



HAL
open science

Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen

Stellio Casas

► **To cite this version:**

Stellio Casas. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Interactions entre organismes. Université du Sud Toulon Var, 2005. Français. NNT: . tel-00009551

HAL Id: tel-00009551

<https://theses.hal.science/tel-00009551>

Submitted on 21 Jun 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE
présentée par :

Stellio CASAS

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DU SUD TOULON VAR

Spécialité : Océanologie biologique, Environnement marin

**MODELISATION DE LA BIOACCUMULATION DE METAUX
TRACES (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) CHEZ LA MOULE, *MYTILUS
GALLOPROVINCIALIS*, EN MILIEU MEDITERRANEEN**

Soutenue publiquement le : 17 Mars 2005

Devant le jury composé de :

M. Jean-Yves BENAÏM, Directeur du RCMO, Université Toulon	Directeur de thèse, Université
M. Daniel COSSA, Cadre de recherche, Ifremer Nantes	Directeur de thèse, Ifremer
M. Alain BOUDOU, Directeur du LEESA, Université Bordeaux 1	Rapporteur
M. Nicholas S. FISHER, Professeur, State University of New York (USA)	Rapporteur
M. Cédric BACHER, Cadre de Recherche, Ifremer, Brest	Examineur
M. Yves LUCAS, Directeur du PROTEE, Université Toulon	Examineur
M. Pierre BOISSERY, Ingénieur d'études, Agence de l'eau, Marseille	Membre invité

AVANT PROPOS

Le travail exposé dans ce mémoire n'aurait pu être réalisé sans le soutien et l'amicale attention de nombreuses personnes que mes séjours à l'IFREMER (Nantes et Toulon) et au CREMA m'ont amené à côtoyer. Toutes ne pourront être citées ici, tant la liste est longue, mais j'espère qu'elles se reconnaîtront.

Ce mémoire est le résultat d'un travail cofinancé par l'IFREMER et la région Provence-Alpes-Côte d'Azur. Je remercie ces deux organismes d'avoir soutenu financièrement ce projet et de m'avoir accordé une bourse de recherche. Je remercie également les laboratoires PROTEE (PROcessus de Transfert et d'Echange dans l'Environnement) et RCMO (Recherche en Chimie Marine des Organométalliques) de l'UFR Sciences et techniques de l'Université de Toulon, dirigés respectivement par Mr Yves Lucas et Mr Jean-Yves Benaim. Aussi, je remercie l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse et en particulier Mr Pierre Boissery pour l'intérêt qu'il a toujours témoigné et pour sa contribution financière à cette thèse par le programme RINBIO.

Je suis très heureux de pouvoir compter Messieurs Alain Boudou et Nicholas Fisher parmi les membres de mon jury et je leur suis très reconnaissant d'avoir accepté de rapporter ce travail. Ayant effectué ma licence/maîtrise à l'Université de Bordeaux 1, je vois là un grand plaisir de retrouver Alain Boudou, le professeur qui m'a instruit mes premières notions d'écotoxicologie aquatique. Aussi, après une rencontre dans une conférence de la CIESM à Barcelone, l'intérêt porté par Nicholas Fisher sur la problématique de ma thèse me va droit au cœur et je le remercie vivement de ses conseils et expertises.

Que Messieurs Nicholas Fisher, professeur à l'Université d'état de New-York, (Marine Sciences Research Center, Stony Brook, USA) ; Alain Boudou, professeur à l'Université de Bordeaux 1 et directeur du Laboratoire d'Ecophysiologie et Ecotoxicologie des Systèmes Aquatiques ; Jean-Yves Benaim et Yves Lucas, professeurs à l'Université de Toulon ; Daniel Cossa et Cédric Bacher, cadres de recherches à l'IFREMER, soient ici remerciés de l'intérêt qu'ils témoignent à ce travail en acceptant de participer au jury de cette thèse.

J'exprime également ma reconnaissance à Messieurs Robert Poggi et Lucay Han Ching, directeurs successifs du centre IFREMER de Nantes et à Michel Marchand, directeur du département « Biogéochimie et Ecotoxicologie », à Monsieur Patrick Gentien, directeur du CREMA de L' Houmeau et à Messieurs Guy Herrouin et Didier Sauzade, respectivement directeur du centre de Méditerranée et directeur du laboratoire côtier Provence-Azur-Corse de Toulon pour m'avoir successivement accueilli durant ces trois années.

Mes plus vifs remerciements et toute ma reconnaissance vont à mes responsables scientifiques, à ce quatuor si complémentaire, faisant toute la pluridisciplinarité du sujet:

A Monsieur Daniel Cossa, tout d'abord. C'est toi qui m'a reçu lors de ma candidature sur ce sujet de thèse, merci pour ta confiance et l'autonomie que tu m'as laissée dès le début et pendant ces trois années. Les trois premiers mois ont commencé dans ton bureau, au département Polluants Chimiques de l'IFREMER de Nantes, et soyons clair, c'est là que tout a commencé ! Que de discussions suite à mes recherches bibliographiques, que de conseils et d'orientations, que de précisions et d'avis échangés. Tu m'as toujours considéré comme un membre à part du département et tu as toujours été disponible malgré le léger éloignement que représentait la distance Nantes-La Rochelle, puis Nantes-Toulon. Merci aussi pour toutes ces discussions amicales qui n'apparaissent pas forcément mais qui me serviront par la suite.

