



Agence de l'eau
Rhin-Meuse



Synthèse des analyses de *poly-*
chlorobiphényles dans
la Moselle à l'aval de Metz :
sédiments, matières en
suspension, poissons

Etude **réalisée** par l'Agence de l'eau Rhin-Meuse
Auteur : Marc **Babut**, division Milieu Naturel et Données Techniques

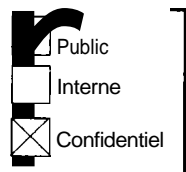
Editeur : Agence de l'eau Rhin-Meuse

Octobre 1997

30 exemplaires

©1997 - Agence de l'eau Rhin-Meuse

Tous droits réservés



Synthèse des analyses de polychlorobiphényles dans la Moselle à l'aval de Metz : sédiments, matières en suspension, poissons

1. Résumé

Depuis 1993, l'Agence de l'Eau étudie l'état de contamination des sédiments par les polychlorobiphényles (PCB) dans le tronçon aval de la Moselle. En 1993, l'étude a porté sur un profil en long de la Moselle entre Dieulouard et Argancy, et de la Seille entre **Pommery** et le confluent. Cette étude concluait à l'existence de deux sources de contamination des sédiments par les PCB, par le biais de rejets d'eau pluviale dans la Seille, et par le rejet de la station d'épuration du SIVOM dans la Moselle, et recommandait un suivi périodique de la qualité des sédiments dans ce secteur.

En 1995, une deuxième étude a été réalisée, dans le but d'actualiser et de compléter les données sur la contamination des sédiments de la Seille et de la Moselle dans le secteur des deux sources identifiées en 1993, et de rechercher si une dégradation des PCB pouvait être mise en évidence dans les sédiments.

L'étude 1995 comportait trois parties :

1. analyse des 7 congénères standard de PCB ;
2. recherche de composés témoins de la biodégradation des PCB ;
3. analyse de congénères spécifiques de PCB, considérés comme plus toxiques ;

En 1996, les travaux ont été poursuivis sous la forme d'analyse des 7 congénères standard de PCB, ainsi que des congénères spécifiques, complétés par des mesures de l'ancienneté des dépôts sédimentaires à l'aide de divers radio-éléments.

Le présent rapport propose une synthèse des données recueillies au cours de ces trois années, ainsi que de celles collectées dans la même zone dans le cadre des réseaux de mesure permanents (analyse de la chair de poissons, et de matières en suspension).

Résultats

a) analyse des congénères standard (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) :

- une contamination plutôt **en augmentation** pour les sédiments de la Seille à l'aval d'un point de rejet des eaux pluviales (Metz, pont « Sainte Barbe »), et **stables** dans les sédiments à l'aval du rejet de la station d'épuration du SIVOM de Metz ; les sédiments les plus proches du rejet de la station d'épuration du SIVOM sont cependant assez anciens ;
- cependant, on n'observe pas de changement de niveau de qualité, les concentrations de PCB restant dans tous les cas supérieures au seuil probable d'effets chroniques ;
- cette contamination des sédiments induit un transport accru de PCB par l'intermédiaire des MES ; l'ordre de grandeur des concentrations des MES à l'aval de Metz est d'environ le double des concentrations constatées dans les points du réseau de surveillance du bassin Rhin-Meuse considérés comme marqués par une contamination diffuse.

b) biodégradation :

- les composés proposés comme témoins de la biodégradation des PCB dans les sédiments (acides chlorobenzoïques) n'ont pu être mis en évidence, en raison d'une limite de quantification trop élevée.

c) PCB coplanaires (congénères 77, 105, 126, 156, 169)

- certains de ces congénères plus toxiques (effets analogues à la **2,3,7,8 tétrachloro-dibenzo-dioxine**) ont été mis en évidence dans les sédiments ; il conviendrait de les mesurer également dans les poissons ou d'autres organismes vivant au contact des sédiments.

d) bioaccumulation dans les poissons :

- les données relatives à la contamination de la chair des poissons de la Moselle à l'aval de Metz montrent bien un impact significatif des PCB, comparativement à une rivière comme la Meuse, mais la zone d'apport ne peut être cernée de manière précise sur cette seule base, ce qui tient au moins en partie à la manière dont cette surveillance est réalisée ; il conviendrait donc de mettre en oeuvre une approche plus ciblée en termes de choix des organismes et de modalités d'exposition, indépendamment de la surveillance générale de la chair des poissons.
- D'autre part, les concentrations dans la chair des anguilles de la Moselle ont baissé entre 1991 et la période actuelle ; elles pourraient être à nouveau en augmentation en 1996.
- A part en 1995, la chair des anguilles était non comestible tout au long de cette période.

Ces différents constats incitent donc à maintenir une surveillance attentive du milieu sur la Seille et la Moselle, qui pourrait porter sur les sédiments, les poissons et des mollusques ; il conviendrait de rechercher à la fois les congénères standards et les congénères coplanaires dans ces différents compartiments. Il conviendrait également d'inclure les polychlorobiphényles dans l'ensemble des paramètres à analyser pour le contrôle de la pollution pluviale auquel est assujéti la collectivité.

Synthèse des analyses de polychlorobiphényles dans la Moselle à l'aval de Metz : sédiments, matières en suspension, poissons

Table des Matières

1. Résumé	1
2. Introduction	4
3. Matériel & Méthodes	5
3.1. Prélèvements de sédiments	5
3.2. Paramètres analysés dans les sédiments	5
3.3. Méthodes d'analyse	5
3.4. Prélèvements et analyses de matières en suspension	6
3.5. Capture de poissons et analyse des filets	6
4. Analyses de sédiment : résultats, évolution 1993-96	8
5. Devenir et toxicité spécifique des PCB	15
5.1. Evaluation des données du RNB	15
5.2. Biodégradation	19
5.3. Présence de congénères spécifiques	20
5.4. Bioaccumulation dans les poissons	23
6. Conclusion	28
7. Bibliographie	29
8. Annexes	31
8.1. Résultats des analyses de sédiments	31
8.1.1. 1995	31
8.1.2. 1996	31
8.2. Distribution des concentrations de PCB relevées dans les sédiments (RNB) entre 1992 et 1994	32

2. Introduction

Une première étude a été conduite en 1993 sur l'état de contamination de sédiments de la Moselle, entre Dieulouard et Argancy, et de la Seille, entre **Pommery** et le confluent, par les polychlorobiphényles. Malgré les difficultés d'interprétation rencontrées à l'époque, il avait été conclu que la situation n'était pas particulièrement alarmante, et nécessitait une surveillance périodique de la contamination par les PCB des sédiments d'une partie du secteur d'étude.

Les difficultés d'interprétation rencontrées tenaient à plusieurs éléments :

- critères de qualité pour les sédiments inexistant en France ; on avait donc fait appel aux critères néerlandais.
- connaissances **insuffisantes** sur l'état des **contaminants** dans le sédiment et leur biodisponibilité ; l'influence de la matière organique et de la granulométrie n'étaient pas **suffisamment** maîtrisés ; cependant, pour permettre la comparaison entre les différents points de mesure, une procédure de standardisation simple avait été appliquée.
- approche analytique basée sur 7 congénères représentatifs de différents niveaux de **chloration** des PCB, mais ne permettant pas de rendre compte de la présence des congénères considérés **comme** les plus dangereux (composés coplanaires).

Compte tenu de ces conclusions, et des incertitudes liées aux problèmes d'interprétation, une deuxième campagne d'analyse de sédiments a été lancée en 1995, avec pour objectifs :

- suivre l'évolution des concentrations des PCB sur les points les plus contaminés de l'étude 1993 et quelques points de référence.
- compléter les connaissances sur l'état de contamination de ces sédiments en recherchant des congénères réputés plus toxiques.

Un objectif complémentaire a paru utile, eu égard à plusieurs publications traitant de la biodégradation **in situ** de PCB dans les sédiments :

- rechercher des acides chlorobenzoïques, témoins de la biodégradation des PCB dans les sédiments, ce qui supposait dans un premier temps la mise au point d'une méthode d'analyse adéquate.

La campagne d'échantillonnage de sédiments a été reconduite en 1996, en conservant les mêmes points de prélèvements, mais en limitant les analyses aux 7 congénères standards, et 6 congénères coplanaires.

On dispose par ailleurs de données issues des réseaux de mesures, sur les poissons d'une part, sur les matières en suspension d'autre part. **Le présent** rapport tente de faire la synthèse de ces différentes données, et d'en tirer les conclusions utiles sur la qualité de la Moselle aval vis à vis des polychlorobiphényles.

3. Matériel & Méthodes

3.1. Prélèvements de sédiments

Les points de prélèvement retenus en 1995 et 1996 sont reportés figure A en annexe ; les prélèvements ont été réalisés par l'Agence de l'Eau selon les mêmes modalités qu'en 1993, et à la même période de l'année (tableau 1). En revanche, les contextes hydrologiques étaient sensiblement différents entre les campagnes 1993 et 1995, puisqu'en 1995 les prélèvements ont été réalisés après de très fortes crues hivernales, et que la collecte des sédiments a été de ce fait rendue difficile, par suite du lessivage des fonds.

Tableau 1- Points de prélèvement et modalités d'échantillonnage

Rivière	Site	Réf. (figures)	Mode	Prélèvements	
Seille	Metz, amont pluvial	Metz amP	pelle	15/05/1995	21/05/96
Seille	Metz, aval pluvial	Metz avP	pelle	15/05/1995	21/05/96
Seille	Metz, pont Ste Barbe	Metz SB	pelle	15/05/1995	21/05/96
Moselle	Olgy (aval La Maxe)	La Maxe	grappin	16/05/1995	22/05/96
Moselle	aval Argancy	Argancy	grappin	16/05/1995	22/05/96

3.2. Paramètres analysés dans les sédiments

Congénères de PCB : les congénères indiqués en gras sont ceux ayant été analysés en 1993 : **PCB28** ; **PCB52** ; PCB77 ; **PCB101** ; PCB105 ; **PCB118** ; PCB126 ; **PCB138** ; **PCB153** ; PCB156 ; PCB169 ; **PCB180**. Les analyses de sédiments de 1996 ont porté sur les mêmes congénères.

Paramètres explicatifs :

carbone organique **particulaire** (COP) ; répartition granulométrique par diffraction laser.

¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs (Césium 134 et 137), ⁷Be (Beryllium 7) et ²¹⁰Pb (Plomb 210) : ces radioéléments permettent de dater l'ancienneté des dépôts, avec une précision de l'ordre de quelques mois ;

3.3. Méthodes d'analyse

Les analyses ont été réalisées par l'Institut de Recherches Hydrologiques (Vandoeuvre les Nancy) ; les méthodes employées sont résumées au tableau 2. Les analyses de radioéléments ont été réalisées par le laboratoire conjoint CNRS-CEA (Cif sur Yvette).

Tableau 2- Résumé des méthodes d'analyse

Paramètre	Résumé de la méthode
PCB (par congénère)	<ul style="list-style-type: none"> - extraction par Soxhlet pendant 8 heures - purification par chromatographie d'adsorption (solvant CH_2Cl_2, cartouche Florisil + tournure de Cu) - estimation du taux de recouvrement (échantillons certifiés) - analyse CG-ECD ; colonne CP-Sil CB de 50 m
Carbone organique	- spectrométrie infra-rouge après acidification puis combustion - oxydation persulfate / uv
Répartition granulométrique	- diffraction laser après tamisage à 630 puis 200 μm

3.4. *Prélèvements et analyses de matières en suspension*

Ces prélèvements sont réalisés dans le cadre du réseau de surveillance de la qualité des eaux superficielles (dit « Réseau National de Bassin », RNB), qui comportait jusqu'en 1996 une vingtaine de stations de prélèvements dédiées à la surveillance des micropolluants.

Parmi ceux-ci, les substances hydrophobes sont recherchées dans les supports solides, matières en suspension (MES) ou sédiments. Les matières en suspension sont échantillonnées à l'aide d'une centrifugeuse en continu (**CEPA Z161**), à raison d' 1 m^3 d'eau par heure pendant 3 à 4 heures

L'une des stations du RNB dédiée à la surveillance des micropolluants est située sur la Moselle à Sierck, à l'aval du secteur d'étude des sédiments (figure A en annexe). Elle bénéficie depuis 1993 de 13 prélèvements de MES, et d'un prélèvement de sédiment par an. Parmi les paramètres analysés figurent les PCB (congénères standard 28, 52, 101, 118, 138, 153, **180**), la répartition granulométrique et la teneur en carbone organique **particulaire**.

