

Agence de l'Eau Rhin-Meuse

Division Milieu Naturel et Données Techniques



18483 RM



Recherches de PCB dans le cours aval de la Moselle et la Seille

Marc Babut
29/12/1993

Recherches de PCB dans le cours aval de la Moselle et la Seille

Sommaire

1. **Introduction**
2. **Réalisation** des prélèvements
3. Méthodes **d'analyse**
4. Résultats **&** Discussion
 - Standardisation des résultats analytiques **&** granulométrie
 - Toxicité des échantillons
 - Signification des résultats
5. Conclusions **&** recommandations

Annexe

1- Introduction

La Moselle à l'aval de Nancy parcourt une région industrielle soit encore en activité, soit anciennement active ; plusieurs de ces activités pouvaient *a priori* contribuer au constat de contamination par les **polychlorobiphényles** (PCB) rapporté sur la Moselle au-delà de la frontière avec le Luxembourg et l'Allemagne (Commissions Internationales pour la Protection de la Moselle et de la Sarre, CIPMS). Il paraissait donc souhaitable, fin 1992, de programmer une opération d'évaluation de cette **contamination**, qui permette également d'en préciser les origines. La médiatisation de la contamination des sols de l'usine de transformateurs à Metz début 1993 n'a fait que confirmer cette nécessité.

L'opération a été conçue en deux phases, la mise en oeuvre éventuelle de la deuxième dépendant des résultats de la première :

- recherches de PCB dans les sédiments entre Miller-y et Hauconcourt sur la Moselle, et sur un tronçon de la Seille englobant Metz (cf Figure 1), assorties de mesures de toxicité aiguë sur les échantillons collectés.
- en fonction des résultats, des mesures dans les poissons et les matières en suspension pourraient être réalisées.

Le choix de ces orientations se justifie par les caractéristiques des PCB, très hydrophobes et par conséquent sujets à l'adsorption sur les supports solides comme les matières en suspension (MES) ou les sédiments, et très lipophiles, et donc fortement bioaccumulables. Les mesures de toxicité aiguë avaient toutefois plutôt un caractère expérimental.

La réalisation des prélèvements a été effectuée par une équipe de l'Agence de l'Eau, les analyses de PCB et les mesures de toxicité par l'Institut de Recherches Hydrologiques de Nancy.

2- Réalisation des prélèvements

L'échantillonnage a été réalisé sur trois jours, le **12/05/93** pour les points situés sur la Moselle, le **14/05/93** pour les points sur la Seille. Le temps était couvert, voire pluvieux par moment ; le débit de la Seille était certainement influencé par les pluies des jours précédents, sans pour autant provoquer de remaniement des sédiments dans les zones de prélèvement. L'un des prélèvements sur la Moselle a été refait le **17/05/93**, par beau temps. La collecte des échantillons a été effectuée en bateau pour les points sur la Moselle et à pied pour les points sur la Seille.

Les caractéristiques des points et des échantillons sont rassemblés sur le tableau 1. La localisation des points est reportée sur la figure 1.

Le parti pris de départ était d'échantillonner aux points du "Réseau National de Bassin" (RNB) lorsqu'ils existent ou ont existé. Comme on peut le voir sur la carte, cette option n'est pas totalement satisfaisante, puisqu'elle conduit à ne retenir dans plusieurs cas que des points représentatifs seulement d'une partie du cours d'eau, et pas nécessairement ceux où se produit le **mieux la sédimentation** des particules fines, ou à l'inverse pas ceux correspondant au flux principal. Ainsi le point "Ars sur Moselle" est situé dans le chenal de navigation, **tandis que** le point "Millery" **est situé** sur la Moselle vive.

Commune	Site	N°	Caractéristiques	Méthode	Date	
Moselle	Milly (prox. RNB)	1	sable (+ fin en RD) RD et milieu anodontes	pelle + grappin	12/05/93	
Moselle	Blénod PAM	2	fond caillouteux au mil. essentiellement RG ditissènes, coq. anodontes	pelle + grappin	12/05/93	
Moselle	Aris/M (point RNB)	3	fond vaseux RD (rien en RG au top: compact)	grappin	12/05/93	
Moselle	aval La Marce (bras PE centrale)	4	> 400 m aval: central: élec. fond vaseux peu profond	grappin	12/05/93	NON ANALYSE
Moselle	aval La Marce (Qigy) (cour. principal)	5	RD, RG et milieu	grappin	17/05/93	
Moselle	aval Argancy	6	RG très près du bord (reste caillouteux peu profond) sable + vase: S Ø 50 @ 200 m aval pont chem. fer	pelle	12/05/93	
Moselle	amont Hincourt	7	sable en RG anodontes	pelle	12/05/93	NON ANALYSE
Seille	Pommérieux (point RNB)	8	sédiments fin RD: amont: pont débris végétaux	pelle	14/05/93	
Seille	Metz amont pluvial	9	sédiments fin en RD coquilles d'anodontes	pelle	14/05/93	
Seille	Metz aval pluvial	10	sédiments fin + sable milieu cours	pelle	14/05/93	
Seille	Metz pont Ste Barbe	11	sédiments fin et un peu sable RG amont: pont: (à 100 m)	pelle	14/05/93	