A Monsieur Cédric Bacher. Après ces trois mois nantais est venu le temps de passer au CREMA de L'Houmeau pour un séjour de six mois afin d'attaquer le travail de modélisation. Merci pour ton encadrement sans faille aucune, ton suivi régulier, ta disponibilité dès que c'était nécessaire. Merci pour ces semaines « condensées » (de par la quantité de travail réalisé) lors de la troisième année, que tu m'as accordées à La Rochelle, à Brest, à Nantes et même sur les routes pour aller d'un endroit à l'autre, ou pour rattraper le train raté de Nantes. Le temps que tu m'as consacré et l'excellence de tes conseils et idées m'ont considérablement aidé et guidé dans ma réflexion. Le CREMA m'a permis de retrouver une recherche plus thématique, propre à cette unité mixte CNRS-IFREMER.

A Monsieur Jean-Louis Gonzalez. Partie prenant dès le début, tu as brillamment pris le relais pour mes seconde et troisième années passées à Toulon. Ton encadrement scientifique et ton expertise de chimiste m'ont permis de mieux comprendre la spéciation des métaux mais surtout l'importance des précautions nécessaires pour réaliser les prélèvements, filtrations et analyses des contaminants dans l'eau et les particules. En dehors de tes qualités scientifiques, j'ai aussi pu vérifier le célèbre dicton « un esprit sain dans un corps sain » en testant les nombreux parcours de la forêt de Janas et profiter en courant des magnifiques vues surplombantes sur cette célèbre rade de Toulon, à deux pas du laboratoire. Ces moments de décompression ont bien fait l'équilibre avec les moments de travail.

A Monsieur Bruno Andral. De par ton engagement complet dans les réseaux de surveillance, en particulier sur RINBIO, j'ai ainsi pu être, dès mon arrivée à Toulon, à la page de leurs fonctionnements et logistiques, en contact direct avec le laboratoire côtier. Cette proximité m'a permis de découvrir une équipe à taille humaine, ancrée dans les réalités du terrain où d'autres qualités toutes aussi primordiales que les qualités scientifiques sont nécessaires pour avancer. Merci pour tes conseils et ton encadrement technique. De par l'intérêt porté, j'ai apprécié la complémentarité recherche fondamentale-recherche appliquée donnée à ce sujet. Aussi, tu m'as toujours donné les moyens de faire ce que je souhaitais: expérimentations terrain, conférences internationales, journées thématiques, séjours à Nantes ou Brest. Merci pour cette confiance et liberté attribuée au cours de ces trois années.

J'exprime également ma reconnaissance à Messieurs Jean-Paul Dreno, Patrick Gentien et Guy Herrouin pour m'avoir successivement accueilli à l'IFREMER de Nantes, au CREMA de l'Houmeau et à l'IFREMER de La Seyne-sur-mer.

Que Monsieur Joël Denervaux, consultant, trouve ici le témoignage de ma gratitude pour avoir été un mentor efficace et agréable dans la réalisation du "nouveau chapitre de la thèse: valorisation des compétences".

Cette thèse n'aurait pas vu le jour sans le concours de bien d'autres personnes, alors je me dois de remercier :

En pays Nantais

A Dominique Auger et Jane Bretaudeau pour avoir assuré toute la partie analytique des métaux dans l'eau et les particules. Merci de votre contribution si précieuse sur laquelle repose tout ce travail. Merci de votre patience pour m'initier aux joies du méticuleux travail de laboratoire. Merci pour votre logistique sans faille.

A Didier Claisse et Catherine Munschy pour m'avoir attribué du temps au sujet du RNO et envoyé dès nécessaire les renseignements souhaités.

A toute la dynamique et sympathique équipe des chimistes du Département des Polluants Chimiques dont il m'a été donné de rencontrer les trois premiers mois et de retrouver avec plaisir à chaque passage sur Nantes. Je veux parler de Morgan Lemoigne, Farida Akcha, Bernard Boutier, Jean-François Chiffolleau, Thierry Burgeot, Jacek Tronczynski, Joël Knoery, Michel Marchand parmi tant d'autres. Je tiens également à remercier Marie-Jo Thebaud pour ses conseils et ses aides administratives et Chrystelle Tissier pour ses conseils en terme de DCE. Merci aussi à Patrick Lassus.

Merci à Annick Radenac et Marielle Bouilde pour votre accueil, votre gentillesse et votre aide incontestable dans mes recherches bibliographiques. Le peu de temps passé à Nantes a pris lieu pour une grande part dans cette agréable bibliothèque au bord de l'Erdre. Merci pour votre spontanéité et rapidité mais aussi pour toutes ces conversations et ces bons moments passés à vous ennuyer alors que vous étiez déjà très occupés. Merci pour cette disponibilité quelque soit l'endroit où j'étais.

C'est aussi à Nantes que des amitiés se sont construites et ce genre de liens m'a tellement aidé qu'un simple merci ne suffira. Merci à toi Camille pour ces trois années d'amitié, sans parler de toutes celles à venir. Merci de ton écoute, des fous-rires et autres thérapies de thésards, des utopies et philosophies partagées sans parler du support apporté dans les moments plus difficiles.

Merci à Xavier pour ces moments terribles et ces pauses cafés dans la maison du jardin, mais aussi pour la découverte des crébillons lumineux. Ces premiers mois furent très courts mais très intenses avec la joyeuse équipe nantaise: Laetitia, Nolwen, Ali, Nadège, Morgan et Farida.

En pays Rochellais

Un très grand merci à Marianne Alumno-Bruscia pour mon intégration au sein du projet DEBIB (projet bilatéral franco-néerlandais). La découverte des modèles DEB par le télé-enseignement et leur approfondissement au sein de cette collaboration franco-néerlandaise m'ont été très enrichissants, de par les questions posées et de par les rencontres réalisées avec Joana Cardoso, Pieter Honkoop, Jaap van der Meer et Henk van der Veer à La Rochelle puis aux Pays-Bas à Texel (NIOZ). Merci particulièrement à Stéphane Pouvreau qui par ses questions appliquées m'a permis de comprendre et d'intégrer des processus que je ne soupçonnais pas.

