

Surveillance de la contamination des sédiments par les polychlorobiphényles dans le secteur de Metz

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 quatre parties :

1. analyse des 7 congénères standard de PCB et comparaison des résultats 1993-95 ;
2. estimation du transport ;
3. recherche de composés témoins de la biodégradation des PCB ;
4. analyse de congénères spécifiques de PCB, considérés comme plus toxiques ;
5. évaluation de la bioaccumulation dans les poissons.

Les parties 1, 3 et 4 faisaient appel à des analyses, confiées à l'IRH (Vandoeuvre les Nancy), les parties 2 et 5 à l'exploitation des données issues du Réseau National de Bassin (RNB) et des analyses de poisson commanditées par l'Agence de l'Eau depuis 1991. Cette deuxième étude a ainsi permis de montrer :

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 *en diminution* dans les sédiments à l'aval du rejet de la station d'épuration du SIVOM de Metz ;
- cependant, cette double évolution ne se traduit pas par un changement de niveau de qualité, les concentrations de PCB restant dans tous les cas au-dessus du 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 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 ne permettent pas actuellement de conclure à un impact significatif des PCB apportés au niveau de Metz, mais cela 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.

Le rapport rédigé à la suite de cette étude n'a pas été publié, en raison d'un délai de relecture et de correction trop important ; en revanche, de nouvelles analyses ont été réalisées en 1996 sur les sédiments des mêmes points de prélèvement qu'en 1995. Ces analyses portent d'une part sur les congénères standard de PCB, d'autre part sur les congénères coplanaires. Par ailleurs, un essai d'estimation de l'ancienneté des dépôts a été réalisé à l'aide de traceurs radioactifs (^{210}Pb et ^7Be). Les résultats ne sont pas encore complètement interprétés, et il paraît en outre souhaitable de consolider l'interprétation en prenant en compte les données RNB 1996, qui ne sont pas encore disponibles.

Toutefois, un premier examen des concentrations des congénères standard montre que les concentrations dans les sédiments prélevés à l'aval du rejet du SIVOM évoluent peu entre 1995 et 1996, tandis qu'elles diminuent dans les sédiments de la Seille à l'aval du rejet d'eau pluviale. Le dépôt semble récent pour les sédiments de la Seille, plus ancien dans le cas des sédiments de la Moselle. Sachant que les prélèvements de 1995 avaient été réalisés après les crues hivernales, et qu'il avait été difficile de trouver des sédiments en quantité suffisante, on peut penser que les résultats de 1996 représentent mieux la contamination moyenne d'une année (sous réserve des conditions hydrologiques).

Un rapport complet, rassemblant les données 1995 et 1996, sera rédigé dès que possible (premier trimestre 1997).

Surveillance de la contamination des sédiments par les polychlorobiphényles dans le secteur de Metz

Sommaire

- 1- Introduction
- 2- Matériel & méthodes
- 3- Résultats & interprétation
 - 3.1 Evolution de la qualité entre 1993 et 1995
 - 3.2 Devenir et toxicité spécifique des PCB
 - 3.2.1 Estimation du transport à partir du RNB
 - 3.2.2 Biodégradation
 - 3.2.3 Présence de congénères spécifiques
 - 3.2.4 Bioaccumulation
- 4- Conclusion

1- 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 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.

2- Matériel & Méthodes

2.1- Prélèvements

Les points de prélèvement choisis pour cette campagne 1995 sont reportés figure 1 ; 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 deux campagnes, 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	Date
Seille	Metz, amont pluvial	Metz amP	pelle	15/05/1995
Seille	Metz, aval pluvial	Metz avP	pelle	15/05/1995
Seille	Metz, pont Ste Barbe	Metz SB	pelle	15/05/1995
Moselle	Olgy (aval La Maxe)	La Maxe	grappin	16/05/1995
Moselle	aval Argancy	Argancy	grappin	16/05/1995

2.2 Paramètres analysés

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**

Paramètres explicatifs :

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

2.3- 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.

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 CH₂Cl₂, cartouche Florisil + tournure de Cu) - estimation du taux de recouvrement (échantillons certifiés) - analyse CG-ECD ; colonne CP-Sil CB de 50 m
Carbone organique	<ul style="list-style-type: none"> - spectrométrie infra-rouge après acidification puis combustion - oxydation persulfate / uv
Répartition granulométrique	<ul style="list-style-type: none"> - diffraction laser après tamisage à 630 puis 200 µm

3- Résultats & interprétation

3.1- Evolution de la qualité entre 1993 et 1995

Les résultats détaillés figurent en annexe 1. La question se pose, comme en 1993, 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, en tout cas pour les fractions fines, entre les différents points de prélèvement, comme on peut le constater figure 2. La comparaison entre 1993 n'est par contre pas directement possible, en raison de l'utilisation de classes granulométriques différentes ; les profils paraissent relativement dissemblables (figure 3), 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 3).