Tableau 1- Caractéristiques des prélèvements

RESSOURCES DE L'EAU DANS LES SEDIMENTS DE LA MOSELLE ET DE LA SEILLE



Figure 1

Cette série d'échantillons était toutefois supposée suffisante pour détecter les anomalies suspectées, en particulier pour les secteurs de Metz (déversoir d'orage sur la Seille, aval du rejet de la station d'épuration du **SIVOM**).

3- Méthodes d'analyses

Carbone organique particulaire (COT)

Cette détermination est effectuée sur l'ensemble du sédiment, après séchage, remise en solution, **acidification**, passage au four à **900°C**, oxydation du gaz produit par du persulfate de potassium sous UV. Le CO₂ obtenu est dosé en spectrométrie infrarouge (**Dohrmann DC80**).

Polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont dosés en chromatographie phase gazeuse, détecteur à capture d'électrons (**Varian 4400**), après extraction en Soxhlet, sur sédiment séché, par un mélange de dichlorométhane et d'hexane, puis purification sur Florisil.

Toxicité aiguë

La toxicité est mesurée à l'aide du test d'inhibition de la bioluminescence de *Photobacterium phosphoreum*, selon le protocole en phase solide proposé par Microbics. On obtient une CE₅₀, c'est à dire la concentration (efficace) qui inhibe 50% de la luminescence.

Répartition granulométrique

Cette détermination est réalisée par **diffraction** laser (appareil **Cilas 715** de la Cie Industrielle des Lasers), sur échantillon préalablement tamisé à **200 µm**, puis séché, remis en solution (**0,1** à **2%**) dans de l'eau déminéralisée, puis homogénéisé 5 mn par ultrasons.

En cas de besoin, les protocoles détaillés peuvent être obtenus auprès de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse.

4- Résultats & Discussion

4.1- Standardisation des résultats analytiques & granulométrie

Les résultats bruts sont rassemblés en annexe. L'exploitation des analyses de PCB a été faite selon la méthode convenue au niveau de la Commission Internationale pour la Protection du Rhin (**CIPR**) pour les sédiments. Il est en **effet** prévu, pour rendre possibles les comparaisons inter-sites, de standardiser les concentrations par rapport à une teneur en matière organique (COT) de **2,5 %** ; **la fraction** argileuse standard est assimilée aux particules de moins de **2 µm** de diamètre, et est **égale** à 25%. Les teneurs en COT observées ici s'échelonnent entre **0,7 %** à **Blénod les Ponts** à

Mousson et **4,3** % à Ars sur Moselle, reflétant d'ailleurs bien les caractéristiques des échantillons notées lors des prélèvements (tableau 1). La plupart des valeurs sont cependant comprises entre **1,4** et **2,5** % de COT.

La formule de calcul utilisée pour passer des données brutes de l'annexe aux données standardisées est donc la suivante :

$$E_{\text{stand}} \equiv (E_{\text{mesuré}} \times \text{foc stand}) \times \frac{1}{\text{foc mesuré}}$$

avec foc stand = **2,5** %

Dans la pratique, la répartition granulométrique observée aux différents sites de prélèvement n'est pas toujours conforme à cette standardisation, comme rapporté au tableau 2 (celui-ci diffère de l'annexe dans le sens où, dans celle-ci, les % des fractions sont cumulés jusqu'à **128 µm**).