Mes autres merci vont à tous ceux qui m'ont accueilli et qui ont rendu cet endroit agréable: toute l'équipe des thésards: Aline, Caroline, Francis, Anne-Gaëlle, Pascal, mais en particulier l'équipe de choc: Céline, Delphine, Nathalie, Béatrice et Stéphane. La recherche est une grande famille éparpillée et j'espère que les retrouvailles aux quatre coins de France se renouvelleront plus fréquemment une fois tous soutenus !

Un grand merci à l'équipe brestoise du département DEL pour votre accueil chaleureux lors de mes visites de cette dernière année: à Véronique Loiseau, Nathalie Bodin, Karine Grangere, Alain Abarnou et Alain Menesguen.

Et plus au Sud ! L'autre Sud que je ne connaissais point, le Sud-Est

C'est là que ces deux dernières années se sont réalisées, ces deux années inoubliables au sein d'une équipe de gens du Sud et d'ailleurs qui ont su être là à chaque moment tant professionnellement que humainement.

Pour commencer professionnellement, je tiens à remercier l'école de voile de Sigean qui quelque soit le temps, (et je peux dire que les tempêtes méditerranéennes n'ont rien à envier à celles de l'Atlantique) m'ont boaté sur l'étang de Bages pour faire mes prélèvements. Ces sorties furent plus que sportives et j'avoue que des fois, je me demandais si j'en avais pas perdu la raison ! Quelle idée de faire trois heures de route pour ramasser des moules par un temps pareil !

Merci aussi à l'équipe de l'université de Toulon pour leur bonne humeur et conseils: Nathalie, Stéphane et Cédric.

Merci à Fabienne Chavanon et Françoise Marco-Miralles pour les analyses chlorophylle et phéopigments. Merci à Christophe Ravel pour les sorties bateau sur le Lazaret. Merci à Corinne Tomasino pour les sublimes cartes réalisées dans ce manuscrit (cf. p 67-68) et ta compagnie en salle informatique. Merci à Danielle L'Hostis et à Michelle Brochen pour leurs compétences administratives et bureautiques.

Merci à Didier Sauzade pour sa gentillesse et son accueil à bras ouvert au sein du laboratoire côtier. Merci aussi à Eric Emery et à Christophe Ravel qui ont partagé le bureau paysager et supporté ces moments si particuliers de fins de rédaction. Merci à Roger Kantin pour son intérêt permanent au sujet et pour mon intégration au sein du GDR Corse.

Merci à Hervé Thebault pour les multiples conversations sur la physiologie de la moule et la bioaccumulation. Merci aussi pour ton escorte au congrès de la CIESM, me permettant de rencontrer Nicholas Fisher parmi tant d'autres. Merci aussi à Sarah Griscom pour tes encouragements permanents et ta motivation contagieuse.

Humainement, c'est une mine d'hommes que j'ai rencontré dans ce pays, une équipe de collègues formidables (à lire avec l'accent de Marseille, svp). Merci pour tout ces moments qui resteront gravés, toutes ces discussions hautement philosophiques, politico-sociologiques et autres débats psychologiques que nous avons eu ensemble autour d'un petit café et nombreux mets en de très nombreuses circonstances. Merci pour votre gentillesse, votre humour, votre soutien et votre réconfort efficace et permanent. La vie au sein de cette équipe restera gravée dans les lignes de ce manuscrit. Merci à Bénédicte, Maryvonne, Nicolas, Gilles, Axel, Jacques, Maud, Myriam et Maiwenn.

Et puis, les voilà, ceux qui ont tant fait et peut-être sans le savoir. Manon, l'autre thésarde du lieu avec qui j'ai pu partager et échanger tout les périples et autres bonheurs de la thèse. Courage, t'es la suivante sur la liste. Merci de ton écoute et de ton amitié à l'accent de provence. Merci aussi aux amis de DEA de Liège, en particulier Bénédicte et Mathieu qui malgré la distance sont restés fidèles. Enfin, merci à tout ces amis rencontrés ici: Mouna, Elodie et Didier, Marie et Jean-Phillippe, Florence, Anne-Gaëlle, Patrice, Caroline, sans oublier les incontournables palois et bordelais qui m'ont ruiné en téléphone.

Incontestablement, la thèse est un aboutissement, et je ne peux m'empêcher de penser à demain....

«Les êtres vivants ne peuvent construire et maintenir leur existence, leur autonomie, leur individualité, leur originalité que dans la relation écologique, c'est à dire dans et par la dépendance à l'égard de leur environnement ; d'où l'idée alpha de toute pensée écologisée : l'indépendance d'un être vivant nécessite sa dépendance à l'égard de son environnement ».

Edgar Morin (La Méthode, tome I).

A mes parents,

A Jérôme,

A Ann'Sophie.