Tableau 3 - Présentation synthétique des répartitions granulométriques en 1993 et 1995

fractions en %	Seille		Seille		Seille		Moselle		Moselle	
	Metz amP		Metz avP		Metz SB		La Maxe		Argancy	
	1995	1993	1995	1993	1995	1993	1995	1993	1995	1993
< 125 (128) µm	54.8	45.9	68.2	14.7	57.1	18.5	64.5	33	67.9	34.9
> 125 (128) µm	45.2	54.1	31.8	85.3	42.9	81.5	35.5	67	32.1	65.1

Les valeurs médianes pour la fraction < 125 (128) µm sont respectivement de 33 en 1993 et de 65 % en 1995 ; 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 est donc la suivante :

$$concstd = \frac{concbrute \times Fgran95}{Fgran93}$$

avec :

concstd = concentration standardisée

concbrute = concentration mesurée

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

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

Les valeurs de carbone organique ne semblent pas très différentes entre les deux campagnes : 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.

Si l'on s'en tient aux paramètres communs aux deux campagnes, on observe (tableau 4) :

- 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 ;
- 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 ;
- au point "pont Sainte Barbe", on enregistre 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 4) ;
- 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 5) ; la distribution des congénères conserve un aspect bimodal ;
- la contamination des sédiments est beaucoup 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.

Tableau 4 - Comparaison des concentrations relevées au cours des campagnes 1993 et 1995

	Seille		Seille		Seille		Moselle		Moselle	
	Metz amP		Metz avP		Metz SB		La Maxe		Argancy	
	1995	1993	1995	1993	1995	1993	1995	1993	1995	1993
PCB28	1.3	<1	1.8	136.9	1.8	6.8	3.1	9.0	2	2.7
PCB52	6.8	2.9	3.4	62.2	5.2	8.0	6.3	20.9	4.7	11.5
PCB101	6.9	2.7	6.7	18.1	33.9	29.9	13.1	39.7	6.5	26.3
PCB118	3.7	3.7	4.9	28.8	18.9	66.7	9.3	28.0	6.2	23.3
PCB138	15.1	5.3	11.7	22.7	97	73.5	29.8	64.7	12.2	63.0
PCB153	15.1	4.7	10.9	26.9	100	67.3	28.8	79.2	13.4	68.9
PCB180	11.7	2.7	7.5	11.1	79.4	53.4	20.1	49.8	9.9	47.9

concentrations en µg/kg (mat. sèche) ; les valeurs 1993 sont standardisées

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 PCB. Les valeurs des "seuils d'altération" pour ces paramètres dans les sédiments sont rapportés au tableau 4 ; ils s'appliquent en principe à un sédiment caractérisé par un taux de carbone organique de 2.5 %

; toutefois, compte tenu du faible écart entre cette valeur caractéristique et les teneurs en carbone organique constatées ici, on ne corrigera pas les concentrations de PCB avant de les confronter aux valeurs des seuils.

Tableau 5 - Seuils d'altération pour les PCB dans les sédiments et les MES

seuils (en µg/kg)	1	2	3	4
ΣPCB / sédiments	2	22	(4 400)	(5 500)
ΣPCB / MES	4	44	(8 800)	

a) les valeurs entre parenthèses sont provisoires, en raison de données insuffisantes

b) les données 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

Rétrospectivement, on peut donc confirmer le constat posé à la suite des prélèvements de 1993, puisque les mesures se situaient entre le seuil 2 au-dessus duquel sont susceptibles d'apparaître des effets chroniques, et le seuil 3, au-dessus duquel sont susceptibles d'apparaître des effets toxiques aigus. L'augmentation des concentrations enregistrée sur la Seille au pont Ste Barbe, quoique manifeste, ne se traduit pas par un changement de qualité ; inversement, la diminution des concentrations constatée à La Maxe et surtout à Argancy n'est pas non plus suffisante pour entraîner une nette amélioration de la qualité (tableau 6).

