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12 : 831-838.
- <sup>44</sup> **Vigano L., Galassi S. and M. Gatto**, 1992. Factors affecting the bioconcentration of hexachlorohexanes in early life stages of *Oncorhynchus mykiss*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11 : 535-540.
- <sup>45</sup> **De Wolf W., De Bmijn J.H.M., Seinen W. and J.L.M Hermens**, 1992. Influence of biotransformation on the relationship between bioconcentration factors and octanol-water partition coefficients. *Environ. Sci. Technol.*, 26 (6) : 1197-1201.
- <sup>46</sup> **Schell J.D., Campbell D.N. and E. Lowe**, 1993. Bioaccumulation of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin in feral fish collected from a bleach -kraft paper mill receiving stream. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12 : 2077-2082.
- <sup>47</sup> **Sijm D.T., Seinen W. and A. Opperhuizen**, 1992. Life -cycle biomagnification study in fish. *Environ. Sci Technol.*, 26 : 2162-2174.
- <sup>48</sup> **Atlas RM. and R. Bartha**, 1993. Microbial interactions with xenobiotic and inorganic pollutants, in *Microbial ecology: fundamentals and applications*, (Atlas & Bartha Eds.), 3<sup>ème</sup> édition, Benjamin & Cummings Publishing Company : 383-416.
- <sup>49</sup> **Larson R.J. and C.E. Cowan**, 1995. Quantitative application of biodegradation data to environmental risk and exposure assessment, *Environ. Toxicol Chem.*, 14 : 1433-1442.
- <sup>50</sup> **De Henau H.**, 1992. Biodegradation. In Handbook of Ecotoxicology, vol. I. P. Calow Ed. 1993 : 355-377.
- <sup>51</sup> **Belkin S.**, 1992. Biodegradation of haloalkanes. *Biodegradation*, 3 : 299-313.

- <sup>52</sup> **Boyle A.W., Silvin C.J., Hassett J.P., Nakas J.P. and S.W. Tanenbaum**, 1992. Bacterial PCB biodegradation. *Biodegradation*, 3 : 285-298.
- <sup>53</sup> **Gobas F.A., Z'Graggen M.N. and X. Zhang**, 1995. Time response of the lake Ontario ecosystem to virtual elimination of PCBs. *Environ. Sci. technol.*, 29 : 2038-2046.
- <sup>54</sup> **Mackay D., Sang S., Vlahos P., Diamon M., Gobas F., and D. Dolan**, 1994. A rate constant model of chemical dynamics in a lake ecosystem : PCBs in Lake Ontario. *J. Great Lakes Res.*, 20 (4) : 625-642
- <sup>55</sup> **Gadd G.M.**, 1990. Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. *Experientia*, 46 : 834-839.
- <sup>56</sup> **Ford T. and R Mitchell**, 1992. Microbial transport of toxic metals, in Environmental Microbiology. Wiley-Liss Ed. : 83- 101.
- <sup>57</sup> **Black J.P., Ford T.E. and R Mitchell**, 1986. The rôle of bacterial polymers in metal release in to water, in *proc. Int. Symp. Biofouled aquifers* (Cullimore Ed.), AWRA.
- <sup>58</sup> **Pradham A.A. and A.D. Levine**, 1992. Experimental evaluation of microbial metal uptake by individual components of a microbial biosorption system. *Wat. Sci. Tech.*, 9-11 : 2145-2148.
- <sup>60</sup> **Ron E.Z., Minz D., Finkelstein N.P. and E. Rosenberg**, 1992. Interactions of bacteria with cadmium. *Biodegradation*, 3 : 16 1- 170.
- <sup>61</sup> **Mullen M.D., Wolf D.C., Ferris F.G., Beveridge T. J., Flemming C.A. and G.W. Bailey**, 1989. Bacterial sorption of heavy metals. *Appl. Environ. Microbiol.*, 55 : 3 143-3 149.
- <sup>62</sup> **Timms P. and I.C. MacRae**, 1983. Reduction of Fensulfothion and accumulation of the product, Fensulfothion Sulfide, by selected microbes. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 3 1 : 112-115.
- <sup>63</sup> **Wolfaardt G.M., Lawrence J.R, Robarts R.D. and D.E. Caldwell**, 1995. Bioaccumulation of the herbicide Diclofop in extracellular polymers and its utilization by a biofilm community during starvation. *Appl. Environ. Microbiol.*, 6 1 : 152- 158.
- <sup>64</sup> **Baughman G.L. and D.F. Paris**, 198 1. Microbial biocentration of pollutants from aquatic systems - a critical review. *Crit. Rev. microbiol.*, 8 : 205-228.
- <sup>65</sup> **Broman D., Näf C., Axelman J., Bandh C., Pettersen H., Johnstone R and P. Wallberg**, 1996. Significance of bacteria in marine waters for the distribution of hydrophobic organic contaminants, *Environ. Sci. Technol.*, 30 : 123 8- 124 1.