Site	1/Millery	2/Blinod	3/Ars	4/Sur-La-Meuse	5/Av. Arancey	6/Pommérieux	7/Metz am	8/Metz n	9/Metz SP
<2µm	0.2	1.8	5.9	2.6	1.9	7.6	5.1	1.1	1.1
<16µm	1.6	9.9	38.4	13.9	10.7	47.9	25.2	7.0	7.2
<24µm	0.5	4.1	18.7	4.8	3.2	17.1	6.5	2.8	3.4
<32µm	0.2	0.0	12.9	2.7	1.9	8.9	3.3	1.5	2.5
<48µm	0.7	4.5	12.9	3.1	3.7	7.7	3.0	1.3	2.7
<64µm	0.1	0.2	2.7	1.0	1.7	1.8	0.8	0.3	0.5
cumul <64µm	3.3	20.5	91.5	28.1	23.1	91.0	43.9	14.0	17.4
<128µm	1.2	19.1	3.0	4.9	11.8	3.3	2.0	0.7	1.1
>128µm	95.5	60.4	5.5	67.0	65.1	5.7	54.1	85.3	81.5
cumul	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

Tableau 2 - Granulométrie : répartition par classe en %

On voit qu'en particulier le site de **Millery** (1) s'écarte considérablement de la valeur standard de 25% d'argile (sédiment très sableux) ; à l'autre extrême, on trouve les sites **d'Ars/Moselle** (3) et **Pommérieux** (8), qui présentent des sédiments très fins, avec des teneurs en matière organique qui sont d'ailleurs les **plus** élevées de la campagne.

La représentation graphique (Figures 2 et 3) des répartitions granulométriques par site fait ressortir l'importance de la fraction comprise entre 2 et **16µm**, les autres fractions fines présentant une **allure** d'ensemble plutôt gaussienne (Figure 2). Le manque de discrimination dans les classes **supérieures** à **64µm** ne permet pas de statuer sur la validité de ce dernier seuil comme limite opérationnelle entre les particules fines, qui favorisent l'adsorption des micropolluants, et les particules grossières (Figure 3).

En revanche, l'anomalie constituée par la classe de taille **2-16µm** (notée **≤16µm** dans les tableaux et graphiques) semble liée à la matière organique, comme l'indiquent les Figures 4 et 5. Les classes **≤2µm** et **48-64µm** sont en revanche celles qui présentent apparemment le moins de **relations** avec le COT. Le nombre d'échantillons est cependant trop **faible**, et la provenance **géographique** trop restreinte, pour prétendre en tirer des tendances générales.