SOMMAIRE

Introduction générale

PARTIE 1

Chapitre 1: Généralités sur la bioaccumulation des métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule (*Mytilus sp.*).....10

Chapitre 2: Matériel et méthodes: stratégie expérimentale, dispositifs et méthodes analytiques.....65

Chapitre 3: Résultats et discussions: suivis de la croissance de la moule et de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn).....85

PARTIE 2

Chapitre 4: Généralités sur les modèles de bioaccumulation: Quels outils ? Quelles utilisations ?.....134

Chapitre 5: Modélisation de la croissance de la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen.....152

Chapitre 6: Modélisation de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, par le couplage à un modèle de croissance de budget énergétique dynamique (DEB).....210

Synthèse et perspectives.....269

Références bibliographiques.....277

Annexes.....302

SOMMAIRE DETAILLE

Introduction générale 1

CONTEXTE DE L'ETUDE.....	1
Les bioindicateurs.....	1
Les réseaux de surveillance	3
PROBLEMATIQUE DE LA THESE	5
OBJECTIFS DE LA THESE	7
STRATEGIE DE L'ETUDE.....	8
ORGANISATION DU MANUSCRIT	9

Chapitre 1: Généralités sur la bioaccumulation des métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule (*Mytilus sp.*) 10

1 LES METAUX EN MILIEU MARIN.....	10
1.1 Situation générale des métaux en Méditerranée.....	12
1.2 Le mercure.....	16
1.2.1 Propriétés fondamentales: physiques, chimiques et biologiques.....	16
1.2.2 Utilisations.....	17
1.2.3 Cycle et sources naturelles et anthropiques	17
1.2.4 Propriétés biologiques et toxicité	18
1.2.5 Le mercure en méditerranée française	19
1.3 Le cadmium.....	22
1.3.1 Propriétés fondamentales	22
1.3.2 Utilisations.....	23
1.3.3 Cycle et sources naturelles et anthropiques	23
1.3.4 Propriétés biologiques et toxicité	24
1.3.5 Le cadmium en méditerranée française	25
1.4 Le plomb	27
1.4.1 Propriétés fondamentales	27
1.4.2 Utilisations.....	27
1.4.3 Cycle et sources naturelles et anthropiques	27
1.4.4 Propriétés biologiques et toxicité	28
1.4.5 Le plomb en méditerranée française.....	29

1.5	Le cuivre.....	31
1.5.1	<i>Propriétés fondamentales</i>	31
1.5.2	<i>Utilisations</i>	31
1.5.3	<i>Cycle et sources naturelles et anthropiques</i>	32
1.5.4	<i>Propriétés biologiques et toxicité</i>	33
1.5.5	<i>Le cuivre en méditerranée française</i>	33
1.6	Le zinc	35
1.6.1	<i>Propriétés fondamentales</i>	35
1.6.2	<i>Utilisations</i>	35
1.6.3	<i>Cycle et sources naturelles et anthropiques</i>	35
1.6.4	<i>Propriétés biologiques et toxicité</i>	36
1.6.5	<i>Le zinc en méditerranée française</i>	36
1.7	Réglementations, arrêtés	38
2	PROCESSUS PHYSIOLOGIQUES DE BIOACCUMULATION DES METAUX: EXEMPLE DE LA MOULE.....	42
2.1	Définitions.....	42
2.2	Mécanisme de capture des métaux	43
2.2.1	<i>Capture des métaux en solution</i>	43
2.2.2	<i>Capture des métaux associés aux particules</i>	46
2.3	Mécanisme d'excrétion des métaux	46
2.4	Mécanisme de stockage des métaux: organotropisme et amplification	47
2.4.1	<i>Organotropisme</i>	48
2.4.2	<i>Les métallothionéines</i>	48
2.4.3	<i>Bioaccumulation et biomplification dans les réseaux trophiques</i>	48
2.5	Bioaccumulation du mercure chez la moule	49
2.6	Bioaccumulation du cadmium.....	50
2.7	Bioaccumulation du plomb	51
2.8	Bioaccumulation du cuivre et du zinc	52
3	FACTEURS AFFECTANT LA BIOACCUMULATION DES METAUX: TRANSFERTS ET BIOTRANSFORMATION ENDOGENE	53
3.1	Caractéristiques physico-chimiques du contaminant: spéciation et biodisponibilité	53
3.2	Facteurs biotiques.....	54
3.2.1	<i>Les processus de nutrition: action sur entrées/sortie</i>	54
3.2.2	<i>Concentration métallique: quantité métallique et poids du bioindicateur</i>	58
3.2.3	<i>Cycle de vie de l'organisme</i>	58
3.2.4	<i>Composition biochimique et condition physiologique</i>	59

3.3	Caractéristiques physico-chimiques du milieu environnant.....	60
3.3.1	<i>Solubilité dans l'eau, hydrophobicité</i>	60
3.3.2	<i>Facteurs physico-chimiques.....</i>	60
3.3.3	<i>Matière organique dissoute et particulaire</i>	61
3.4	Interactions multi-factorielles.....	61
3.5	Implications pour les programmes de surveillance	64

Chapitre 2: Matériel et méthodes: stratégie expérimentale, dispositifs et méthodes analytiques 65

1	PROCEDURE DE TRANSPLANTATION	65
1.1	Planning expérimental: cinétiques de contamination et de décontamination.....	65
1.2	Choix des sites.....	66
1.3	Technique des transplants et mise en stabulation (« caging »)	69
2	STRATEGIE EXPERIMENTALE	71
3	ECHANTILLONNAGE	73
3.1	Caractéristiques des échantillons.....	73
3.2	Caractéristiques des poches.....	73
3.3	Campagne de pose et de relèves.....	74
4	PRELEVEMENTS BIOLOGIQUES ET QUANTIFICATION METALLIQUE	74
4.1	Protocole de prélèvement et allométrie	74
4.2	Protocole de traitement du matériel avant usage.....	75
4.3	Protocole de décoquillage, broyage et lyophilisation.....	75
4.4	Analyses de la concentration en métaux traces dans la moule.....	76
5	ANALYSES CHIMIQUES DU MILIEU ENVIRONNANT	78
5.1	Caractéristiques physiques et physico-chimiques	78
5.2	Caractéristiques chimiques dissoutes	78
5.3	Caractéristiques chimiques particulières	78
5.4	Analyses de la concentration en métaux dans le milieu: dissous et particulaire	79
5.4.1	<i>Performances de la méthode d'analyse des métaux dans la phase dissoute</i>	80
5.4.2	<i>Performances de la méthode d'analyse des métaux dans la phase particulaire</i>	81
5.5	Analyses de la concentration en métaux dissous « labiles »: DGT	83