Tableau 6 - Classement des sédiments par rapport aux seuils d'altération

	Seille		Seille		Seille		Moselle		Moselle	
	Metz amP		Metz avP		Metz SB		La Maxe		Argancy	
	1995	1993	1995	1993	1995	1993	1995	1993	1995	1993
Σ 7 PCB	62.2	20.8	49.4	67.5	339.2	101.2	112.1	151.6	56.7	127.2
Niveau	2	1	2	2	2	2	2	2	2	2

L'évolution des concentrations au point le plus amont du secteur d'étude sur la Seille (Metz amP) paraît en revanche surprenante ; 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 (annexe 2), le point Metz amP se situe en 1995 au-dessus du troisième quartile (75 % des concentrations mesurées sont inférieures au troisième quartile). Ce constat n'a pas reçu d'explication satisfaisante actuellement.

En revanche, la baisse sensible des concentrations enregistrée dans les sédiments à l'aval de la station d'épuration de La Maxe paraît encourageante : les apports se sont nettement réduits, même s'il semble qu'ils ne sont pas tout à fait négligeables. Il conviendrait surtout dans l'immédiat de mettre en place un suivi plus serré sur le rejet de la station.

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 concentration 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, donc 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.

Il n'est cependant pas possible, sur la base de ces informations, d'identifier précisément le cheminement des PCB du site de l'ancienne usine jusqu'à la Seille. En raison du confinement mis en place en 1994 autour de la partie la plus contaminée du site, plusieurs hypothèses peuvent être évoquées, invérifiables à l'heure actuelle : lessivage de petites quantités par la nappe par le fond du confinement puis drainage par le réseau d'assainissement ; lessivage de sols autour du confinement¹ ; 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, avec une évolution à la hausse en 1995 ; cette évolution n'entraîne cependant pas de changement de qualité qui reste intermédiaire entre le seuil d'effets chroniques et le seuil d'effets aigus ;
- une évolution favorable des concentrations à l'aval du rejet de la station d'épuration du SIVOM de Metz, insuffisante toutefois pour passer en-dessous du seuil d'effets chroniques.

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.

¹ Le dispositif de confinement comprend des parois latérales et une étanchéification en surface ; il a été mis en place à l'intérieur des limites de propriétés de l'ancienne usine de fabrication de transformateurs au pyralène. Il y a donc des sols contaminés à l'extérieur du dispositif.

3.2- 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.

3.2.1- Estimation du transport à partir des données du RNB

Pour pouvoir estimer l'impact des apports de PCB au niveau de Metz en termes de transport, 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) compte 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 sont par ailleurs situés à l'amont de Metz, le plus proche étant à Liverdun. 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 7.

Tableau 7 - Eléments comparatifs pour l'estimation du transport de PCB par les MES à l'aval de Metz

Rivière	Point de prélèvement	Années	Nombre annuel de prélèvements	Indicateurs
Moselle	Liverdun	1992	4	médiane
		1993 - 94	2	médiane
Moselle	Bousse	1992	4	médiane
		1993 - 94	2	médiane
Moselle	Sierck	1992	4	médiane
		1993 - 94	13	médiane et percentile 90
Meuse	Ham/Meuse	1992	4	médiane
		1993 - 94	13	médiane et percentile 90

La détermination du percentile 90 n'est pas envisageable au-dessous de 12 résultats.

En dépit du petit nombre de données disponibles, il apparaît clairement que la qualité des MES est plus mauvaise à Bousse qu'à Liverdun, malgré une certaine variabilité des concentrations mesurées à Liverdun (tableau 8). 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 8 - Comparaison des données amont / aval de la zone d'étude

Site	Année	PCB	28	52	101	118	138	153	180
Liverdun	1992	nb>limdos	1	3	3	2	5	5	5
		médiane	<i>n.c.</i>	<i>2.1</i>	<i>3</i>	<i>2.1</i>	<i>5.7</i>	<i>5.6</i>	<i>3.1</i>
	1993 - 94	nb>limdos	2	3	3	2	3	4	4
		médiane	<i>0.85</i>	<i>1.7</i>	<i>5.6</i>	<i>2.6</i>	<i>15.1</i>	<i>7.8</i>	<i>4.7</i>
Bousse	1992	nb>limdos	1	4	4	0	3	3	4
		médiane	<i>n.c.</i>	<i>5.4</i>	<i>16.1</i>	<i>n.c.</i>	<i>29.1</i>	<i>36</i>	<i>22</i>
	1993 - 94	nb>limdos	3	4	4	4	4	4	4
		médiane	<i>8.7</i>	<i>6.3</i>	<i>12.4</i>	<i>19.7</i>	<i>30.8</i>	<i>34.3</i>	<i>20.8</i>

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 9). En toute rigueur, certains indicateurs ne devraient pas être estimés, en raison d'un trop petit nombre de mesures supérieures au seuil de quantification ; ils ne sont mentionnés qu'à titre indicatif.