Figure 2

Répartition granulométrique Fractions < 64 µm

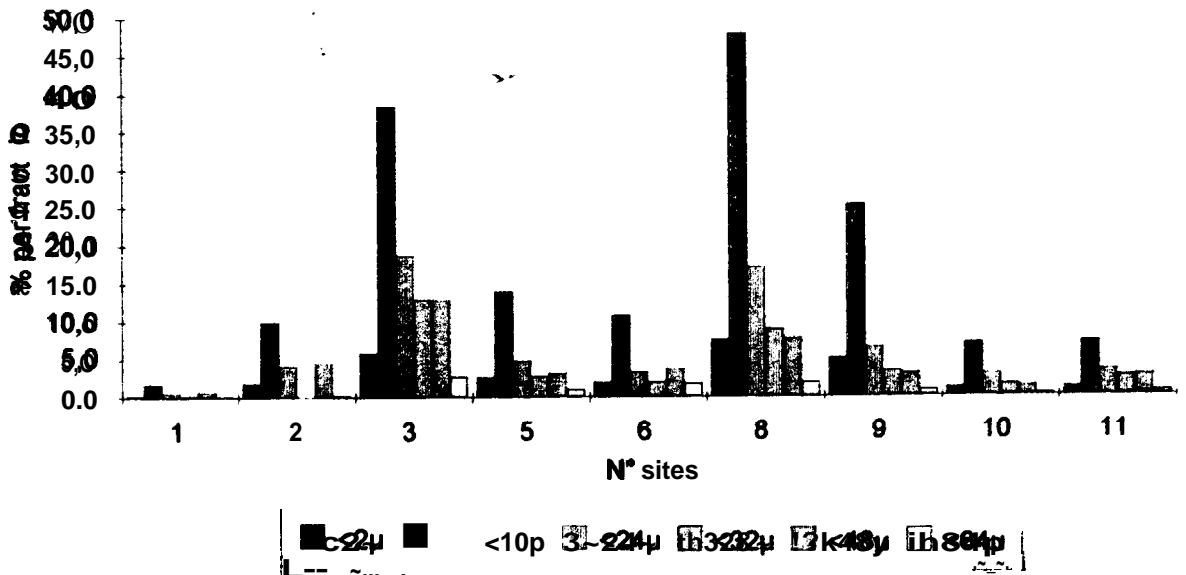


Figure 3

Répartition granulométrique Toutes fractions

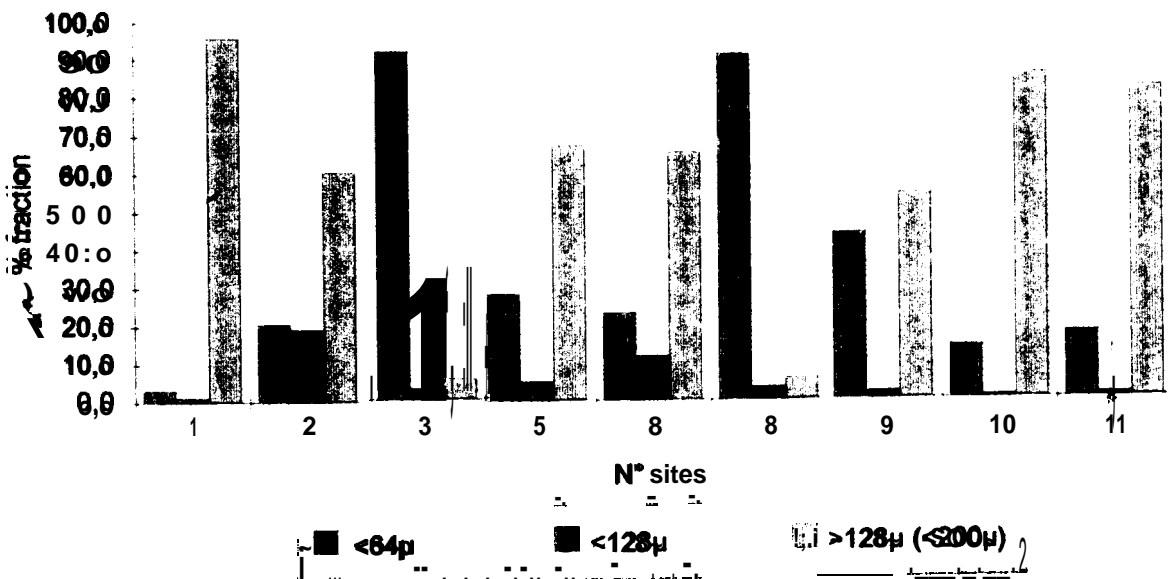


Figure 4

Relation COT/granulométrie

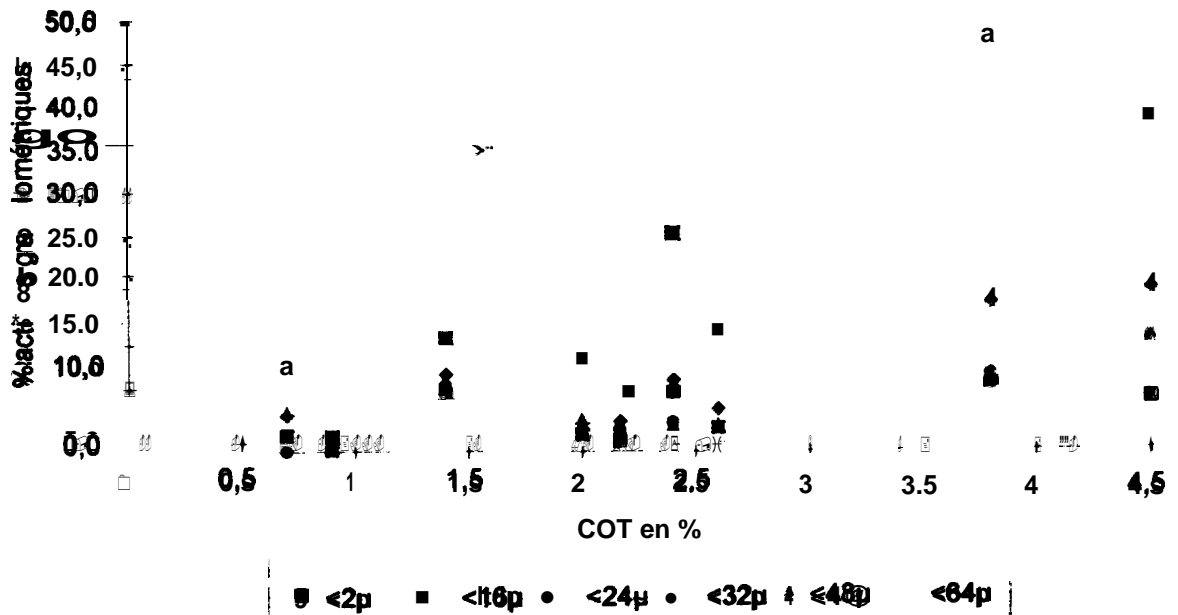
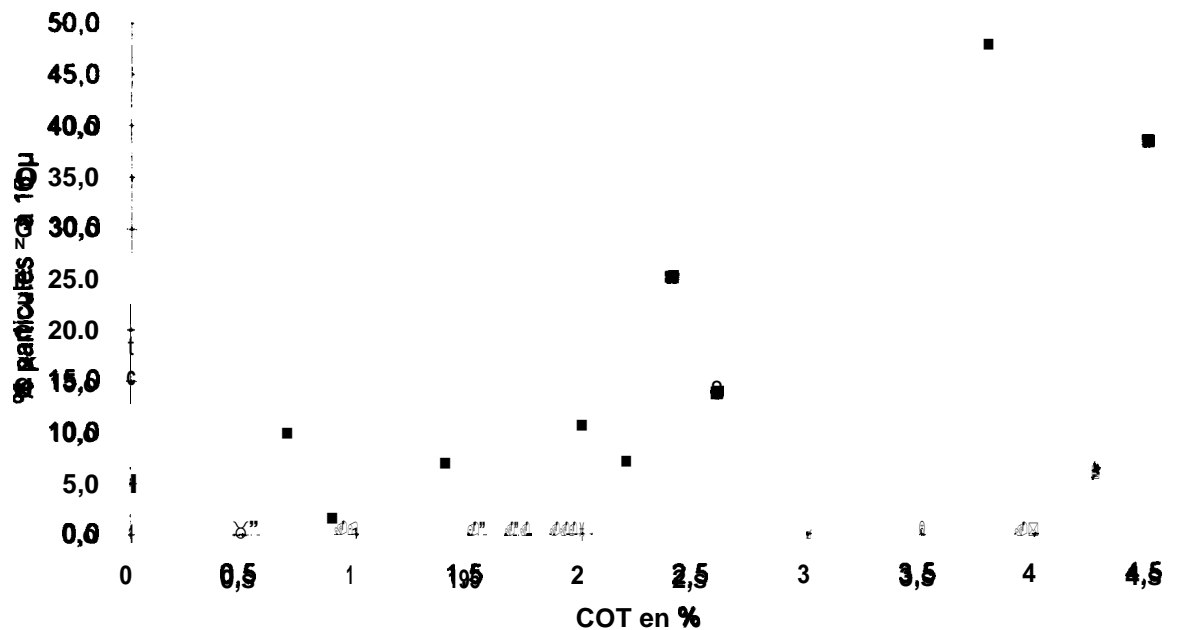


Figure 5

Relation COT/granulométrie



Si la fraction $\leq 2\mu\text{m}$ semble **donc essentiellement** minérale, on ne peut donc pour autant **assimiler** les fractions supérieures à la **fraction** organique, et on ne peut en tout état de cause distinguer les particules minérales des **particules** organiques uniquement sur un critère de taille. En l'état actuel des choses, on pourrait se **contenter** de considérer que le sédiment "standard" contient 20 % (± 10) de particules $\leq 64\mu\text{m}$, ce **qf est** considéré en milieu marin comme le seuil à partir **duquel** on rencontre essentiellement **de saie**