Les matières en suspension sont conservées à 4°C jusqu'à extraction ; les protocoles d'analyse sont identiques à ceux présentés pour les sédiments. Le laboratoire chargé des analyses était également l'Institut de Recherches Hydrologiques (Vandoeuvre les Nancy).

3.5. *Capture de poissons et analyse des filets*

A côté des mesures réalisées dans le cadre du RNB, des analyses de chair de différents poissons sont réalisées depuis 1991 ; certains secteurs de capture sont réutilisés chaque année, notamment celui de **Berg/Moselle-Koenigsmacker**, situé quelques kilomètres à l'amont de la station RNB de Sierck (figure A en annexe).

Les poissons sont capturés essentiellement par pêche électrique, par l'équipe du Conseil Supérieur de la Pêche. Les espèces retenues pour l'analyse sont le gardon, la perche, le

brochet et l'anguille. Les poissons sélectionnés sont **conservés** congelés jusqu'au prélèvement des filets et mise en oeuvre des procédures d'extraction et d'analyse.

Ces opérations sont réalisées par le Centre d' Analyses et de Recherches de l'Université Louis Pasteur (**Illkirch-Graffenstaden**). Le protocole appliqué est résumé au tableau 3. Les congénères de PCB 118 et 156 n'ont été analysés qu'à partir de 1995.

Tableau 3 - Protocole d'extraction et d'analyse des PCBs dans la chair des poissons

Etape	Contenu
extraction	solvant n-hexane, procédé Soxhlet pendant 3 heures, en présence de sulfate de sodium anhydre ; concentration des extraits jusqu'à élimination complète du solvant ; pesée de l'extrait, détermination du pourcentage de lipides
purification	- colonne de célite / acide sulfurique ; élution par l'n-hexane ; concentration par évaporation ; reprise par un mélange cyclo-hexane/acétate d'éthyle - gel de Biobeads ; concentration par évaporation ; reprise par n-hexane
analyse	chromatographie en phase gazeuse, détecteur ECD

4. Analyses de sédiment : résultats, évolution 1993-96

Les résultats détaillés figurent en annexe. La question se pose de la comparabilité des concentrations brutes, et de ce fait de savoir s'il ne faudrait pas standardiser les données par rapport à la matière organique ou la granulométrie. En fait, en 1995 les répartitions granulométriques sont très similaires d'un point de prélèvement à l'autre, en tout cas pour les fractions fines (cf figure en annexe). La comparaison entre 1993 et 1995 n'est par contre pas directement possible, en raison de l'utilisation de classes granulométriques différentes ; en 1993, les profils paraissent relativement dissemblables (figure en annexe), les différences de répartition venant surtout des classes granulométriques les plus grossières, qui seraient moins impliquées dans l'adsorption des micropolluants peu polaires comme les PCB (tableau 4). En 1996, les fractions fines restent relativement peu représentées, comme en 1993.

Tableau 4 - Présentation synthétique des répartitions granulométriques en 1993, 1995 et 1996

Rivière / Site	Fractions (cumul)	1993	1995	1996
		%	%	%
Seille Metz amP	< 125 (128) µm	45.9	54.8	20.8
	> 125 (128) µm	54.1	45.2	79.2
Seille Metz avP	< 125 (128) µm	14.7	68.2	34.0
	> 125 (128) µm	85.3	31.8	66.0
Seille Metz SB	< 125 (128) µm	18.5	57.1	20.3
	> 125 (128) µm	81.5	42.9	79.7
Moselle La Mixe	< 125 (128) µm	33.0	64.5	48
	> 125 (128) µm	67.0	35.5	52
Moselle Argancy	< 125 (128) µm	34.9	67.9	-
	> 125 (128) µm	65.1	32.1	--

Les valeurs médianes pour la fraction < 125 (128) µm sont respectivement de 33 % en 1993, 65 % en 1995 et 27.4 % en 1996 ; on standardisera donc les résultats d'analyse de PCB sur la fraction < 125 µm, en retenant pour chaque point de mesure la valeur prise par cette fraction en 1995 à ce point. En effet, cela **suffit** pour réaliser une comparaison satisfaisante à chaque point de prélèvement, tandis que le choix d'une valeur médiane pour standardiser serait plus arbitraire. D'autre part, compte tenu des débits élevés enregistrés pendant l'hiver 1994-95, les fractions fines prélevées lors de cette campagne sont probablement assez représentatives des apports récents. La formule utilisée pour la standardisation des concentrations de PCB en 1993 est donc la suivante :

$$\text{concstd} = \frac{\text{concrute} \times F_{\text{gran95}}}{F_{\text{gran93}}}$$

avec :

concstd = concentration standardisée

concrute = concentration mesurée

Fgran95 = fraction granulométrique < 125 μm mesurée en 1995 (en %)

Fgran93 = fraction granulométrique < 128 μm mesurée en 1993 (en %)

Le même calcul est effectué pour les concentrations de PCB mesurées en 1996, en remplaçant simplement par les fractions 1996.

Les valeurs de carbone organique ne semblent pas très différentes entre 1993 et 1995 : les médianes sont respectivement à 1.8 et 2.2 %, les écarts sur chacun des 5 points de prélèvement s'échelonnant de 0.2 à 1.1 %. Dans ces conditions, il ne semble pas utile de standardiser les données par rapport au carbone organique aux fins de comparaison. En 1996, les sédiments prélevés contiennent moins de carbone organique (médiane à 0.9 %), mais cela ne paraît pas **suffisant** en première analyse pour justifier une standardisation par rapport au carbone organique.

Cette standardisation permet donc uniquement de comparer les concentrations en s'affranchissant des biais dus soit à la dilution par des matériaux plus grossiers, soit à l'arrachement des particules fines lors de crues, ou au contraire à des dépôts plus importants en année plus sèche. Cela permet donc une comparaison interannuelle, en admettant toutefois comme juste l'hypothèse que les prélèvements ont toujours porté sur des sédiments récents. En revanche, on ne peut utiliser la même approche pour la confrontation aux seuils de qualité.

Si l'on s'en tient aux paramètres communs aux deux campagnes, on observe (tableau 5) :

- pour le point Metz **amP** situé sur la Seille, des concentrations plus élevées en 1995 qu'en 1993, mais qui restent modérées ; elles sont de l'ordre de grandeur des concentrations les plus élevées relevées dans les sédiments du réseau de surveillance des rivières du bassin Rhin-Meuse ; en 1996, les concentrations relevées se situent à un niveau intermédiaire ;
- une diminution des concentrations relevées au point Metz **avP** ; cette diminution paraît très forte pour les congénères 28 et 52, dont la présence à ce niveau de concentration n'avait pas reçu d'explication satisfaisante en 1993. Ces congénères ne sont en effet pas prédominants dans le pyralène. Pour les congénères plus représentatifs du pyralène, le niveau de 1995 est très similaire à celui de l'amont du rejet pluvial ; les concentrations relevées en 1996 sont en baisse nette ;
- au point "pont Sainte Barbe", situé à l'aval du rejet d'eau pluviale par où transitent les **PCBs** provenant du site contaminé, on enregistre en 1995 une augmentation des congénères les plus lourds (138, 153, **180**), le congénère 101 restant au même niveau de concentration ; en pratique, cela se traduit par un décalage de la composition du mélange de PCB vers les congénères les plus lourds (figure 1) ; en 1996, les concentrations standardisées sont légèrement plus élevées qu'en 1995 ;
- pour les points situés sur la Moselle à l'aval du confluent avec la Seille, les concentrations relevées, en 1995 sont inférieures à celles enregistrées en 1993 après standardisation (figure 2) ; les concentrations relevées en 1996 sont plus élevées ;
- en concentration, la contamination des sédiments est plus forte sur la Seille au pont Sainte Barbe que sur la Moselle à la Maxe ; pour les congénères les plus lourds, le rapport des concentrations entre Seille et Moselle est supérieur ou égal à 2 ; ce

constat n'a cependant pas de signification directe en termes de charges, d'autant plus que la composition des sédiments prélevés à la Maxe peut être partiellement influencée par ceux provenant de la Seille.

Tableau 5 - Comparaison des concentrations standardisées
a - Seille

	Metz amP			Metz avP			Metz SB		
	1993	1995	1996	1993	1995	1996	1993	1995	1996
PCB28	nc	1.31	nc	136.9	1.8	nc	6.8	1.8	nc
PCB52	2.9	6.8	nc	62.2	3.41	nc	8.0	5.2	14.06
PCB101	2.7	6.9	7.11	18.1	6.7	2.81	29.9	33.9	50.07
PCB118	3.7	3.7	3.43	28.8	4.9	2.21	66.7	18.9	26.72
PCB138	5.3	15.1	11.86	22.7	11.7	5.22	73.5	97	109.70
PCB153	4.7	15.1	11.59	26.9	10.9	4.41	67.3	100	108.01
PCB180	2.7	11.7	9.22	11.1	7.5	3.61	53.4	79.4	93.39
Σ-PCB	22.0	60.6	43.21	306.7	46.9	18.25	379.1	336.2	387.89

concentrations en µg/kg (mat. sèche) ; les valeurs 1993 et 1996 sont standardisées par rapport à la répartition granulométrique de 1995 ; nc = non calculable