Chapitre 3: Résultats et discussions: suivis de la croissance de la moule et de la bioaccumulation des métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn).....85

1	CARACTERISTIQUES DES SITES.....	85
1.1	Données physico-chimiques.....	85
1.1.1	<i>Baie du Lazaret</i>	85
1.1.2	<i>Etang de Bages</i>	88
1.1.3	<i>Ile de Port-Cros</i>	90
1.1.4	<i>Comparaison inter-sites</i>	92
1.2	Teneurs métalliques de chaque site.....	94
1.2.1	<i>Baie du Lazaret</i>	94
1.2.2	<i>Etang de Bages</i>	94
1.2.3	<i>Ile de Port-Cros</i>	96
1.2.4	<i>Comparaison inter-sites</i>	96
1.3	Teneurs métalliques dissoutes totales par la méthode des DGT: étude biodisponibilité..	97
2	CROISSANCE.....	99
2.1	<i>Baie du Lazaret</i>	99
2.2	<i>Etang de Bages</i>	99
2.3	<i>Ile de Port-Cros</i>	101
2.4	<i>Comparaison inter-sites</i>	102
3	CINETIQUES DE CONTAMINATION ET DE DECONTAMINATION	103
3.1	Cinétiques de contamination	103
3.1.1	<i>Cas du mercure</i>	103
3.1.2	<i>Cas du cadmium</i>	106
3.1.3	<i>Cas du plomb</i>	108
3.1.4	<i>Cas du cuivre</i>	110
3.1.5	<i>Cas du zinc</i>	112
3.1.6	<i>Comparaison inter-métaux des cinétiques d'accumulation</i>	114
3.2	Cinétiques de décontamination: site de Port-Cros	114
3.2.1	<i>Cas du mercure</i>	114
3.2.2	<i>Cas du cadmium</i>	114
3.2.3	<i>Cas du plomb</i>	115
3.2.4	<i>Cas du zinc</i>	115
3.2.5	<i>Cas du cuivre</i>	115

3.3	Récapitulatif des cinétiques: bilan des observations de bioaccumulation.....	116
4	DISCUSSIONS	118
4.1	Interprétation des variations de croissance	118
4.1.1	<i>Variations spatiales et temporelles: importance de la quantité nutritive du milieu..</i>	118
4.1.2	<i>Variations temporelles: saisonnières: cycle de vie de l'organisme</i>	118
4.1.3	<i>Relations allométriques et conditions physiologiques</i>	119
4.2	Interprétation des variations de concentration et de quantité: essais de généralisation des observations	120
4.2.1	<i>Variations spatiales: importance de la contamination du milieu.....</i>	120
4.2.2	<i>Variations temporelles: saisonnières: cycle de vie de l'organisme indicateur.....</i>	121
4.2.3	<i>Variations spatio-temporelles: modifications environnementales</i>	122
4.2.4	<i>Interactions des différents forçages, couplage et prédominance temporelle.....</i>	124
4.3	Etat de pseudo-équilibre et facteur de bioconcentration (FBC).....	131

Chapitre 4: Généralités sur les modèles de bioaccumulation: Quels outils ? Quelles utilisations ?... 134

1	LES MODELES CINETIQUES A COMPARTIMENTS.....	135
1.1	Généralités.....	135
1.2	Concept et formulation du modèle	135
1.3	Hypothèses d'application.....	136
1.4	Etat d'équilibre	136
1.5	Extension du concept: les modèles cinétiques à plusieurs compartiments.....	137
2	LES MODELES CINETIQUES A BASE PHYSIOLOGIQUE.....	139
2.1	Généralités.....	139
2.2	Concept et formulation du modèle	139
2.3	Extension possible à différents types de nourriture.....	140
2.3.1	<i>Les paramètres d'entrée: voies dissoute et particulaire.....</i>	<i>140</i>
2.3.2	<i>Les efficacités d'assimilation.....</i>	<i>142</i>
2.3.3	<i>Le paramètre de sortie: dissous et particulaire.....</i>	<i>143</i>
2.4	Limites d'application et complexité croissante.....	143
3	LES MODELES CINETIQUES A BASE ENERGETIQUE: COUPLAGE CROISSANCE BIOACCUMULATION: LES MODELES DEB (DYNAMIC ENERGY BUDGET MODEL: MODELE DE BUDGET ENERGETIQUE DYNAMIQUE).....	144
3.1	Importance du couplage.....	144
3.2	Théorie des modèles DEB	144
3.3	Concept et hypothèses	146
3.4	Un exemple de modèle de bioaccumulation du cadmium: van Haren <i>et al.</i> , 1994	148
3.5	Discussion	148
4	LES MODELES CINETIQUES DE RESEAUX TROPHIQUES	149
5	STRATEGIE DE MODELISATION CHOISIE AU VU DES OBJECTIFS DE L'ETUDE.....	150

Chapitre 5: Modélisation de la croissance de la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen152