La question de savoir **Comment** standardiser les échantillons dont la répartition granulométrique se situe en dehors **de toute** fourchette n'est pas résolue pour autant. Dans la **mesure** où il s'agit ici d'échantillons **par échantillonnage** en PCB, d'après les données brutes, et où la **standardisation** aurait plutôt pour **effet de** diminuer ces valeurs, cette question a été laissée en suspens.

Le tableau 3 présente les valeurs de **PCB** **prises** par standardisation selon la formule précitée.

TE	1/Millety	2/Biénod	3/Ars	4/La Maxe	5/Argancy	6/Pommeroy	9/Metz am	10/Metz av	11/Metz SB
(Salle)	(Salle)	(Salle)	(Salle)	(Salle)	(Salle)	(Salle)	(Salle)	(Salle)	(Salle)
PCB ($\mu\text{g/kg}$)									
28	0.00	0.00	4.39	4.42	1.75	0.00	0.00	52.68	2.50
52	5.00	9.64	7.44	10.29	7.38	0.00	2.50	23.93	2.95
101	7.22	12.14	8.11	19.52	16.88	0.00	2.40	6.96	11.02
118	5.28	11.07	7.35	13.75	15.00	0.00	3.23	11.07	24.55
153	8.33	18.93	12.44	38.94	44.25	0.79	4.06	8.75	27.05
138	8.06	18.93	11.94	31.83	40.50	0.92	4.58	10.36	24.77
180	4.72	10.36	7.28	24.52	30.75	0.00	2.40	4.29	19.66
somme PCB	38.61	81.07	55.94	143.27	156.50	1.71	19.17	118.04	112.50