Comparaison des teneurs standardisées dans la Seille au pont Ste Barbe

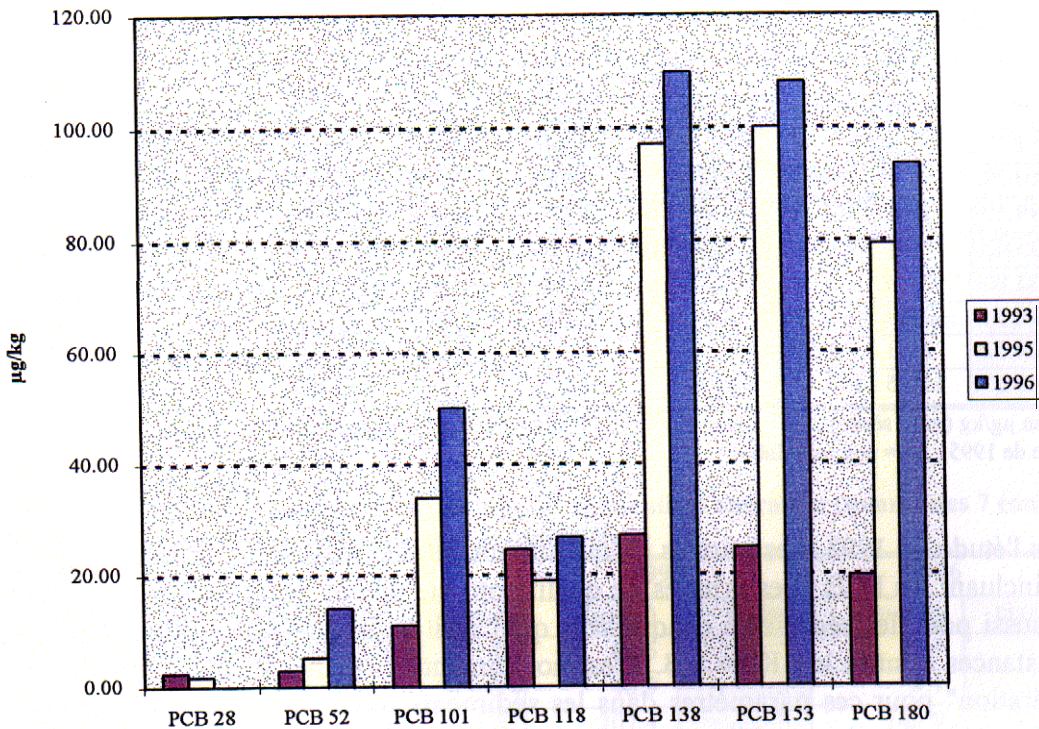


Figure 1 -

Comparaison des teneurs standardisées dans la Moselle à La Maxe

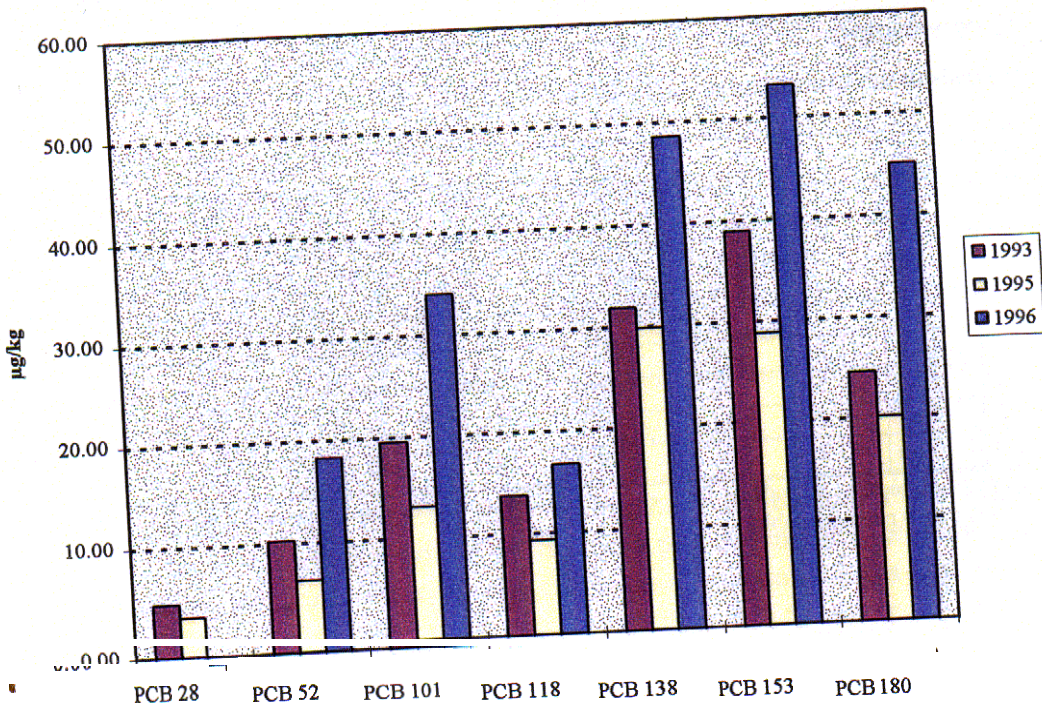


Figure 2 -

(Tableau 5 - suite) b- Moselle

	La Maxe			Argancy	
	1993	1995	1996	1993	1995
PCB28	4.42	3.1	nc	2.7	2
PCB52	10.29	6.3	18.25	11.5	4.7
PCB101	19.52	13.1	33.95	26.3	6.5
PCB118	13.75	9.3	16.69	23.3	6.2
PCB138	31.83	29.8	48.52	63.0	12.2
PCB153	38.94	28.8	53.19	68.9	13.4
PCB180	24.52	20.1	44.98	47.9	9.9
Σ-PCB	143.27	110.5	197.33	243.6	54.9

concentrations en µg/kg (mat. sèche) ; les valeurs 1993 et 1996 sont standardisées par rapport à la répartition granulométrique de 1995 ; nc = non calculable

Depuis l'étude de 1993, des critères de qualité ont été mis au point pour une centaine de substances, incluant les PCB ; ces critères de qualité ont été mis au point non seulement pour l'eau, mais aussi pour les sédiments chaque fois qu'il était approprié de le faire, c'est à dire pour les substances dont le log Kow > 3. C'est notamment le cas des PCBs. Les valeurs des "seuils d'altération" pour ces paramètres dans les sédiments sont rapportés au tableau 6 ; ils s'appliquent en principe à un sédiment caractérisé par un taux de carbone organique de 2.5 % ; toutefois, compte tenu justement du caractère théorique de cette valeur caractéristique¹, on ne corrigera pas les concentrations de PCB avant de les confronter aux

¹ Les seuils pour les PCBs dans les sédiments ont été déterminés par la méthode de l'équilibre de partition, c'est à dire par calcul à partir des seuils dans l'eau, et non à partir de la toxicité constatée dans le sédiment

valeurs des seuils. A l'heure actuelle, les seuils 3 et 4, qui doivent caractériser le risque d'apparition d'effets aigus, n'ont pu être déterminés. Les seuils d'altération bornent des classes, comme indiqué schématiquement sur la figure 3.

Tableau 6 - Seuils d'altération pour les PCB dans les sédiments et les MES

seuils (en $\mu\text{g}/\text{kg}$)	1	2	3	4
$\Sigma\text{PCB} / \text{sédiments}$	2	22	-	-
$\Sigma\text{PCB} / \text{MES}$	4	44	-	-

les données écotoxicologiques utilisées pour établir ces seuils décrivent en général la toxicité de mélanges de PCB, c'est pourquoi les seuils sont exprimés en somme des congénères

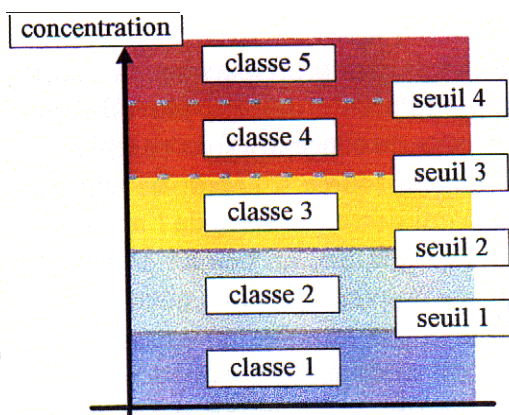


Figure 3

Rétrospectivement, on peut donc confirmer partiellement le constat posé à la suite des prélèvements de 1993, puisque les mesures se situaient au-dessus du seuil 2 (au-dessus duquel sont susceptibles d'apparaître des effets chroniques). L'augmentation des concentrations enregistrée sur la Seille au pont Ste Barbe, quoique manifeste, ne peut cependant pas être interprétée précisément par rapport aux seuils ; inversement, la diminution des concentrations constatée à La Maxe et surtout à Argancy ne sont pas non plus suffisantes pour entraîner une nette amélioration de la qualité (tableau 7).

Tableau 7- Classement des sédiments par rapport aux seuils d'altération (somme des 7 congénères standards ; valeurs non corrigées selon la granulométrie)

$\Sigma\text{-PCB}$		1993		1995		1996	
		(μgkg)	classe	(μgkg)	classe	(μgkg)	classe
Seille	Metz amP	18.4	2	60.6	3	16.4	2
	Metz avP	66.1	3	46.9	3	9.1	2
	Metz SB	99	3	207.4	3	142.9	3
Moselle	La Maxe	149	3	110.5	3	152.4	3
	Argancy	54.9	3	156.5	3	-	-

les chiffres dans les colonnes grisées signifient \geq au seuil x

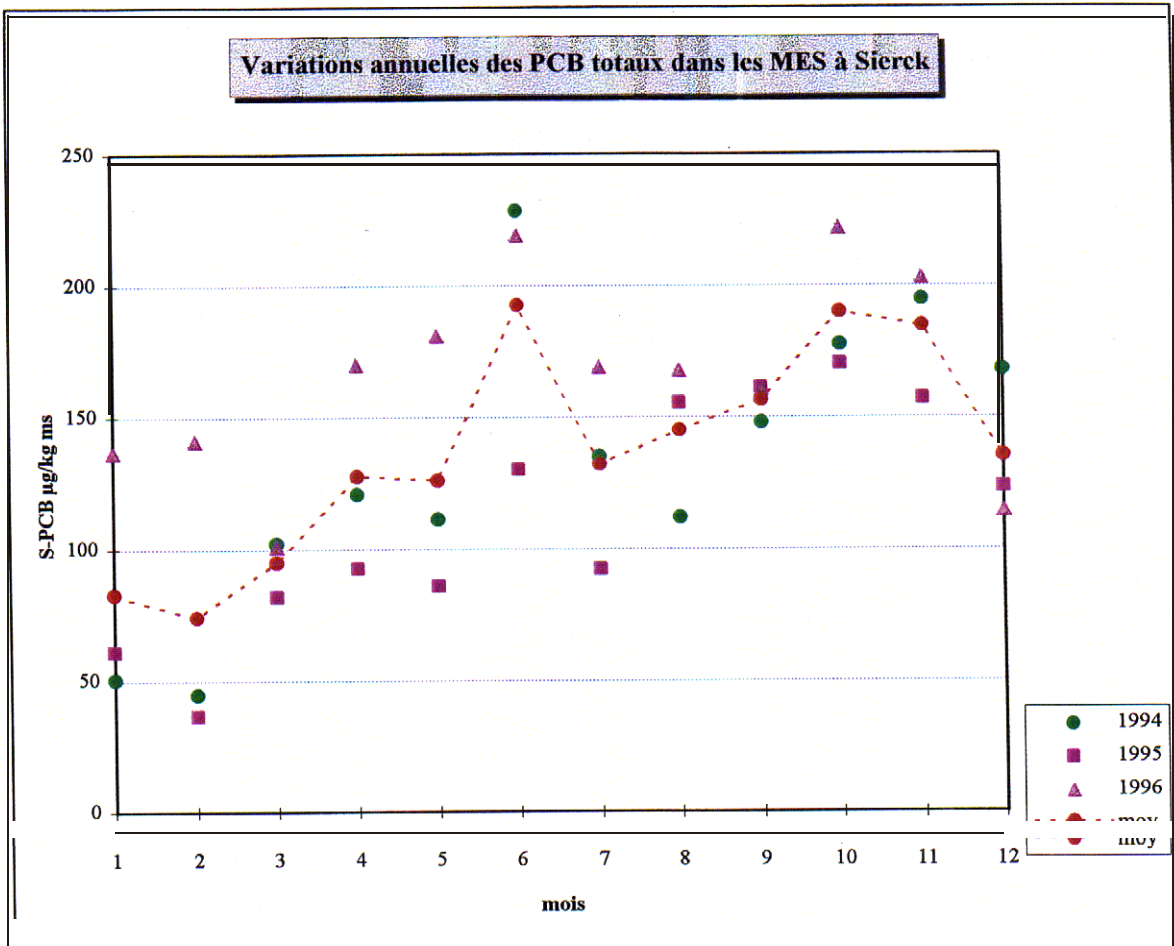
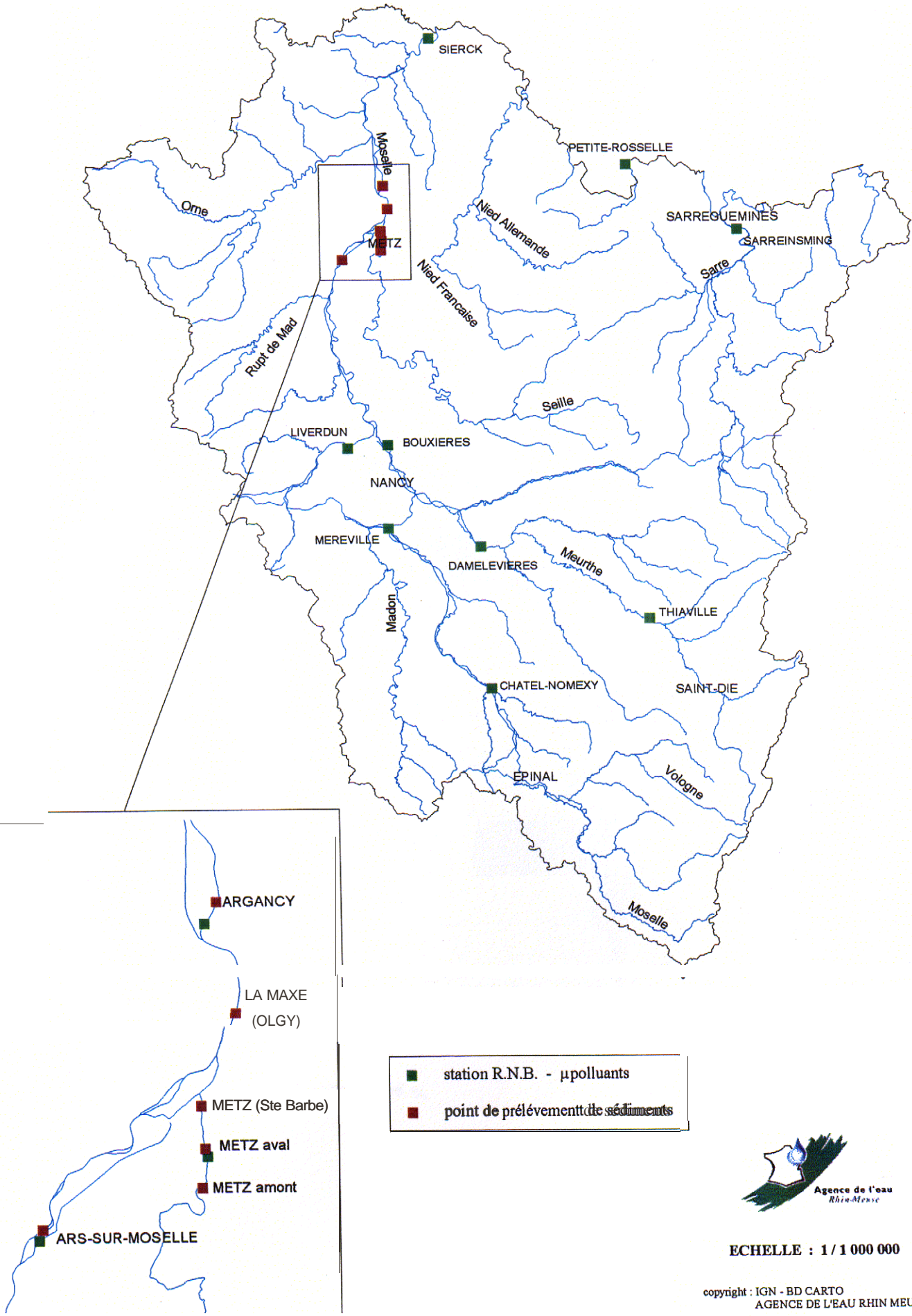