1	CHOIX DU MODELE DE CROISSANCE: NIVEAUX DE COMPLEXITE.....	152
1.1	Les modèles de croissance	152
1.2	Hypothèses générales des modèles DEB.....	152
1.3	Modèles de croissance individuelle.....	153
1.4	Simulations du modèle	162
2	PARAMETRISATION DES PROCESSUS PHYSIOLOGIQUES	164
2.1	Relation volume/longueur: Shape	164
2.2	Effet de la température	165
2.3	Nutrition	166
2.4	Paramètres de maintenance	167
2.5	Paramètres intervenant dans la croissance et la reproduction	167
2.6	Récapitulatif des différents paramètres du modèle de croissance	168
2.7	Etude biologique et mathématique des différentes équations différentielles	169
2.8	Calcul du poids total de l'organisme	173
3	SIMULATIONS DU MODELE DEB SUR LES SUIVIS DE CROISSANCE	174
3.1	Définition des conditions initiales et des paramètres à estimer.....	174
3.2	Stratégie 1: fonction nutritive constante.....	175
3.3	Stratégie 2: fonction nutritive variable.....	179
4	CHOIX D'UN MODELE PAR STRATEGIE: TEST DE FISHER.....	183
4.1	Test des coefficients	183
4.2	Résultats du test sur la stratégie 1	184
4.3	Résultats du test sur la stratégie 2	186
5	ANALYSES DE SENSIBILITE.....	189
6	DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS	191
6.1	Validité, pertinence des estimations et de la stratégie de simulation	191
6.2	Comparaison entre sites: interprétation du fonctionnement trophique, simulation long terme et répartition des flux.....	193
6.3	Application et validation sur d'autres sites: Généricité du modèle	196
7	CONCLUSION GENERALE.....	205
ANNEXE 5.1: AUTRES FORMES POSSIBLES DES EQUATIONS DU MODELE DE CROISSANCE TROUVEES DANS LA BIBLIOGRAPHIE		206

Chapitre 6: Modélisation de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, par le couplage à un modèle de croissance de budget énergétique dynamique (DEB) 210

1	CHOIX DU MODELE DE BIOACCUMULATION: MODELE DEB.....	210
1.1	<i>Importance du couplage.....</i>	210
1.2	<i>Equation du modèle DEB de bioaccumulation de Kooijman & van Haren, 1990.....</i>	211
1.3	<i>Simplification du modèle de bioaccumulation</i>	212
1.4	<i>Constitution du modèle</i>	212
2	SIMULATIONS DU MODELE DEB SUR LES SUIVIS DE BIOACCUMULATION	214
2.1	<i>Définition des conditions initiales et des paramètres à estimer</i>	214
2.2	<i>Paramétrisation du modèle de bioaccumulation</i>	214
3	ANALYSES DE SENSIBILITE ET VERIFICATION DU MODELE.....	220
4	CHOIX D'UN MODELE SIMPLIFIE PAR METAL	222
4.1	<i>Simplification possible du modèle de bioaccumulation selon le métal considéré.....</i>	222
4.2	<i>Validation de la simplification: Test Fisher</i>	223
4.3	<i>Bilan des paramètres retenus par métal.....</i>	225
5	DISCUSSIONS	226
5.1	<i>Validité, pertinence des estimations et de la stratégie de simulation</i>	226
5.2	<i>Analyse du modèle sur le long terme.....</i>	232
5.3	<i>Bilan des flux et comparaison bibliographique des paramètres cinétiques.....</i>	235
6	PREDICTION DES CONCENTRATIONS METALLIQUES DANS LE MILIEU PAR L'ANALYSE INVERSE DES DONNEES RINBIO	246
6.1	<i>Principe de l'analyse inverse</i>	246
6.2	<i>Répartition dissous/particulaire sur les sites de l'étude réalisée et prédiction</i>	246
6.3	<i>Comparaison des deux méthodes: modèle empirique de RINBIO, modèle de bioaccumulation</i>	258
7	CONCLUSION GENERALE	263
	ANNEXE DU CHAPITRE 6: DETAIL DES EQUATIONS DU MODELE DE BIOACCUMULATION.....	265

Synthèse et perspectives.....269

Références Bibliographiques.....277

Annexes.....302

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

CONTEXTE DE L'ETUDE

Le milieu marin est contaminé par de nombreux produits chimiques dont des éléments métalliques rejetés par les industries, l'agriculture et les communautés urbaines. Les zones estuariennes et côtières, sous forte influence continentale, sont les plus touchées par cette contamination. Afin de connaître et de suivre l'évolution de la contamination chimique côtière, des programmes de recherche et de surveillance à partir du dosage des métaux dans l'eau et les sédiments ont été mis en œuvre.

Les concentrations de la plupart des métaux dans l'environnement sont de l'ordre de quelques nanogrammes par litre d'eau, ce qui rend les techniques de prélèvement et de mesure complexes. Les risques de contamination au moment de l'échantillonnage et de l'analyse sont nombreux, rendant les mesures délicates. Ces problèmes ont été surmontés par l'utilisation de techniques « ultra-propres » dans l'échantillonnage. Cependant, la mesure directe des contaminants dans l'eau fait appel à des techniques analytiques sophistiquées, difficilement applicables en routine le long d'un linéaire côtier important. Par ailleurs, la variabilité temporelle du milieu littoral ne confère que peu de représentativité à une mesure ponctuelle dans la colonne d'eau. Enfin, le suivi de ces concentrations totales dans le milieu ne renseigne pas directement sur les concentrations des espèces chimiques biodisponibles. Les dosages concernent le plus souvent la totalité des espèces chimiques et non spécifiquement les formes biodisponibles des contaminants étudiés, information indispensable quant à la protection des écosystèmes et à la compréhension des processus de contamination.