Tableau 3 - PCB valeurs **standardisées**

Les résultats montrent donc une **contamination** d'apparence assez diffuse pour les points à l'amont de Metz (Millet-y à **Ars**), et **une contamination** nettement plus marquée à l'aval de cette agglomération. Compte tenu des **observations** sur la Seille, on peut conclure à l'existence de deux **sources** d'apport dans la Moselle, **au niveau** de La Maxe (**SIVOM**) et au niveau du barrage d'Argancy. Il y a également une **contamination** de la Seille, dont l'origine se situe comme on **pouvait** s'y attendre entre les points **"Metz amont"** et "Metz aval" (amont et aval du collecteur d'eaux pluviales correspondant au **site de** production de transformateurs). Toutefois, cette **deuxième** source de contamination est **caractérisée** par une empreinte quelque peu surprenante de **premier** abord, **puisque** y prédominent les **PCB légers** (28 et 52), alors qu'au point de Metz Ste Barbe, **ainsi** que sur les points La Maxe et **Argancy**, on retrouve plutôt les PCB lourds (138, 153 et 180) caractéristiques du pyralène. La **prédominance** des PCB légers immédiatement à l'aval du **collecteur d'eaux** pluviales à Metz **peuvent** cependant peut-être s'expliquer des comportements **différenciés** des congénères dans les **sols contaminés** de l'usine : dans cette hypothèse, les **eaux pluviales entraineraient** en premier lieu les **congénères** les plus légers, lesquels sont de toute **façon** **présents** dans le pyralène en proportion **plus faible** que les congénères lourds. Ceux-ci seraient plus **fortement** adsorbés, donc moins mobile. Ceci n'est cependant qu'une hypothèse, et d'autres **peuvent** être envisagées.

4.2- Toxicité des échantillons

Les résultats présentés à l'annexe sont exprimés en % de dilution de l'échantillon : plus la valeur de la **CES0** est basse, donc plus la dilution nécessaire pour obtenir 50% d'inhibition de la luminescence est importante, plus l'échantillon est toxique. Cette présentation est en fait conforme à la compréhension générale de la toxicité : plus une substance ou un produit est toxique, plus la "dose active" sera faible.

Au plan graphique, afin de faire ressortir les échantillons les plus toxiques, on a utilisé l'inverse de la **CES0** exprimée en dilution (résultats en "unités toxiques" (UT), Figures 6 & 7). Les différences d'allure des profils entre la toxicité des culots et celle du sédiment brut s'expliquent en fait par les différences de répartition granulométrique, puisque la toxicité est mesurée sur la fraction $\leq 64\mu\text{m}$. Dans les cas où il y a peu de particules grossières (sites 3 - **ArsM**, 8 - Pommérieux, 9 - Metz amont), on a donc une situation paradoxale, où la toxicité apparente du sédiment complet est plus forte que celle du culot.

Il n'y a apparemment guère de relation entre les teneurs de PCB et la toxicité des sédiments vis à vis des bactéries luminescentes utilisées dans ce test, ce qui n'est pas étonnant, puisque les PCB n'ont pas une toxicité *aiguë* marquée (on ne doit pas conclure pour autant qu'ils n'ont *aucune* toxicité). La toxicité des sédiments prélevés dans le cadre de cette étude semble plutôt liée à la dégradation de la matière organique : certains échantillons apparaissaient noircis à cause des **sulfures**, en particulier sur la Seille. La zone *a priori* considérée comme contaminée diffère peu, du point de vue de la toxicité aiguë, des sites "de référence" (référence relative) situés à l'amont.

Toutefois, ces observations *limitées* ne doivent pas conduire à conclure à l'absence de problèmes écotoxicologiques dus à la contamination des sédiments par les PCB : les autres formes de toxicité, les transferts dans les **chaînes** alimentaires, les risques de migration n'ont pas été étudiés. En revanche, on serait aussi bien fondé à remettre en cause l'utilisation du test d'inhibition de la bioluminescence sur sédiment, du fait notamment de son faible pouvoir discriminant.