Figure 3 -

Une explication partielle de ce comportement cyclique peut être trouvée dans la relation entre concentrations de MES et concentrations de PCB dans les MES, schématisée à la figure 4. Dans l'ensemble, les concentrations de PCB dans les MES sont plus basses lorsque les concentrations de MES dans l'eau sont élevées, et inversement. On peut donc considérer comme plausible que les MES contaminées par les PCB, apportées par **effluents** (de station d'épuration et de déversoirs d'orage) sont diluées par des **MES** d'autres origines (sols, déversoirs d'orage de secteurs non contaminés) lors d'épisodes turbides. Cela dit, cette relation n'est pas simple, en raison probablement de la multiplicité des sources d'apport de MES ; ainsi, aucun ajustement à une fonction mathématique ($\text{conc PCB} = f(\text{conc MES})$) n'a pu être trouvé (figure 4).

CARTOGRAPHIE DES POINTS DE PRELEVEMENTS

(ETUDE DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS DE LA MOSELLE PAR LES PCB)



ECHELLE : 1 / 1 000 000

copyright : IGN - BD CARTO
AGENCE DE L'EAU RHIN MEUSE

28 août 1997 N VILLEROY

La situation au point le plus amont du secteur d'étude sur la Seille (Metz **amP**) paraît en revanche surprenante en 1995 ; elle est due à l'ensemble des **congénères**, mais surtout des plus lourds ; par rapport à l'ensemble des mesures de PCB sur sédiments dans le bassin Rhin-Meuse (cf annexe), le point Metz **amP** se situe en 1995 au-dessus du troisième **quartile** (75 % des concentrations mesurées dans l'ensemble du bassin sont inférieures à cette valeur). Cette observation n'a pu recevoir d'explication satisfaisante, d'autant moins que les concentrations en 1996 sont revenues au même niveau qu'en 1993.

En revanche, la baisse des concentrations enregistrée en 1995 dans les sédiments à l'aval de la station d'épuration de La Maxe n'a pas été retrouvée en 1996, où l'on retrouve un niveau identique à celui de 1993. Les apports n'ont donc pas été réduits.

En 1993, on avait estimé que les apports à la Seille se faisaient principalement à partir du site de l'ancienne usine de fabrication transformateurs par le biais d'un rejet pluvial situé entre les points Metz-amp et **Metz-avP** ; compte tenu des profils de concentrations enregistrés à l'époque, cette hypothèse semblait plausible ; toutefois, cette source d'apport ne semble plus active en 1995. D'après le SIVOM, le déversoir d'orage qui dessert la zone de l'ancienne usine aboutit actuellement entre le point **Metz-avP** et le point Metz-SB, un peu à l'amont du pont Sainte Barbe. Il paraît donc éminemment probable que de nouveaux apports aient eu lieu entre 1993 et 1995 par le biais de ce rejet, et ce malgré le fait que les arrivées d'eaux pluviales de l'ancienne usine dans le réseau d'assainissement aient été obturés en 1993. Il semble même plausible que les apports à la Seille continuent encore, puisque les concentrations élevées en 1995 ont été observées après plusieurs fortes crues, ce qui donne à penser que les prélèvements ont porté sur des sédiments récents. Cette hypothèse est corroborée par la répartition granulométrique, largement dominée par des particules fines, et par les mesures de l'ancienneté des dépôts à l'aide des radioéléments ^7Be et ^{210}Pb , faites en 1996 (tableau 8).

Tableau 8 - Mesures de radioéléments dans les sédiments en 1996 en Bq/kg

		^7Be	^{210}Pb	^{137}Cs	^{137}Cs
Seille	Metz-amP	15 ± 1	17 ± 3	6.6 ± 0.3	0.32 ± 0.13
	MetzavP	24 ± 1	19 ± 2	7.9 ± 0.2	< 0.18
	Metz-SB	33 ± 1	20 ± 2	6.8 ± 0.2	0.24 ± 0.09
Moselle	La Maxe	4 ± 3	20 ± 2	15.9 ± 0.3	0.62 ± 0.14

L'intérêt du ^{210}Pb vient de ce que son précurseur est un isotope du radon, qui est un gaz, et qui de ce fait s'échappe des sols où se trouvent ses propres précurseurs (famille de l'uranium). Le ^{210}Pb retombe sur les sols avec les précipitations ; on le retrouve donc en excès par rapport à ses précurseurs contenus dans les particules fines des sédiments. Connaissant la **période**² du ^{210}Pb , il est alors possible d'évaluer l'ancienneté du dépôt (plus il y a de ^{210}Pb en excès, plus le dépôt est récent). Le ^7Be se forme quant à lui **dans** la haute **atmosphère**, par interaction du rayonnement solaire avec l'oxygène et l'azote atmosphériques, et rejoint les sols avec les précipitations. Sa période étant beaucoup plus courte, il caractérise

² temps au bout duquel la concentration d'un **radioélément réduit** de moitié

bien les dépôts les plus récents. Le ^{137}Cs et le ^{134}Cs témoignent respectivement des explosions atmosphériques et de l'accident nucléaire de Tchernobyl (mai-juin 1986).

Selon les conclusions de l'auteur du rapport de **mesures**³, les sédiments de la Seille ont été déposés au printemps 1996, et proviennent de l'érosion de sols ruraux, tandis que celui de la Moselle s'avère plus ancien (activité proche de la limite de détection pour le ^7Be ; activités des isotopes ^{134}Cs et ^{137}Cs signant une exposition aux retombées de Tchernobyl).

En raison du confinement mis en place en 1994 autour de la partie la plus contaminée du site, plusieurs hypothèses peuvent être évoquées quant au cheminement des PCB du site de l'ancienne usine jusqu'à la Seille : lessivage de petites quantités par la nappe par le fond du confinement puis **drainage** par le réseau d'assainissement ; lessivage de sols contaminés à l'extérieur du confinement ; lessivage de dépôts de sédiments du réseau. Des investigations complémentaires semblent donc nécessaires pour identifier la ou les bonnes hypothèses de transfert ; ces investigations sont indispensables à une évaluation correcte de la situation, de l'impact du confinement et à la définition de travaux complémentaires le cas échéant.

En conclusion, on peut retenir :

- des niveaux de concentrations de l'ordre de grandeur du niveau dû à des apports diffus, mais néanmoins supérieurs au seuil 2 (effets chroniques possibles) pour les points situés sur la Seille à l'amont du rejet des eaux pluviales du secteur où se trouve l'ancienne usine de transformateurs ;
- des niveaux de concentrations plus élevés à l'aval de ce point de rejet ; cette évolution n'entraîne cependant pas de changement de qualité qui reste supérieure au seuil d'effets chroniques ;
- une contamination qui ne semble pas évoluer dans les sédiments à l'aval du rejet de la station d'épuration du SIVOM, ce qui s'explique apparemment par le fait qu'il n'y a pas de sédiments récents dans ce secteur.

Ces éléments militent pour que la surveillance soit maintenue à ces différents points de mesure, et étendue, si possible, aux points de rejet, de façon à avoir un bilan plus précis des sources et des flux, ainsi que des modalités d'apport au milieu naturel

³ M. Philippe **Bonte**, du Laboratoire des Faibles Energies, CNRS-CEA

5. Devenir et toxicité spécifique des PCB

Les sédiments contaminés par les PCB peuvent **connaître** plusieurs évolutions, non exclusives les unes des autres : il peut y avoir transport vers l'aval du cours d'eau, dégradation ou transfert vers d'autres compartiments de l'écosystème, en particulier biologiques (bioconcentration / bioamplification). Le transport vers l'aval peut être appréhendé au moins sommairement à partir des données issues du réseau de surveillance des rivières (**RNB**), dont deux stations de prélèvement sont situées sur la Moselle à l'aval de Metz. La dégradation consistera surtout, si elle se produit, en **déchloration** partielle par action de microorganismes du sédiment (Flanagan & May, 1993 ; Abramowicz & al., 1993). Le transfert vers des organismes vivants peut s'apprécier par des dosages dans ces organismes ; des données sur la contamination des poissons, notamment anguilles, sont également disponibles pour la Moselle à l'aval de Metz ; par contre, il n'existe pas de données sur d'autres organismes, en particulier d'organismes vivant dans le sédiment ou au contact direct avec celui-ci. Ce transfert potentiel sera d'autant plus dangereux que les **contaminants** présents dans les sédiments sont plus toxiques ; c'est pourquoi il paraît intéressant de s'intéresser également à la présence de congénères particuliers des PCB, qui sont réputés plus toxiques.

5.1. Evaluation des données du RNB

Pour pouvoir estimer l'impact des apports de PCB au niveau de Metz, deux approches semblent possibles, toutes deux reposant sur la qualité des matières en suspension (MES) : une comparaison amont / aval, et une comparaison entre la Moselle et un autre cours d'eau, par exemple la Meuse, de régime hydrologique comparable mais pour lequel on ne connaît pas de source ponctuelle d'apport de PCB.

Le réseau national de bassin (**RNB**) comptait jusqu'à 1996 deux points de prélèvement utilisés pour la surveillance des micropolluants à l'aval de Metz, à **Bousse** et Sierck ; les mesures de micropolluants y sont effectuées depuis 1992, à raison de 2 à 4 prélèvements par an ; cette fréquence a été augmentée à 13 prélèvements par an à Sierck depuis 1993. Plusieurs points de prélèvement étaient par ailleurs situés à l'amont de Metz, le plus proche étant à **Liverdun**⁴. On comparera donc les données relatives aux concentrations de PCB dans les MES d'une part à Liverdun et **Bousse**, qui sont échantillonnés selon le même programme, d'autre part à Sierck (Moselle) et **Ham/Meuse**. Les éléments disponibles pour ces comparaisons sont résumés au tableau 9.

⁴ Une révision des objectifs et des méthodes de surveillance des **micropolluants** dans les eaux superficielles, réalisée en 1996 à l'échelle nationale, a conduit à ne plus mesurer de micropolluants à Liverdun et **Bousse**

Tableau 9- Programmes d'échantillonnage et indicateurs selon les stations du RNB citées

Rivière	Point de prélèvement	Années	Nombre annuel de prélèvements de MES	Indicateurs
Moselle	Liverdun	1992	4	médiane
		1993 - 96	2	médiane
Moselle	Bousse	1992	4	médiane
		1993 - 96	2	médiane
Moselle	Sierck	1992	4	médiane
		1993 - 96	13	médiane et percentile 90
Meuse	Ham/Meuse	1992	4	médiane
		1993 - 96	13	médiane et percentile 90

La détermination du percentile 90 n'est pas envisageable au-dessous de 10 résultats.

En raison des faibles fréquences de prélèvement de 1993 à 1996 aux stations de Liverdun et **Bousse**, la comparaison entre les concentrations de PCB dans les MES à ces stations repose sur les valeurs médianes déterminées sur deux années (soit 4 échantillons). Cette comparaison ne peut avoir dans ces conditions qu'une portée limitée ; ces médianes « interannuelles » ne peuvent évidemment pas être utilisées pour estimer une évolution dans le temps.