Tableau 9 - Comparaison des séries de résultats sur la Meuse et la Moselle

Site	Année	PCB	28	52	101	118	138	153	180
Ham/Meuse	1993	nb>limdos	3	4	7	5	9	9	10
	1994	nb>limdos	8	11	11	12	12	12	12
Sierck	1993	nb>limdos	4	6	9	3	10	8	10
	1994	nb>limdos	10	10	10	10	10	10	10
Ham/Meuse	1993	médiane	<i>0.5</i>	<i>2.7</i>	<i>1.6</i>	<i>5.9</i>	<i>2.8</i>	<i>4.5</i>	<i>2.2</i>
	1994	médiane	<i>2.1</i>	<i>2.1</i>	<i>3.6</i>	<i>2.4</i>	<i>8.3</i>	<i>9.3</i>	<i>4.1</i>
Sierck	1993	médiane	<i>3.1</i>	<i>8.3</i>	<i>11</i>	<i>16.4</i>	<i>24.8</i>	<i>29.35</i>	<i>17.9</i>
	1994	médiane	<i>4.6</i>	<i>7</i>	<i>19.4</i>	<i>12.9</i>	<i>39.5</i>	<i>34.7</i>	<i>23.4</i>
Ham/Meuse	1993	P90	<i>1.9</i>	<i>6.6</i>	<i>4.4</i>	<i>9.4</i>	<i>10.9</i>	<i>11.3</i>	<i>7.6</i>
	1994	P90	<i>5.6</i>	<i>5.5</i>	<i>6.8</i>	<i>16.9</i>	<i>38.0</i>	<i>47.5</i>	<i>20.1</i>
Sierck	1993	P90	<i>7.5</i>	<i>11.0</i>	<i>24.7</i>	<i>18.5</i>	<i>41.3</i>	<i>42.9</i>	<i>52.4</i>
	1994	P90	<i>6.3</i>	<i>9.1</i>	<i>26.6</i>	<i>17.8</i>	<i>46.1</i>	<i>50.5</i>	<i>36.0</i>

nb>limdos : nombre de mesures > limite de quantification ; P90 = 90ème percentile ; valeurs en italique = nombre insuffisant de données ; mention 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. En termes de niveau de qualité, cet apport ne se traduit cependant pas forcément par un rang différent ; en effet, les médianes des concentrations à Bousse et Sierck sont similaires, de même que celles

de Liverdun et Ham/Meuse ; on peut donc s'attendre à ce que les percentiles 90 le soient aussi. La comparaison du percentile 90 aux seuils d'altération (cf tableau 5) place la Moselle à Sierck entre le seuil 2 et le seuil 3 aussi bien en 1993 qu'en 1994, tandis que pour la Moselle à Liverdun et la Meuse à Ham les niveaux sont compris entre le seuil 1 et le seuil 2 en 1993, et entre les seuils 2 et 3 en 1994. Cependant, la définition des seuils d'altération adoptée est relativement peu satisfaisante pour les PCB, en raison des caractéristiques spécifiques de leur toxicité et de leur comportement ; les seuils 3 et 4, correspondant à des effets importants sur l'écosystème, ne peuvent en particulier être déterminés de manière satisfaisante pour les PCB, qui manifestent peu de toxicité aiguë. C'est pourquoi il convient de rester très prudent, et considérer que cette évaluation ne constitue qu'une première approche rudimentaire de l'impact de la contamination.

3.2.2- Biodégradation

La biodégradation des PCB dans les sédiments peut se produire selon deux voies différentes : par déchloration (réduction) en milieu anaérobie, ou par oxydation en milieu anaérobie, processus se traduisant aussi par la perte d'atomes de chlore, mais substitués par des radicaux hydroxyles conduisant à terme à l'ouverture d'un cycle aromatique et formation d'un acide chlorobenzoiïque. Ces deux processus ont été décrits entre autres par Rhee et al. (1993) Abramowicz et al. (1993) et Pagano et al. (1995) pour la biodégradation anaérobie, et par Flanagan et May (1993) pour la dégradation aérobie à propos des sédiments de l'Hudson River. La mise en évidence de ces phénomènes semble cependant plus de l'ordre du travail de laboratoire, au besoin par enrichissements successifs (Rhee, op. cit.), que d'études de terrain ; Flanagan et May (op. cit.), observant une corrélation entre profils en profondeur de concentrations de PCB et d'acides chlorobenzoiïques dans des sédiments, estiment cependant que les acides chlorobenzoiïques témoignent d'une manière relativement spécifique de la biodégradation aérobie in situ.