- <sup>66</sup> **Varanasi U., Reichert W. L., Stein J.E., Brown D.B. and H.R. Sanborn,** 1985. Bioavailability and biotransformation of aromatics hydrocarbons in benthic organisms exposed to sediment from an urban estuary. *Environ. Sci. technol.*, 19 : 836-841.
- <sup>67</sup> **McElroy A., Farrington J.W. and J.M. Teal,** 1991. Influence of mode of exposure and the presence of tubicolous Polychaete on the fate of Benz[a]anthracene in the benthos. *Environ. Sci. technol.*, 24 : 1648-1655.
- <sup>68</sup> **Reynoldson T.B. and K.E. Day,** 1993. Freshwater sediments. In Handbook of Ecotoxicology, vol. 1. P. Calow Ed. 1993 : 83-100.
- <sup>69</sup> **Burton G. A, Nelson M.K. and C.G. Ingersoll,** 1992. Freshwater benthic toxicity tests. In : Sediment Toxicity Assessment. Burton G.A. Ed. 1992 : 213-240.
- <sup>70</sup> **Landrum P.F.,** 1989. Bioavailability and toxicokinetics of polycyclic aromatic Hydrocarbons sorbed to sediments for amphipod *Pontoporeia hoyi*. *Environ. Sci. Tech.*, 23 : 588-595.
- <sup>71</sup> **Lee H.,** 1992. Models, muddles, and mud: Predicting bioaccumulation of sediment-associated pollutants. In Sediment Toxicity Assessment. Burton G.A. Ed. 1992 : 267-293.
- <sup>72</sup> **Rubinstein N.I., Pruell R.J., Taplan B.K., Livolsi J.A., and Norwood C.B.,** 1990. Bioavailability of 2,3,7,8- TCDD, 2,3,7,8- TCDF and PCBs to marine benthos for Passaic river sediments. *Chemosphere*, 20 : 1097-1102.
- <sup>73</sup> **Lake J.L., Rubinstein N.I., Lee H., Lake C.A., Heltshe J. and Pavignano S.,** 1990. Equilibrium partitioning and bioaccumulation of sediment associated contaminants by infaunal organisms. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9 : 1095-1106.
- <sup>74</sup> **Mackay D. and S. Paterson,** 1981. Calculating fugacity, *Environ. Sci. Tech.*, 15 : 1006-1014.
- <sup>75</sup> **USEPA,** 1991. Evaluation of dredged material proposed for ocean disposal. U.S. E.P.A report, N°503/8-91/001. Office of marine and estuarine protection. Washington D.C.
- <sup>76</sup> **Ankley G.T., Di Toro D.M., Hansen D.J. and Berry W.J.,** 1996. Editorial : Assessing the ecological risk of metals in sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15 : 2053-2055.
- <sup>77</sup> **Ankley G.T., Di Toro D.M., Hansen D.J. and Berry W.J.,** 1996. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15 : 2138-2146.
- <sup>78</sup> **Ankley G.T.,** 1996. Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationship in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15 : 2056-2066.