En dépit du petit nombre de données disponibles, il apparaît clairement que la qualité des MES est plus mauvaise à **Bousse** qu'à Liverdun (tableau 10). La comparaison amont-aval de la zone d'étude montre qu'il y a bien un transport de MES plus contaminées à l'aval de Metz, surtout en ce qui concerne les congénères lourds.

Tableau 10 - Comparaison des données amont / aval de la zone d'étude (PCB en µg/kg)

Station RNB	paramètre	période	PCB28	PCB521	PCB1011	PCB1181	PCB138	PCB153	PCB180
Liverdun	nb	global	12	12	12 ¹	12	12	32	12
	nb>limdos		4	6	9	6	11	12	12
	médiane	1992	nd	3.4	6.4	nd	6.1	6.9	3.1
		1993-94	0.9	1.7	5.6	2.6	15.1	7.8	4.8
1995-96		11.7	nd	5.0	6.2	8.2	6.9	5.9	
Bousse	nb	global	12	12	12	12	12	12	12
	nb>limdos		7	11	11	8	11	11	12
	médiane	1992	nd	5.4	16.1	nd	29.1	36	22
		1993-94	8.7	6.4	12.5	19.7	30.8	34.4	20.8
1995-96		21.6	4.8	8.6	21.9	34.2	34.4	23.8	

nb>limdos : nombre de mesures > limite de quantification

n.c. : non calculable (moins de 2 résultats)

De la même façon, la comparaison entre **Ham/Meuse**, situé dans un bassin versant où l'on ne connaît pas d'apport ponctuel similaire à ceux de la zone d'étude, et Sierck, montre qu'il y a une contamination significative du tronçon aval de la Moselle (tableau 10). En toute rigueur, certaines valeurs de percentile 90 ne devraient pas être estimées, en raison d'un trop petit nombre de mesures supérieures au seuil de quantification ; elles ne sont mentionnés qu'à titre indicatif.

Il y a donc un apport significatif de MES contaminés au niveau de Metz, qui est perceptible à l'aval au moins jusqu'au point frontière', et qui s'avère durable et permanent. Ni les indicateurs statistiques rassemblés dans ces tableaux, ni l'examen des données elles-mêmes (figure 3) ne permettent de conclure à une évolution à la baisse de la contamination des MES depuis 1993.

Tableau 11 - Comparaison des séries de résultats sur la Meuse et la Moselle

a) médianes

Médianes	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180
1993	0.5	2.8	1.6	5.9	2.8	4.5	2.2
	3.1	8.3	11.0	16.4	24.8	29.4	17.9
1994	2.8	2.1	3.9	3.0	8.8	9.4	4.7
	4.4	6.1	16.5	11.3	32.1	32.2	22.3
1995	2.7	4.5	5.8	8.1	7.7	6.7	4.1
	2.8	6.4	14.2	9.7	24.8	25.0	15.9
1996	3.0	2.8	2.8	3.8	3.5	2.9	1.8
	3.7	7	20.5	13.7	40.3	44	30.3
Percentiles90							
1993	nd	nd	nd	nd	10.9	11.3	7.6
	nd	nd	24.7	nd	41.3	nd	52.4
1994	nd	5.9	6.7	15.4	19.9	48.1	29.5
	6.3	9.1	26.6	17.8	46.1	50.5	36.0
1995	4.0	10.6	18.9	18.3	14.8	14.1	6.8
	5.2	8.0	20.5	12.9	53.6	43.8	26.8
1996	nd	nd	5.4	5.4	13.0	12.3	7.3
	5.7	9.26	27.64	26.4	52.0	54.6	40.8

nb>limdos : nombre de mesures > limite de quantification ; P90 = 90ème percentile ; valeurs en italique = nombre insuffisant de données (mention à titre indicatif) ; en **grisé** : Meuse à Ham/Meuse, en blanc : Moselle à Sierck

Apparemment, l'évolution des concentrations de PCB dans les MES au cours de l'année présente un caractère cyclique (figure 3), avec notamment un pic en juin, et des concentrations plus faibles en décembre, janvier et février.

⁵ Cela dit, il n'est pas certain que la totalité des PCBs mesurés à Sierck provient de la source identifiée à Metz

- dérivatisation par du bromure de pentafluorobenzyle, enfin
- analyse par chromatographie en phase gazeuse, détection en spectrométrie de masse

Le laboratoire chargé des analyses a proposé deux approches successives, reposant sur une procédure d'extraction similaire à celle proposée par Flanagan et **May**, avec détection par capture d'électrons (**CPG/ECD**) ou par spectrométrie de masse (**CPG/SM**). La **CPG/ECD** permet une bonne répétabilité (coefficient de variation de 6 à 9% selon l'acide chlorobenzoïque), mais la gamme dynamique de la réponse du détecteur apparaît trop restreinte. Des essais d'amélioration de la procédure **d'extraction/purification** se sont avérés infructueux, en raison de taux de recouvrement trop variables. En **CPG/SM**, on se heurte à un problème de coélution des composés, et à un seuil de détection trop élevé (de l'ordre de 500 $\mu\text{g}/\text{kg}$). Pour des sédiments dopes, le taux de recouvrement atteignait en revanche 95 %.

Compte tenu de ces éléments, les investigations n'ont pas été poursuivies plus avant ; dans la mesure où elle serait jugée nécessaire, l'évaluation de la biodégradation des PCB dans les sédiments contaminés de la Seille et la Moselle devrait être envisagée différemment, par exemple par des tests de biodégradation en laboratoire.

5.3. *Présence de congénères spécifiques*

Les congénères connus pour manifester une toxicité plus élevée sont caractérisés par une structure **stéréochimique** différente : en raison de l'absence d'atome de chlore en position ortho, ou de la présence d'un seul atome dans cette position, ils présentent une analogie structurale avec la **2,3,7,8** tétrachlorodibenzodioxine, et par conséquent une toxicité de même type, sinon de même intensité, que ce composé (**Safe S.** et **Phil D.**, 1990). Les congénères non ortho-substitués sont le PCB 77, le PCB 126 et le PCB 169 ; les congénères **mono-ortho**-substitués sont les PCB 105, 118, 156 et 157. Il paraissait donc utile de rechercher ces congénères dans les échantillons de sédiments collectés durant la campagne de prélèvement de 1995, avant d'entreprendre une évaluation plus poussée de la bioaccumulation.

Tous les congénères mentionnés ci-dessus, à l'exception du PCB 157, ont été recherchés dans l'ensemble des échantillons de sédiments collectés ; la méthode d'analyse était la même que celle mentionnée pour les congénères habituellement recherchés. Les résultats sont résumés dans le tableau 12 ci-dessous.

Tableau 12 - Concentrations de PCB coplanaires dans les sédiments étudiés

	Seille Metz amP	Seille Metz avP	Seille Metz SB	Moselle La Maxe	Moselle Argancy
PCB77	<1	<1	12.9	1.8	<1
PCB126	<1	<1	<1	<1	<1
PCB169	<1	<1	<1	<1	<1
PCB105	<1	1.6	7.3	2.3	<1
PCB118	3.7	4.9	18.9	9.3	6.2
PCB156	2.2	1.6	13.7	4.3	1.6

concentrations en µg/kg (matière sèche)

Dans l'ensemble, les concentrations de PCB coplanaires sont moins élevées que celles des autres PCB analysés ; ces résultats semblent plus ou moins similaires à ce qui est observé par ailleurs, notamment par **Järnberg & al.** (1993) qui ont procédé à de nombreuses analyses de PCB coplanaires dans des sédiments et des organismes vivants en Suède : ils mettent en évidence le PCB77 dans tous les échantillons de sédiments, mais le PCB126 dans 1/3 seulement des 15 échantillons, le PCB 169 une fois seulement, et le PCB 105 jamais. Toutefois, dans la zone qu'ils ont échantillonnée, les sources d'apport de PCB sont plus variées que dans le cas présent. Le comportement de ces congénères n'est en tout état de cause pas homogène, puisque par exemple le PCB126 est selon eux plus fréquemment mis en évidence chez les oiseaux que dans les sédiments.

Il n'est pas possible de mettre directement en relation la présence de ces composés et surtout leurs concentrations avec la source principale sinon unique de contamination, à savoir le pyralène utilisé dans la fabrication de transformateurs. En effet, la composition des mélanges techniques appelés "**pyralène**" n'est pas connue à ce niveau de précision ; on connaît en revanche une proportion globale de congénères tri-, tétra-, **penta-**, ou hexa-chlorés. D'autre part, les congénères ont des comportements (solubilité, adsorption sur les matrices solides, dégradation) qui varient justement entre autres en fonction du nombre d'atomes de chlore greffés sur le noyau biphenyle. Dans cet esprit, on peut tout de même noter que la présence de PCB77, qui contient 4 atomes de chlore, est un peu étonnante, puisque le pyralène le plus fréquemment employé en France comptait au plus 1% de tétra-chlore-biphényles. La présence des congénères 105, 126 et 169 est par contre logique.

L'estimation de la toxicité de ces composés repose sur un calcul théorique, basé sur la notion de "**Toxic Equivalency Factor**" (TEF). Cette approche de l'estimation de la toxicité d'échantillons environnementaux a été proposée pour tenter de contourner les problèmes posés par des mélanges complexes, dont les composantes n'ont pas toutes le même devenir ; de ce fait, il n'est pas possible de se contenter de déterminer la toxicité du mélange originel. Cependant, cette approche n'est possible que pour des composés induisant des effets similaires. Les **TEFs** ont fait l'objet de travaux surtout chez les mammifères, et leur utilisation chez des organismes aquatiques a été remise en cause (**Newsted et al.**, 1995) : si les effets sont de même nature chez les poissons et les mammifères, notamment sur la reproduction, les indicateurs testés sur la truite arc en ciel pour établir les **TEFs** donnent à penser que l'utilisation des **TEFs** proposés pour les mammifères conduit à une surestimation de la toxicité pour les poissons. D'autres auteurs ont utilisé des **TEFs** dans des études sur des embryons

d'oiseaux (Rattner & al., 1994), d'huitres (Sericano & al., 1994) ou de zooplancton (Lester & McIntosh, 1994) ; cette dernière étude est intéressante, puisqu'elle relie la contamination des poissons à celle des sédiments d'un lac par l'intermédiaire du crustacé *Mysis relicta*. Apparemment, cette approche est moins fréquemment utilisée pour les sédiments eux-mêmes, mais ne semble pas illicite, dans la mesure où il ne s'agit que d'une première estimation du danger causé par la contamination des sédiments vis à vis d'espèces vivant à son contact ou s'en nourrissant. Kannan & al. (1997) l'ont ainsi utilisée pour des sols et des sédiments provenant d'un site contaminé par l'Aroclor 1268.

Un TEF est déterminé pour chaque PCB coplanaire à partir de différents indicateurs de toxicité par comparaison avec la toxicité de la 2,3,7,8 TCDD, **considérée** comme égale à 1 ; les congénères non ortho-substitués sont dotés des TEF les plus élevés. La toxicité équivalente (TEQ) d'un échantillon - de sédiment, ou autre - est représentée par la somme des contributions de chaque congénère, obtenue en multipliant la concentration observée par le TEF correspondant. Les TEF utilisés, et les valeurs de TEQ calculées sur cette base pour les données 1995 sont rapportés au tableau 13.

$$TEQ = \sum ([PCBi] \times TEFi)$$

Tableau 13 - Valeur des TEFs pour les PCB co-planaires et TEQs des sédiments étudiés en 1995

PCB	TEF(*)	Metz amP	Metz avP	Metz SB	La Maxe	Argancy
77	0.01	n.c.	n.c.	0.129	0.018	n.c.
105	0.001	n.c.	0.0016	0.0073	0.0023	n.c.
118	0.001	0.0037	0.0049	0.0189	0.0093	0.0062
126	0.1	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
156	0.001	0.0022	0.0016	0.0137	0.0043	0.0016
169	0.05	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.	n.c.
Σ-TEQ		0.0059	0.0081	0.1689	0.0339	0.0078

(*) Safe (1990), cité par Lester (1994) ; n.c. : non calculable

Cette estimation est à prendre avec beaucoup de précautions : l'estimation des TEQ est plus appropriée pour des organismes vivants, et n'est pas couramment relatée pour des sédiments ; il s'agit dans ce cas plutôt d'une indication indirecte, utile pour estimer le danger encouru par des organismes vivant au contact des sédiments, mais dans ce cas il conviendrait même de développer des TEFs spécifiques (Ahlborg & al., 1994). D'autre part, il n'y a pas d'unanimité sur les valeurs de TEF affectées aux différents congénères, notamment le PCB77 pour lequel un TEF de 0.0005 a été proposé (cité par Hong et al., 1995).