Les bioindicateurs

C'est dans cette optique que Goldberg (1975) a proposé de suivre, à l'échelle internationale, les concentrations des contaminants dans les organismes vivants pour surveiller le milieu. C'est le principe des « bioindicateurs quantitatifs » basé sur le fait que les organismes marins concentrent les contaminants, en particulier les métaux divalents, en relation avec les concentrations présentes dans le milieu (Goldberg, 1975; Philips, 1977; Goldberg *et al.*, 1978; Phillips, 1980; Philips et Segar, 1986). Les stratégies de surveillance développées sont diverses ; l'utilisation de mollusques fixés et de poissons relativement sédentaires sont les plus couramment développés dans les programmes de surveillance (ex. Ospar). L'utilisation des moules a été proposée à l'échelle mondiale par Goldberg dès 1975, sous le vocable « Mussel Watch ». Cette proposition a été mise en place avec succès sous deux types de stratégie: celles qui utilisent les populations indigènes de moules sauvages ou cultivées (biomonitorage passif, cas du RNO) (Thibaud et Boutier, 1988; Claisse, 1989; Claisse *et al.*, 1992;

Amiard-Triquet *et al.*, 1999; Claisse *et al.*, 2001) et celles qui ont recourt aux transplants d'individus, provenant d'un site de référence (biomonitorage actif, cas de RINBIO), sur un site d'étude pour un séjour de plusieurs mois dans l'eau. Dans ce dernier cas, les mollusques accumulent les contaminants jusqu'à atteindre un pseudo-équilibre avec le milieu (Kock de, 1983; Fabris *et al.*, 1994; Buestel, 1997; Andral et Stanisiere, 1999; Andral *et al.*, 2001).

La concentration et l'accumulation des métaux divalents chez les organismes aquatiques sont des processus assez complexes. Les degrés d'assimilation et de rétention des métaux traces varient entre les différents genres et espèces (Eisler, 1981) et dépendent des propriétés biochimiques de chaque élément (Bowen, 1966). Pour constituer un bon « bioindicateur quantitatif », l'espèce animale utilisée doit avoir, selon Butler *et al.* (1971) et Philips et Rainbow (1994), les qualités suivantes:

- l'organisme doit concentrer le contaminant, sans effet léthal, aux concentrations rencontrées dans le milieu ;
- il doit être sédentaire afin d'être représentatif de la zone d'échantillonnage ;
- il doit être abondant dans la zone étudiée ;
- il doit avoir une durée de vie suffisamment longue pour permettre l'échantillonnage de plusieurs classes d'âges ;
- il doit avoir une taille suffisante afin de donner une quantité de tissus adéquate pour l'analyse chimique ;
- il doit être euryhalin ;
- il doit concentrer suffisamment pour permettre des dosages sans préconcentration ;
- il doit exister une corrélation entre la teneur en contaminants dans l'organisme et la concentration dans l'eau environnante, la concentration dans les tissus reflétant ainsi la biodisponibilité du métal dans le milieu ;
- les effets de variations de la salinité et de la température doivent être connus.

Autant de qualités ne se trouvent pas réunies dans une seule espèce et un compromis doit être recherché. C'est dans cet esprit que Goldberg (1975) a proposé le concept de « Mussel Watch », comme première étape dans une surveillance globale du milieu marin.

Après un séjour de plusieurs mois dans l'eau, les niveaux mesurés dans les organismes sont le résultat et le reflet chronique du milieu. La moule, *Mytilus sp.*, est un bivalve marin utilisé en tant que bioindicateur pour les métaux (Butler *et al.*, 1971; Goldberg, 1975; Phillips, 1976; Phillips, 1976; Philips, 1977; Cunningham, 1979; Cain et Luoma, 1986; Fisher, 1988; Cossa, 1989; Regoli et Orlando, 1993)

En effet, ces bivalves présentent des caractéristiques qui en font de bons bioindicateurs en raison de:

- leur large répartition géographique allant des régions tempérées aux régions subarctiques ;
- leur mode de vie sessile et euryhalin ;
- leur faculté d'accumuler des métaux présents dans l'environnement dans un facteur de concentration de l'ordre de 10^3 à 10^5 par rapport à l'eau environnante ;
- la stabilité de leur population ;
- leur tolérance à différents stress ;
- la possibilité de les transplanter ;
- leur consommation par l'homme donc vecteur de contamination.

C'est pourquoi les moules sont très largement utilisées dans divers programmes de surveillance visant à établir la variabilité spatiale et temporelle des contaminants de l'environnement côtier (Phillips, 1976; Philips, 1977; Phillips, 1980; Philips et Segar, 1986; Fisher, 1988; Cossa, 1989; Wolfe, 1991; Regoli et Orlando, 1993; Augier *et al.*, 1994; Kaimoussi *et al.*, 2001; Kljakovic Gaspic *et al.*, 2002).

Le genre *Mytilus*, de la famille de Mytilidées (Pélécytopodes) est principalement défini par la forme de sa coquille, en particulier par son embout en position terminale. Selon Soot Ryen (1995), le genre *Mytilus* comprend trois espèces: *Mytilus edulis* Linné, *Mytilus californianus* Conrad et *Mytilus crassitesta* Lischke. Cet auteur fait ensuite la liste des sous-espèces parmi lesquelles *Mytilus galloprovincialis* Lamarck et *Mytilus edulis planutalus* Lamarck, deux moules fréquemment utilisées dans les programmes de surveillance respectivement en Méditerranée et en Océanie (Butler *et al.*, 1971; Daracott et Watling, 1975; Kock de, 1986; Philips et Segar, 1986; Claisse *et al.*, 1992; Joanny *et al.*, 1994; Phillips et Rainbow, 1994; Rainbow, 1995; Haynes et Toohey, 1998; Amiard-Triquet *et al.*, 1999; Boening, 1999; Odzac *et al.*, 2000; Besada *et al.*, 2002; Romeo *et al.*, 2003; Andral *et al.*, 2004; Fung *et al.*, 2004; Kalpaxis *et al.*, 2004; Rainbow *et al.*, 2004).