Un essai de mise en évidence de ces acides chlorobenzoiïques a donc été tenté dans le cadre de la campagne de prélèvement de 1995. Une phase préalable de mise au point analytique s'est avérée nécessaire, en partant de la méthode décrite par Flanagan et May (1993) :

- acidification du sédiment (HCl 6N), puis
- extraction par l'éthyl éther anhydre dopé par de l'acide 4-fluorobenzoiïque (standard interne) : agitation 18 heures, puis centrifugation (700 g, 20 mn), puis
- 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 chlorobenzoiïque), 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 µg/kg). Pour des sédiments dopés, 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.

3.2.3- 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. 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 10 ci-dessous ; la figure 6 comprend les mêmes résultats, regroupés avec ceux de l'ensemble des congénères analysés .

Tableau 10 - Concentrations de PCB coplanaires dans les sédiments étudiés

	Seille	Seille	Seille	Moselle	Moselle
	Metz amP	Metz avP	Metz SB	La Maxe	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 PCB169 une fois seulement, et le PCB105 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 varie 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-chloro-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 n'est pas fréquemment utilisée pour les sédiments eux-mêmes ; toutefois, elle 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.

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 sont rapportés au tableau 11.

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

Tableau 11 - Valeur des TEFs pour les PCB co-planaires et TEQs des sédiments étudiés

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 plutôt d'une indication indirecte, utile pour estimer le danger encouru par des organismes vivant au contact des sédiments. D'autre part, il n'y a pas 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 6) ; 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.

Ceci tendrait à montrer qu'il y a une possibilité non négligeable d'effets nocifs 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. L'exploration de cette possibilité passe 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.

3.2.4 *Bioaccumulation dans les poissons*

Les résultats disponibles dans le secteur de Metz (en amont et en aval) sont résumés au tableau 12. 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 ont 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 12 - PCB dans les anguilles de la Moselle à l'aval de Metz

Site	Date	Nb	Poids	Taille	Matgr%	Σ PCB (µg/kg)
UCKANGE	21/10/1991	3	75.4	343.3	9.52	2.499
KOENIGSMACKER	21/10/1991	3	169.2	450	16.79	4.719
BERG	21/10/1991	3	185	480	15.05	3.359
BERG	01/06/1993	1	520	294	44.70	8.464
BERG	01/06/1993	1	540	301	54.30	3.056
BERG	01/06/1993	1	560	325	16.90	1.478
BERG	25/05/1994	1	380	550	22.80	2.516
BERG	25/05/1994	1	427	600	21.70	1.825
BERG	25/05/1994	1	437	600	31.80	3.023
BERG	25/05/1994	1	440	600	21.50	1.684
BERG	25/05/1994	1	558	670	26.50	2.110
<i>Médiane</i>			<i>437.0</i>	<i>480.0</i>	<i>21.70</i>	<i>2.52</i>

La contamination des anguilles capturées à Chooz se situe à une valeur médiane de 0.85 µg/kg (poids frais), soit un niveau inférieur à celui constaté dans la Moselle (2.52 µg/kg).

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 capturés 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 engagés, dont les conditions d'exposition seraient par conséquent mieux contrôlées.

4- Conclusion

Les mesures réalisées sur les sédiments de la Seille et la Mselle 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 en diminution dans les sédiments à l'aval du rejet de la station d'épuration du SIVOM de Metz ;
- cependant, cette double évolution ne se traduit pas par un changement de niveau de qualité, les concentrations de PCB restant dans tous les cas au-dessus du 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 ne permettent pas actuellement de conclure à un impact significatif des PCB apportés au niveau de Metz, mais cela 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.

Ces différents constats incitent donc à maintenir une surveillance attentive du milieu sur la Seille et la Moselle, qui porterait 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.

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
- 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
- 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., Grafström 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
- Lester D.C., 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
- 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

Annexe

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

($\mu\text{g}/\text{kg}$)	PCB28	PCB52	PCB101	PCB118	PCB138	PCB153	PCB180	Σ 7 PCB
1 ^o 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 ^o quartile	nc	2.905	5.3175	1.6075	8.4425	9.7975	5.95	

nc = non calculable