Sous ces deux réserves, l'estimation des TEQ conduit aux mêmes conclusions que dans le cas de l'analyse des congénères "standards" (cf § 3.1) : c'est bien le point "Metz SB" qui présente le niveau le plus élevé, et de beaucoup. L'écart est cependant plus important ici, puisqu'il se traduit par un facteur 200 entre Metz avP et Metz SB (amont/aval d'un déversoir d'orage drainant le site de l'usine), contre à peine un facteur 2 pour la somme des 7 PCB standard (tableau 7) ; le point "La Maxe" apparaît également en bonne place dans ce tableau

(écart d'un facteur 5 avec Metz SB, contre un facteur 2 pour la somme des 7 PCB standards). Les évolutions respectives des différents congénères ne sont donc pas homogènes, comme cela a déjà été évoqué plusieurs fois : les composés coplanaires semblent plus mobiles, que les congénères homologues analysés en routine. De même, les analyses de PCB coplanaires dans divers organismes aquatiques font ressortir le congénère 126 comme celui qui apporte la contribution la plus importante à la somme des TEQ (Lester, 1994 ; Rattner 1994 ; Hong, 1996), alors qu'il est non **déTECTABLE** dans les sédiments étudiés.

Tableau 14 - TEQs des ddiments prélevés en 1996

PCB	TEF	Metz amP	Metz avP	Metz SB	LaMaxe
PCB 77	0.01	nc	nc	nc	nc
PCB 105	0.001	nc	nc	nc	nc
PCB 118	0.001	0.0013	0.0011	0.0095	0.0118
PCB 126	0.1	nc	nc	nc	nc
PCB 156	0.001	nc	nc	0.0054	0.0048
PCB 169	0.05	nc	nc	0.27	0.24
Σ-TEQ		0.0013	0.0011	-0.2849	a. 2566

En 1996, seuls les congénères 118, 156 et 169 contribuent à la toxicité calculée (tableau 14) ; ces deux derniers congénères ne sont mis en évidence qu'au point « pont Sainte Barbe » sur la Seille, et La Maxe sur la Moselle. Les valeurs de cet indicateur sont en augmentation, indiquant probablement des dépôts récents - donc des rejets toujours effectifs tant au niveau du collecteur d'eaux pluviales de la Seille, qu'à celui de l'**effluent** de la station d'épuration -.

Ceci tendrait à montrer qu'il y a une possibilité non négligeable d'effets toxiques analogues à ceux de la **2,3,7,8-tétrachloro-dibenzo-p-dioxine**, au moins à partir des sédiments de la Seille (point Metz SB et aval), et de la Moselle à l'aval du rejet de la station d'épuration. La confirmation de cette hypothèse passerait notamment par des analyses d'organismes vivants, notamment des poissons. Malheureusement, on ne dispose pas actuellement d'analyses de PCB coplanaires dans des organismes vivant au contact des sédiments, ni dans la chair des poissons. Seuls les congénères standards sont actuellement analysés dans la chair des poissons.

5.4. Bioaccumulation dans les poissons

Les résultats disponibles dans le secteur de Metz (en amont et *en* aval) sont résumés au tableau 15. Seules les données relatives aux anguilles sont présentées ; en effet, les autres poissons prélevés (gardon, perche, brochet principalement) ont un régime alimentaire qui les expose relativement peu aux sédiments. De ce fait, ils ne peuvent constituer de bons indicateurs de l'impact de la contamination des sédiments. Les anguilles analysées ayant été capturées essentiellement à l'aval de Metz, il ne sera pas possible d'opérer une comparaison

amont/aval comme dans le cas des MES. La comparaison n'est possible qu'avec des anguilles provenant d'un secteur a priori peu contaminé, en l'occurrence la Meuse à Chooz.

Tableau 15 - PCB dans les anguilles de la Moselle à l'aval de Metz

site	Année	Nb	Poids (g)	Taille (cm)	Matgr%	Σ -6PCBm (mg/kg)	Σ -6PCBg (mg/kg)
BERG	1991	3	189.5	480	15.05	3.36	22.34
KOENIGSMACKER	1991	3	169.2	450	16.79	4.95	29.45
BERG	1993	1	520	294	44.7	8.46	18.96
BERG	1993	1	540	301	54.3	3.06	5.62
BERG	1993	1	560	325	16.9	1.48	8.73
BERG	1994	1	380	550	22.8	2.52	11.01
BERG	1994	1	427	600	21.7	1.83	8.45
BERG	1994	1	437	600	31.8	3.02	9.51
BERG	1994	1	440	600	21.5	1.68	7.88
BERG	1994	1	558	670	26.5	2.11	7.95
BERG	1995	1	530	257	21.92	1.54	7.04
BERG	1995	1	570	310	29.69	2.25	7.58
BERG	1995	1	595	394	36.65	2.47	7.58
BERG	1995	1	610	439	23.19	1.75	7.56
BERG	1995	1	660	550	12.71	1.04	8.17
BERG	1996	1	480	230	21	2.84	13.52
KOENIGSMACKER	1996	1	630	530	7.4	1.44	18.83
nombre			17				
médiane			530	450	21.92	2.25	8.45
moyenne			477.92	445.88	24.98	2.69	11.78
écart-type			165.66	140.00	11.73	1.76	6.66

Les valeurs Σ -6PCBm et Σ -6PCBg correspondent respectivement à la somme des 6 congénères (28, 52, 101, 138, 153, 180) dans le muscle et dans la fraction lipidique ; le congénère 118 n'ayant été mesuré qu'à partir de 1995 n'est pas pris en compte

La contamination des anguilles capturées à Chooz se situe à une valeur médiane de 0.85 mg/kg (poids frais), soit un niveau inférieur à celui constaté dans la Moselle (2.25 mg/kg).

Les anguilles capturées dans la partie aval de la Moselle sont donc significativement plus contaminées que celles de la Meuse. En revanche, comme on peut le constater figure 5, les concentrations ont baissé entre 1991 et 1994-96, puisque la moyenne des concentrations de PCB (somme de 6 congénères, par rapport au poids frais) passe de 4.15 mg/kg en 1991 à 2.23 mg/kg en 1994 ; toutefois, cette comparaison n'est pas totalement satisfaisante, puisqu'en 1991 on a analysé 2 lots composites de 3 anguilles, et des poissons individuels les années suivantes.

Les résultats exprimés par rapport au muscle pour l'année 1996 (figure 5) semblent indiquer une tendance à la hausse, non encore significative. Les analyses ne portent que sur 3 anguilles chaque année, et les intervalles mini-maxi (qui représentent des poissons individuels, et non un intervalle de confiance) de 1995 et 1996 se chevauchent. On peut reprocher à cette représentation des données de faire abstraction de la variabilité des teneurs

en lipides ; pour une même « charge » en PCB, une anguille ayant une forte proportion de lipides montrera une moindre concentration de PCB dans la graisse, et par conséquent une moindre concentration dans le muscle. On peut pallier cet inconvénient par une représentation des concentrations standardisées par rapport à la teneur en lipides (figure 6).

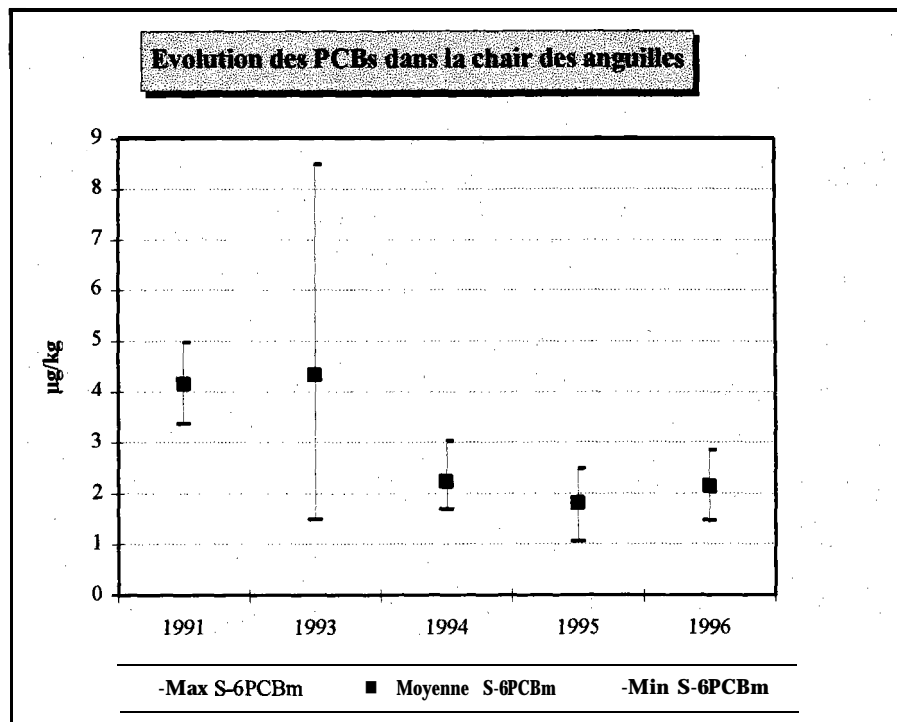


Figure 5-

Comme on peut le constater, l'année 1996 est ici caractérisée par une augmentation assez nette des concentrations. Ce type de correction n'est cependant pas complètement satisfaisant : Hebert et al. (1995) notamment lui objectent qu'il est basé sur l'hypothèse que la proportion de lipides dans les poissons et les concentrations de PCB sont **corrélées** linéairement, alors qu'en réalité elles varient de manière indépendante l'une de l'autre. Pour cette raison, il convient de rester prudent sur l'évolution des concentrations de PCB ; la tendance semble être à l'augmentation, mais demande à être confirmée.

Une estimation plus précise de la bioaccumulation des PCB apportés à la Moselle au niveau de Metz nécessiterait une approche plus ciblée que les captures réalisées dans le cadre actuel ; la provenance des poissons captures n'est jamais connue avec précision, ni leur "histoire" ; la mobilité des anguilles rend **difficile** l'évaluation de l'exposition à laquelle elles ont été soumises. **Si** cette estimation plus précise du transfert par bioaccumulation des PCB apportés à la Moselle au niveau de Metz s'avérait nécessaire, il conviendrait d'utiliser des poissons encagés, dont, les conditions d'exposition seraient par conséquent mieux contrôlées.

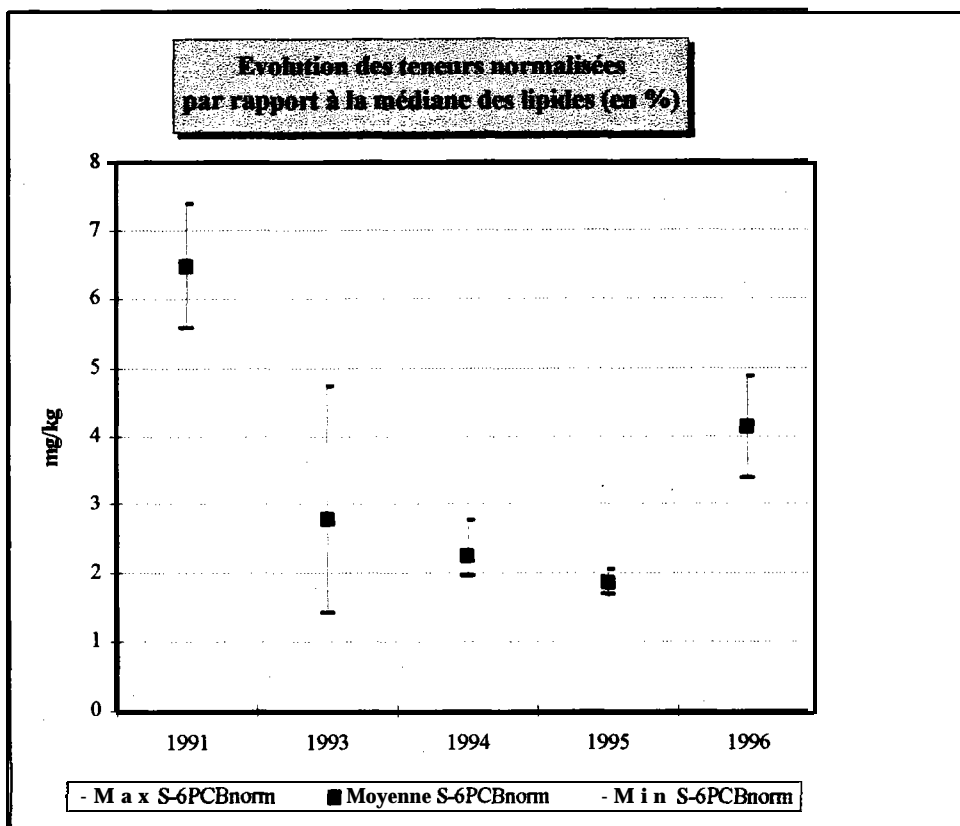


Figure 6 -

A coté de cette première interprétation, qui considère les poissons comme un indicateur au même titre que précédemment les matières en suspension et les sédiments, il convient aussi de se référer aux aspects sanitaires (comestibilité) : le niveau maximum admis en France de **2.0 mg/kg** pour la somme des PCB (arrêté du **16/02/1988**) est ici dépassé sur toute la période d'observation, sauf en 1995.