4.3- Signification des résultats

Comme l'Agence ne dispose pas à l'heure actuelle de grille d'interprétation pour les micropolluants, ces données ont été comparées aux valeurs-seuil proposées par ailleurs : Pays-Bas, Plan d'Action Saint Laurent (tableau 4). Les seuils sont répertoriés "contrôle" - indiquant la nécessité d'augmenter la surveillance - et "signalisation" - indiquant l'urgence d'une action corrective - (dans la terminologie en développement à l'Agence, on parlera de **concentration de surveillance accrue** et de **concentration d'intervention**). Ce classement joue à la fois pour les substances individuelles et pour la somme des congénères. Les critères intérimaires adoptés dans le cadre du "Plan d'Action Saint Laurent" s'appliquent en principe à des sédiments standardisés à 1% de **QOT**. La notion de "PCB **totaux**" mériterait cependant d'être précisée.

En toute rigueur, les sédiments des points 1 (Millet-y), 3 (**ArsMoselle**) et 8 (Pommérieux) ne peuvent être considérés dans cette comparaison, puisque leur composition s'écarte trop de la composition standard définie précédemment.

Figure 6

Profil toxicité/Moselle

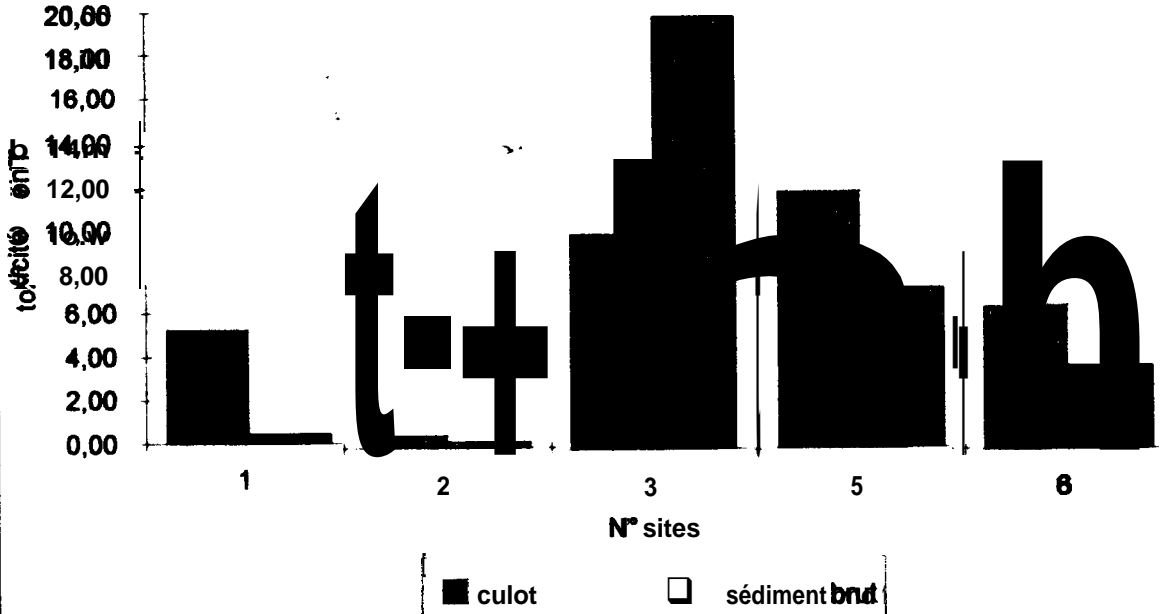


Figure 7

Profil toxicité/Seille

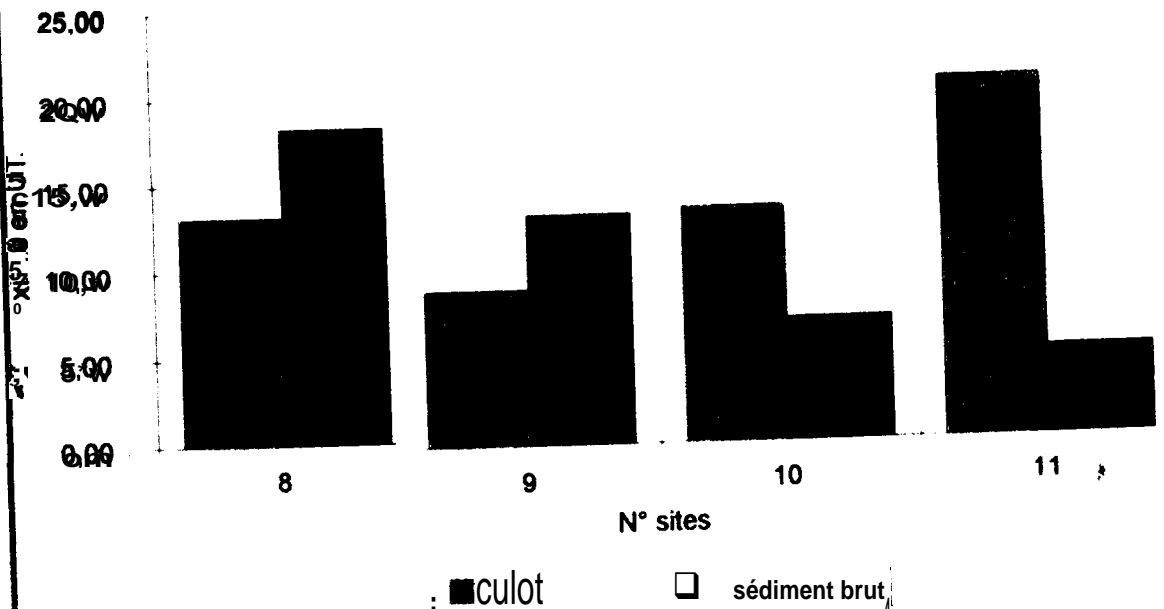


Tableau 4 - Critères de **qualité PCB/sédiments**

critère	IPCS	somme
Pays-Bas :		
concentration de référence	4	
valeur de contrôle	30	200
valeur de signalisation	100	400
(en µg/kg, val. standardisées)		(7 congénère)
Plan d'action St Laurent		
seuil sans effet		2
seuil effets mineurs		20
seuil effets majeurs		100

En l'occurrence, on **peut constater** que les mesures des sites 5 "aval La Maxe" et 6 "aval Argancy" sont supérieures **à la valeur** de contrôle des critères néerlandais pour les congénères les plus lourds, sans excéder la **valeur** de signalisation. La somme des 7 congénères ne dépasse en aucun cas la valeur de **contrôle pour** la somme. Les données standardisées des sites sur la Seille (10 et 11) approchent sans **l'excéder** la valeur de contrôle pour certains congénères.

Le critère "somme" **est toutefois** à manier avec précaution, sinon à laisser de côté : il conviendrait de vérifier qu'il y a **un bon** additivité, ou synergie entre les congénères. D'autre part, il a tendance à atténuer la gravité **possible** de situations contrastées (présence marquée de congénères lourds, peu de légers), comme **c'est** justement le cas pour les points de prélèvement situés à l'aval de Metz sur la Moselle.