- <sup>79</sup> **Niimi A. J. and C.Y. Cho**, 1981. Elimination of hexachlorobenzene by rainbow trout (*Salmo gairdneri*) and an examination of its kinetics in lake Ontario salmonids. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 38 : 1350-1356.
- <sup>80</sup> **Landrum P. F., Eadie B.J. and W.R. Faust**, 1991. Toxicokinetics and toxicity of a mixture of sediment-associated polycyclic aromatic hydrocarbons to the amphipod *Diporeia* sp. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10 : 35-46.
- <sup>81</sup> **Norstrom R.J., Mc Kinnon A.E. and A.S. de Freitas**, 1976. A bioenergetic based model for pollutant accumulation by fish. Simulation of PCB and methylmercury residue levels in Ottawa river. *J. Fish. Res. Board Can.*, 33 : 148-267.
- <sup>82</sup> **Landrum P.F. and Stubblefield**, 1991. Role of respiration in the accumulation of organic xenobiotics by the amphipod *Diporeia* sp. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10 : 1019-1028.
- <sup>83</sup> **Thomann R.V.**, 1989. Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chain. *Environ. Sci. Technol.*, 23 : 699-707.
- <sup>84</sup> **Leblanc G.A.**, 1995. Trophic-level differences in the bioconcentration of chemicals : Implication in assessing environmental biomagnification. *Environ. Sci. Technol.*, 29 : 154-160.
- <sup>85</sup> **Fordham C.L. and D.P. Reagan**, 1991. Pathways analysis method for estimating water and sediment criteria at hazardous waste sites. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 10 : 949-960.
- <sup>86</sup> **Rao, V.R., Mitz S.V., Hadden C.T. W.B. Cornaby**, 1996. Distribution of contaminants in aquatic organisms from East Fork Poplar Creek. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 33 : 44-54.
- <sup>87</sup> **Thomann R.V., Mueller J.A., Winfield R.P. and C. Huang**, 1991. Model of fate and accumulation of PCNB homologues in Hudson Estuary. *J. Environ. Engineering*, 117 : 161-178.
- <sup>88</sup> **Van de Guchte C.**, 1995. Ecological risk assessment of polluted sediments. *Europ. Water. Pollut. Control*, 5 : 16-24.
- <sup>89</sup> **Thomann R.V., Connolly J.P. and T.F. Parkerton**, 1992. An equilibrium model of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction. *Environ. Toxicol. and Chem.*, 11 : 615-629.
- <sup>90</sup> **Thomann R.V.**, 1981. Equilibrium model of fate of microcontaminants in diverse aquatic food chains. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.*, 38 : 280-296.
- <sup>91</sup> **Galassi S., Guzella L., Battezzoz M. et A. Carrieri**, 1994. Biomagnification of PCBs, p,p'-DDE and HCB in the river Po ecosystem (Northern Italy). *Ecotox and Environ. Safety*, 29 : 174-186.

<sup>92</sup> **Ianuzzi T.J., Harrington N.W., Shear N.M., Curry C.L., Carlson-Lynch H., Henning M.H., Su S.H. and D.E. Rabbes., 1996.** Distribution of key exposure factors controlling the uptake of xenobiotic chemicals in an estuarine food web. *Environ. Sci. technol.*, 15 : 1979-1992.

<sup>93</sup> **Gobas F.A., 1993.** A model for predicting the bioaccumulation of hydrophobic organic chemicals in aquatic food-webs : application to lake Ontario. *Ecol. Model.*, 69 : 1-17.

<sup>94</sup> **USEPA, 1993.** Ecological risk assessment case study : selenium effects at Kesterson reservoir. *In* : A review of ecological assessment case studies from a risk assessment perspective. E.P.A 630/R-92/005. Risk Assessment Forum. US EPA. Washington D.C.