En conclusion de cette partie, on peut retenir :

- L'apport de **PCBs** dans les eaux superficielles du secteur de Metz, étudié de prime abord en termes de contamination des sédiments, se traduit par un transfert vers l'aval de matières en suspension (MES) contaminées, et par une bioaccumulation dans les poissons, ainsi que le montre le suivi annuel des teneurs en PCB dans les anguilles.
- En termes de tendance, les analyses dans les poissons montrent une baisse des concentrations entre 1991 et la **période** 1994-96, tandis que le suivi des MES ne révèle aucune baisse entre 1993 et 1996. Les concentrations dans les MES semblent même en hausse sur la fin de la période, traduisant donc des apports **plus** importants, ou un transport accru par érosion des sédiments ; il semble aussi que les concentrations soient en augmentation dans les anguilles, mais il paraît nécessaire de confirmer ce point.
- Sauf en 1995, les anguilles **étaient** contaminées à un niveau supérieur au seuil de comestibilité de **2.0 mg/kg**.

- Aucune biodégradation n'a pu être mise en évidence dans les sédiments contaminés, ni de la Seille, ni de la Moselle. Ce constat tient d'abord à des problèmes méthodologiques.
- Par contre, la présence de congénères spécifiques (**coplanaires**) dans les sédiments a été confirmée, et leurs concentrations mesurées. L'estimation de la « toxicité équivalente » (TEQ) qui a été tentée ensuite, confirme le constat fait par ailleurs à propos des anguilles, et devrait inciter à rechercher ces congénères spécifiques dans d'autres compartiments biotiques.

6. Conclusion

Les mesures réalisées sur les sédiments de la Seille et la Moselle dans le secteur de Metz en 1995, ainsi que la prise en compte des autres données disponibles, notamment celles du RNB, ont permis de montrer :

- une contamination plutôt en augmentation pour les sédiments de la Seille à l'aval d'un point de rejet des eaux pluviales, et stables dans les sédiments à l'aval du rejet de la station d'épuration du SIVOM de Metz ; cependant, ces mesures ne permettent pas de conclure s'il y a encore des apports au niveau du rejet du SIVOM, dans la mesure où les sédiments de 1996 sont assez anciens ;
- on n'observe de toute façon pas de changement de niveau de qualité, les concentrations de PCB restant dans tous les cas supérieures au seuil probable d'effets chroniques ;
- cette contamination des sédiments induit un transport accru de PCB par l'intermédiaire des MES ; l'ordre de grandeur des concentrations des MES à l'aval de Metz est d'environ le double des concentrations constatées dans les points du réseau de surveillance du bassin Rhin-Meuse considérés comme marqués par une contamination diffuse ;
- certains congénères de PCB plus toxiques ont été mis en évidence dans les sédiments ; il conviendrait de les mesurer également dans les poissons ou d'autres organismes vivant au contact des sédiments ;
- les données relatives à la contamination de la chair des poissons de la Moselle à l'aval de Metz montrent bien un impact significatif des PCB, comparativement à une rivière comme la Meuse, mais la zone d'apport ne peut être cernée de manière précise sur cette seule base, ce qui tient au moins en partie à la manière dont cette surveillance est réalisée ; il conviendrait donc de mettre en oeuvre une approche plus ciblée en termes de choix des organismes et de modalités d'exposition, indépendamment de la surveillance générale de la chair des poissons.
- D'autre part, les concentrations dans la chair des anguilles de la Moselle ont baissé entre 1991 et la période actuelle, mais il n'est pas exclu qu'elles soient à nouveau en hausse.
- Sauf en 1995, les anguilles capturées sont à considérer comme non comestibles.

Ces différents constats incitent donc à maintenir une surveillance attentive du milieu sur la Seille et la Moselle, qui pourrait porter sur les sédiments, les poissons et des mollusques ; il conviendrait de rechercher à la fois les congénères standards et les congénères coplanaires dans ces différents compartiments. D'autre part, dans la mesure où une source d'apport non négligeable est liée au rejet d'eau pluviale desservant le site contaminé, il conviendrait de tenir compte des polychlorobiphényles dans les campagnes de mesure qui devront être mises en oeuvre pour quantifier la pollution de temps de pluie.

D'un point de vue méthodologique, on peut également souligner l'intérêt des mesures de traceurs radioactifs, qui ont permis de situer l'ancienneté des dépôts de sédiments. Cet aspect paraît essentiel pour les cas où l'on veut pouvoir apprécier des tendances.

7. Bibliographie

- Abramowicz D.A., Brennan M.J., van Dort H. M., Gallagher E.L. (1993) **Factors influencing** the rate of polychlorinated biphenyl dechlorination in Hudson River sediments, *Environ. Sci Technol.* **27**, 1125-1131
- Agence de l'Eau Rhin-Meuse (1994) - PCB dans les sédiments **Moselle/Seille**
- Ahlborg U.G., Becking G.C., Bimbaum L.S., Brouwer A., Derks H. J., **Feeley M.**, Golor G., Hanberg A., Larsen J.C., Liem A.K.D., **Safe S.**, Schlatter C., Waem F., Younes M., **Yrjänheikki E.** (1994) Toxic equivalency factors for dioxin-like **PCBs** Report on a WHOECEH and **IPCS** consultation, *Chemosphere*, **28**, 10491067
- Flanagan W.P., May R.J.** (1993) Metabolite **detection as evidence** for naturally occurring aerobic PCB biodegradation in Hudson River sediments, *Environ. Sci Technol.* **27**, 2207-2212
- Hebert C.E., Keenleyside K.A. (1995) To normalize or not to normalize ? Fat is the question, *Environ. Toxicol. & Chem.*, **14**, S01-807
- Hong C-S, Calambokidis J., Bush B., Steiger G.H., Shaw S. (1996) Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in harbor pups from the **inland** waters of Washington State, *Environ. Sci Technol.* **30**, 837-844
- Järnberg U., Asplund L., de Wit C., Grafstrom A-K., Haglund P., Jansson B., Lexén K., Strandell M., Olsson M., Jonsson B.** (1993) Polychlorinated biphenyls and polychlorinated naphthalenes in Swedish sediment and **biota** : levels, patterns and time trends, *Environ. Sci Technol.* **27**, 1364-1374
- Kannan K., Maruya K.A., Tanabe S. (1997) Distribution and characterization of polychlorinated biphenyl congeners in **soil** and sediments from a **Superfund** site contaminated **with** Aroclor 1268, *Environ. Sci Technol.* **31**, 1483-1488
- Lester DC., **McIntosh A.** (1994) Accumulation of polychlorinated biphenyl congeners from Lake Champlain sediments by *Mysis relicta*, *Environ. Toxicol. & Chemistry*, **13**, 1825-1841
- Newsted J.L., Giesy J.P., Ankley G.T., **Tillitt D.E.**, Crawford R.A., Gooch J.W., Jones P.D., **Denison M. S.** (1995) Development of toxic equivalency factors for PCB congeners and the assessment of TCDD and PCB mixtures in rainbow trout, *Environ. Toxicol. & Chemistry*, **14**, 861-871
- Pagano J.J., Scudato R.J., Roberts R.N. & Bemis J.C. (1995) Reductive dechlorination of PCB-contaminated sediments in an anaerobic bioreactor system, *Environ. Sci Technol.* **29**, 2584-2589

- Rattner B.A., **Hattfield** J. S., Melancon M. J., Custer T.W., Tillitt D.E. (1994) Relation among cytochrome **P450**, AH-active PCB congeners and dioxin equivalents in pipping **black-crowned** night-herons embryos, *Environ. Toxicol. & Chemistry*, **13**, 1805-1812
- Rhee G-Y., Sokol R.C., Bethoney C.M., Bush B. (1993) Dechlorination of polychlorinated biphenyls by Hudson River sediment organisms : specificity to the chlorination pattern of congeners, *Environ. Sci Technol.* **27**, 1190-1192
- Safe** S., Phil D. (1990) Polychlorinated biphenyls (**PCBs**), dibenzo-p-dioxins (**PCDDs**), dibenzofurans (**PCDFs**), and related compounds : environmental and mechanistic **considerations** which support the development of Toxic **Equivalency** Factors (**TEFs**), *Critical Reviews in Toxicology*, vol. 21, issue 1
- Sericano J.L., **Safe** S.H., Wad T.L., Brooks J.M. (1994) Toxicological significance of non-, **mono- and** di-ortho-substituted polychlorinated biphenyls in oysters from Galveston and Tampa Bays, *Environ. Toxicol. & Chemistry*, **13**, 1797-1803

8. Annexes

8.1. Résultats des analyses de sédiments

8.1.1. 1995

PCB - congénères standard

PCB	28	52	101	118	138	153	180
	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Metz-amP	1.3	6.8	6.9	3.7	15.1	15.1	11.7
Metz-avP	1.8	3.4	6.7	4.9	11.7	10.9	7.5
Metz-SB	1.8	5.2	33.9	18.9	97	100	79.4
La Maxe	3.1	6.3	13.1	9.3	29.8	28.8	20.1
Argancy	2	4.7	6.5	6.2	12.2	13.4	9.9

PCB - congénères coplanaires

	77	105	126	156	169
	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Metz-amP	<1	<1	<1	2.2	<1
Metz-avP	<1	1.6	<1	1.6	<1
Metz-SB	12.9	7.3	<1	13.7	<1
La Maxe	1.8	2.3	<1	4.3	<1
Argancy	<1	<1	<1	1.6	<1

Autres paramètres

	COP	Granulométrie					
		< 2µ	< 20µ	< 40µ	< 63µ	< 125µ	> 125µ
	%	%	%	%	%	%	%
Metz-amP	1.6	5.7	35.3	8.9	2.7	2.2	45.2
Metz-avP	2.5	3.8	40.9	14	4.2	5.3	31.8
Metz-SB	3	4.6	36	10.4	3.2	2.9	42.9
La Maxe	1.6	5.6	36.8	10.6	5.3	6.2	35.5
Argancy	1.8	6.2	40	10.5	4.6	6.6	32.1

8.1.2. 1996

PCB - congénères standard (COT, taux de matières sèches)

Site	COP	Siccité	PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 118	PCB138	PCB153	PCB 180
	(% de MS)	(%)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Metz-amP	0.8	50.4	<1	<1	2.7	1.3	4.5	4.4	3.5
Metz-avP	0.8	39.7	<1	<1	1.4	1.1	2.6	2.2	1.8
Metz SB	1	40.2	<1	5	17.8	9.5	39	38.4	33.2
LaMaxe	1.1	50.7	<1	12.9	24	11.8	34.3	37.6	31.8

PCB - congénères coplanaires

Site	PCB 77	PCB 81	PCB 105	PCB 126	PCB 156	PCB 169
	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)	(µg/kg)
Metz-amp	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Metz-avP	<1	<1	<1	<1	<1	<1
Metz SB	<1	<1	<1	<1	5.4	<1
LaMaxe	<1	<1	<1	<1	4.8	<1

Granulométrie

Sites	classe <2µm (%)	classe 2 - 20µm (%)	classe 20 - 40µm (%)	classe 40 - 63µm (%)	classe 63 - 125µm (%)	classe 125 - 200µm (%)	classe 200 - 300µm (%)	classe >630µm (%)
Metz-amp	1.6	8.8	4.3	2.2	3.9	1.8	24.9	52.5
Metz-avP	1.5	9.4	9.8	6.2	7.1	2.4	42.3	21.3
Metz SB	1	4.9	4.7	3.2	6.5	3.5	38.5	37.7
LaMaxe	2.4	14	10	7.2	14.4	5	27.7	19.3