Le dépassement de la **valeur de contrôle** - sans excéder la valeur de signalisation - implique aux Pays-Bas une surveillance **incentive** de l'évolution de la situation. Le dépassement de la **valeur de signalisation impliquerait** soit une intervention **in situ**, dans le cas de contaminations historiques, soit une **intervention à la source** pour une contamination récente.

Quoi qu'il en soit, il **semble** : que l'on puisse conclure à une contamination de la Moselle et de la partie la plus aval de la **Seille** qui ne nécessite pas de mesure d'urgence en rivière, d'autant mieux que la prise en charge des **sources** industrielles est effective (dispositif de confinement à Metz, contrôle des transferts à **Maizières**). L'évolution de la situation doit en revanche être observée attentivement.

S-Conclusions et recommandations

1. Le développement de **critères** français apparait particulièrement nécessaire, mais devra passer par une réflexion **approfondie** sur les procédures de standardisation des données, indispensables pour assurer **la comparabilité** des données d'un site à un autre, mais aussi d'un site aux critères. Le rôle des **argiles** et de la matière organique, en particulier, devront être mieux **compris**.

2. Il conviendra de veiller à une bonne homogénéité des échantillons recueillis lors de la mise en oeuvre de campagnes de mesures du même type

3. La seconde phase initialement envisagée ne parait pas nécessaire, du moins dans la forme esquissée primitivement. Et, à tout état de cause, des analyses de matières en suspension, de sédiments et de poissons ~~seront~~ de toute façon réalisées dans le cadre de programmes de routine (Bousse et Sierck pour les matières en Suspension et les sédiments, Koenigsmacker pour les poissons). Il suffirait donc d'ajouter à ces programmes des analyses annuelles de sédiments aux points 5 et 6 (aval La Mzxe 5 ; aval Argancy) et 10 et 11 (Metz aval pluvial et Ste Barbe) de façon à suivre l'évolution de la contamination et vérifier l'efficacité des mesures conservatoires prises sur les deux sites industriels ~~en cause~~ : cause dans cette contamination.