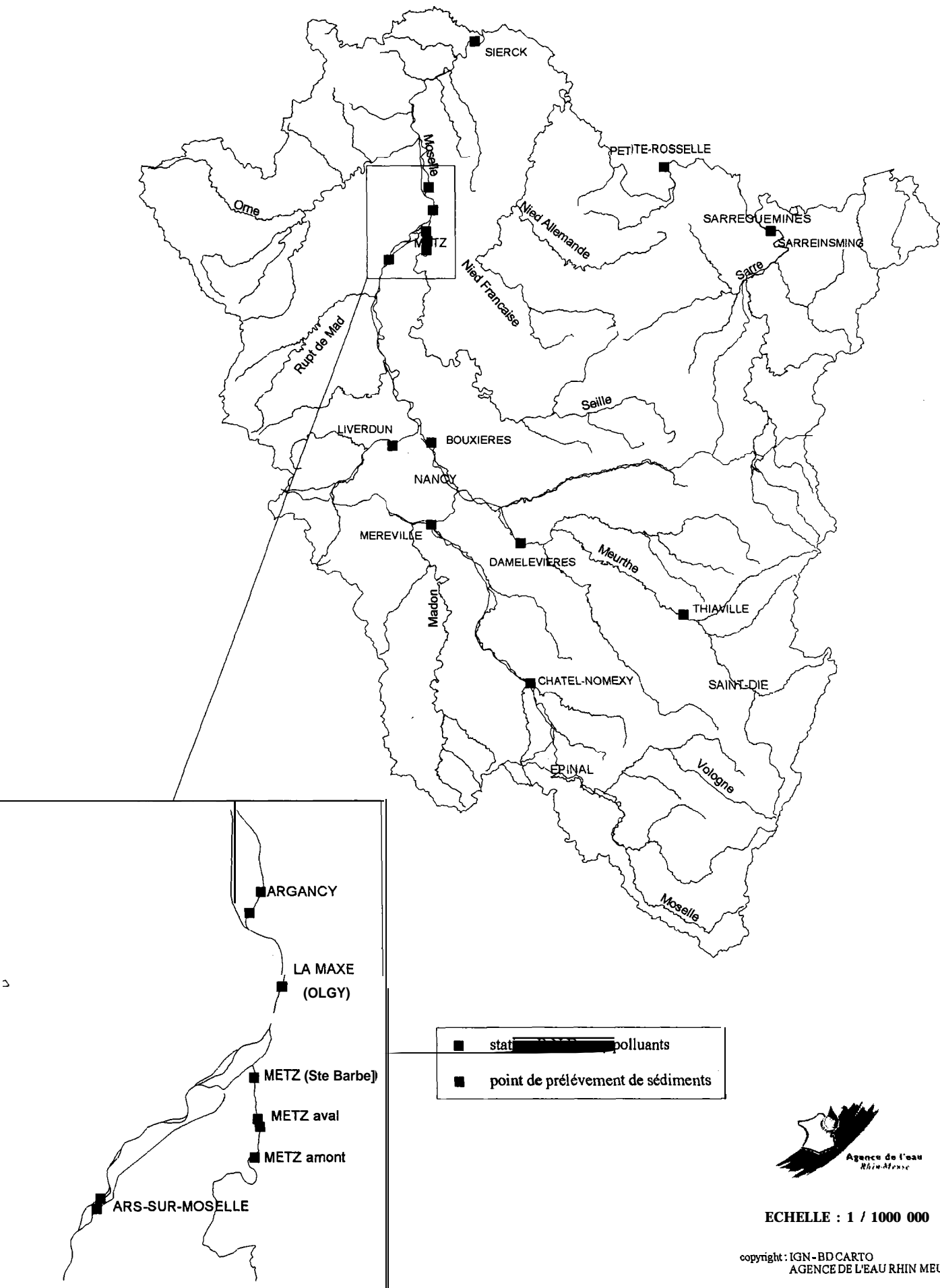
8.2. Distribution des concentrations de PCB relevées dans les sédiments (RNB) entre 1992 et 1994

(µg/kg)	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB 153	PCB180
1 ^{er} quartile	nc	nc	0.385	nc	2.075	1.2475	0.975
médiane	nc	nc	2.46	nc	4.6	4.4	2.55
3 ^e quartile	nc	2.905	5.3175	1.6075	8.4425	9.7975	5.95

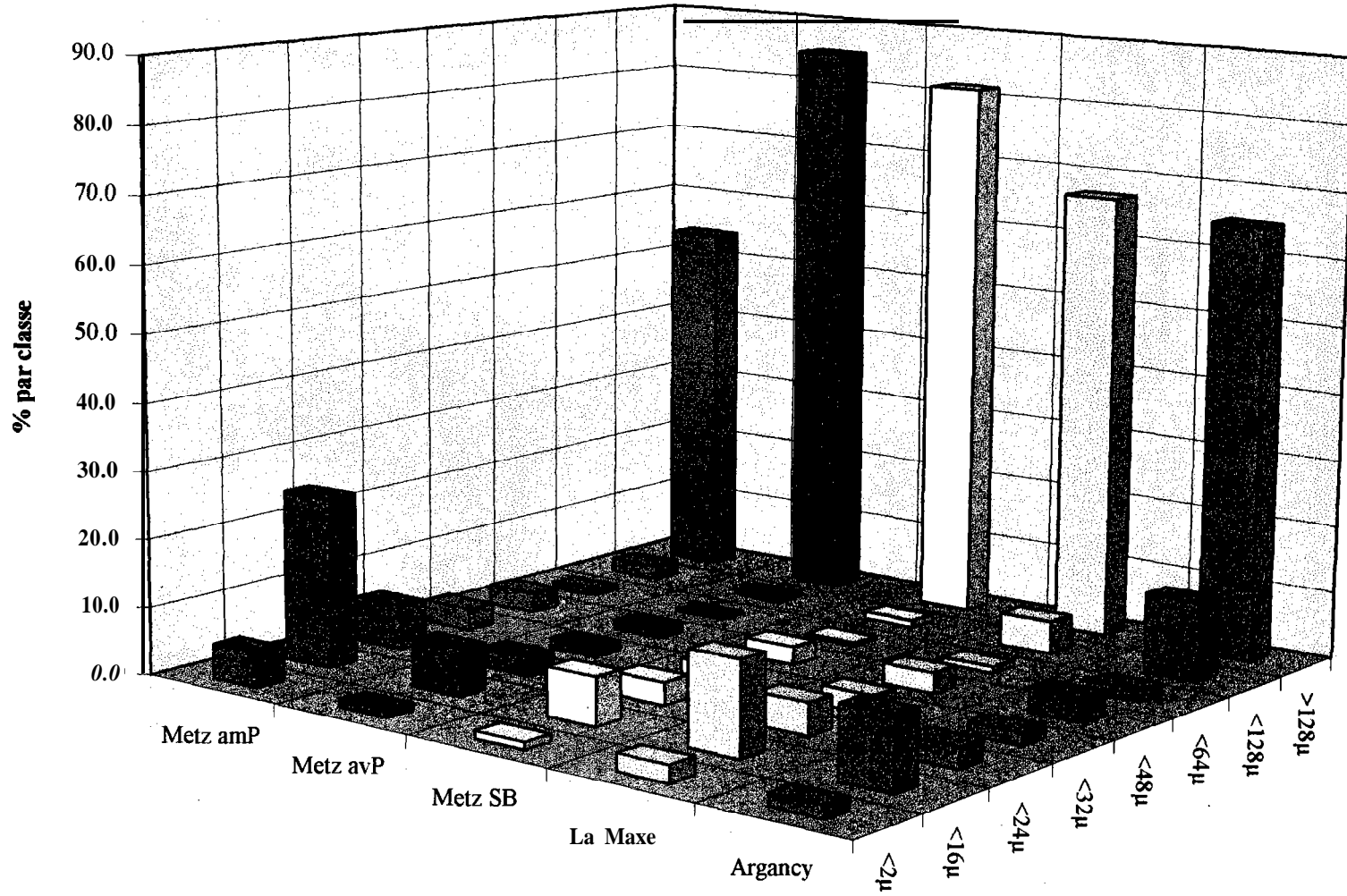
nc = non calculable

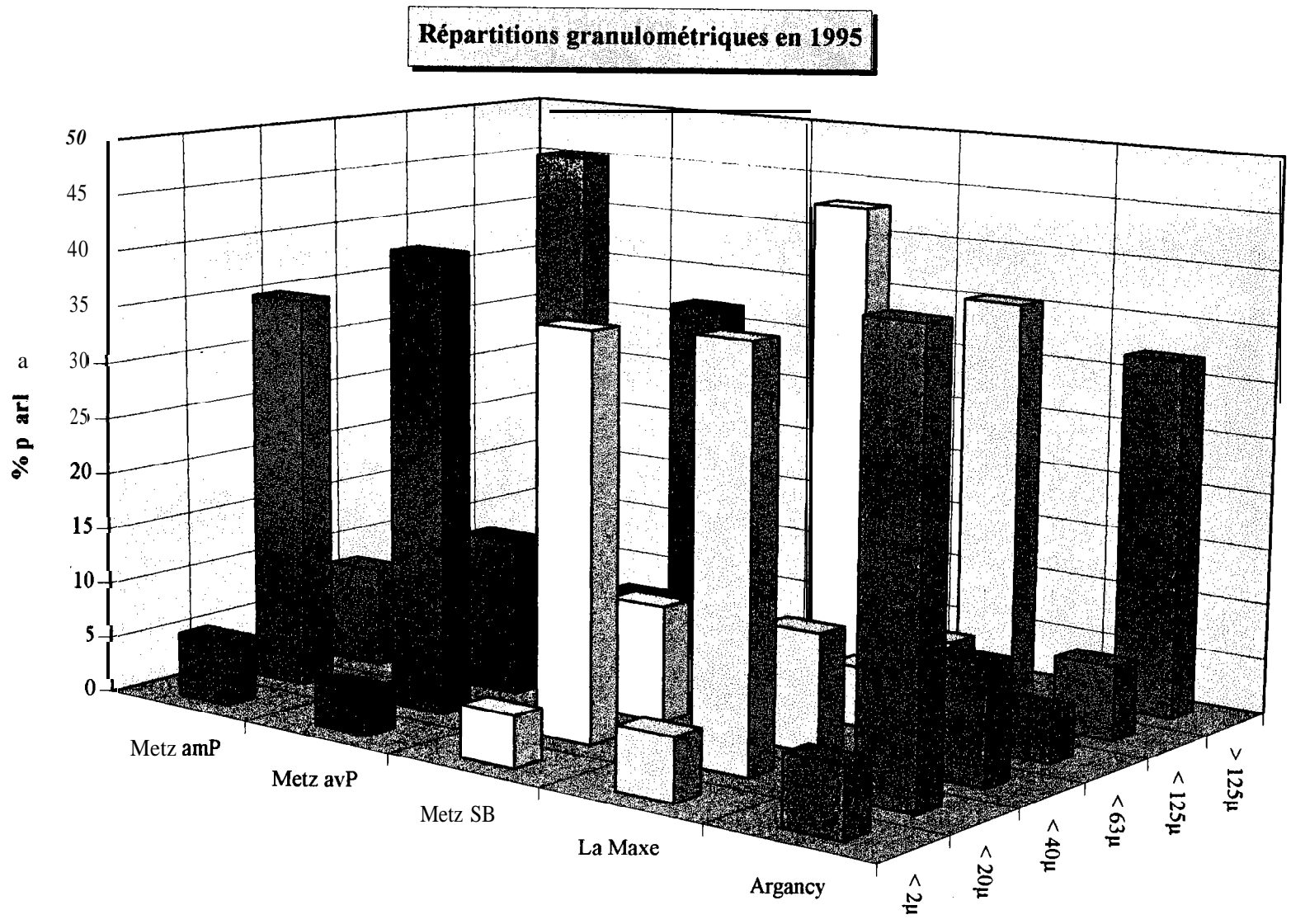
CARTOGRAPHIE DES POINTS DE PRELEVEMENTS

(ETUDE DE LA CONTAMINATION DES SEDIMENTS DE LA MOSELLE PAR LES PCB)



Répartitions granulométriques en 1993





Répartitions granulométriques en 1996