Les réseaux de surveillance

Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO)

Le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) de l'Ifremer a été mis en place en France par le ministère chargé de l'environnement avec pour premier objectif l'évaluation des niveaux et des tendances de contamination et des paramètres généraux de la qualité du milieu. C'est un réseau de type « passif » dont les premiers prélèvements ont débuté en juin 1974 et ont essentiellement porté jusqu'en 1978 sur les eaux marines. Par la suite, se sont développés les programmes de surveillance des contaminants dans la matière vivante, compartiment mieux adapté

pour répondre aux objectifs du RNO. Les organismes marins, moules et huîtres, sont alors utilisés comme indicateurs quantitatifs de la contamination.

Ainsi, la surveillance de la contamination côtière a été effectuée dès 1979, le long des côtes françaises, en utilisant la moule comme espèce indicatrice. Cette approche, dite de moule témoin (sentinelle), a été utilisée pour surveiller la contamination par les métaux (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn), les organochlorés (DDT, DDD, DDE, lindane, etc.) et les hydrocarbures polycycliques aromatiques. C'est en particulier 100 points de prélèvement de mollusques visités quatre fois par an depuis 1979. La densité de la grille des stations et la fréquence d'échantillon en font un outil remarquable, à ces égards supérieur à la plupart des systèmes de surveillance de contamination côtière équivalents existant à l'étranger.

La base de données acquise depuis 30 ans est importante et procure une vue synoptique de la distribution spatiale de la contamination, de même qu'elle met en évidence les évolutions temporelles (voir rapports annuels RNO et le site internet « www.ifremer.fr/envlit ») (RNO, 1974-2004). Enfin, les prélèvements ayant lieu quatre fois par an (au milieu de chaque trimestre), les variations saisonnières de la teneur en contaminants sont mises en évidence (Buat-Menard *et al.*, 1980; Thibaud et Boutier, 1988; Claisse, 1989; Claisse *et al.*, 1992; Amiard-Triquet *et al.*, 1999; Claisse *et al.*, 2001).

Réseau Intégrateurs Biologiques (RINBIO)

Le Réseau INTégrateurs BIOlogiques (RINBIO), réseau de type actif, a été développé en partenariat entre l'Ifremer, l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse (RMC) et l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire (IRSN) depuis 1996. Il a pour objectif d'évaluer les niveaux de contamination chimique et radiochimique dans chaque unité du référentiel géographique du Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) du bassin Rhône Méditerranée Corse (Comité-de-Bassin, 1995; Andral *et al.*, 1997). Le SDAGE du bassin RMC délimite le littoral par une double bande terrestre et marine, découpée en cinquante zones homogènes. C'est à travers ces cadres territoriaux qu'a été conçu le Réseau Littoral Méditerranéen (RLM) pour disposer d'un dispositif intégré de connaissance et d'évaluation de la qualité des eaux littorales à l'échelle de la façade. Parmi les propositions opérationnelles du RLM, le premier objectif concrétisé a porté sur la connaissance du niveau moyen de la contamination chimique, dans la zone de dilution des apports polluants affectant la partie marine de la zone côtière (champ moyen), en utilisant un organisme biointégrateur, en l'occurrence la moule.

Le nombre réduit de stations RNO et la faible disponibilité de gisements naturels ou cultivés de coquillages ne permettant pas de couvrir l'ensemble des zones homogènes constituant le référentiel géographique du SDAGE en Méditerranée. La technique spécifique de mesure de la contamination chimique au moyen de moules en stations artificielles a été développée dans le cadre du réseau RINBIO. Ce réseau se base sur les capacités bioaccumulatrices de la moule mais utilise la technique

des transplants (bioindicateurs actifs) qui combine le contrôle expérimental réalisé en laboratoire avec le réalisme des expériences pratiquées sur le terrain (Behrens et Duedall, 1981; Phelps, 1983; Regoli et Orlando, 1994; Haynes *et al.*, 1995; Haynes et Toohey, 1998). Cette technique procure de nombreux avantages. La période d'exposition est connue et les stations peuvent être sélectionnées à des endroits où les moules naturelles sont absentes. Les mesures sont optimisées par l'utilisation d'échantillons homogènes au regard de la population d'origine, de la taille, de l'âge et de leur environnement. Elle permet ainsi de déployer stratégiquement des stations le long de gradients physiques et chimiques ou de les placer près de sources potentielles de pollution, comme le sédiment ou les zones de rejet en mer, pour en suivre l'impact (Kock de, 1983; Kock de et Van Het Groenewoud, 1985; Buestel, 1997; Andral et Stanisiere, 1999; Odzac *et al.*, 2000; Andral *et al.*, 2001; Andral *et al.*, 2004).

Les procédures et la méthodologie de traitement des données du réseau RINBIO permettent de discriminer les facteurs physiologiques, notamment la croissance liée aux caractéristiques trophiques du milieu et les facteurs environnementaux qui interagissent sur le signal brut de contamination mesurée dans la moule. A l'échelle du réseau, les données sont ajustées à un individu standard et peuvent être comparées indépendamment de l'hétérogénéité physico-chimique et trophique des sites de stabulation.

PROBLEMATIQUE DE LA THESE

Ainsi, le suivi de la contamination côtière par les métaux, au moyen du bivalve du genre *Mytilus galloprovincialis*, est de pratique courante dans de nombreux programmes de surveillance à travers le monde. Les réseaux nationaux (RNO, RINBIO) et internationaux de surveillance de la contamination côtière fournissent une base de données importante qu'il est intéressant d'exploiter pour mieux comprendre le processus de bioaccumulation. Cependant, les données obtenues nous renseignent bien sur les niveaux de bioaccumulation du milieu, sans tenir compte des différents mécanismes et dynamiques qui y conduisent. Il y a donc un manque de connaissance quant à la signification et la représentativité de la concentration mesurée à l'instant « t ». Résulte-t-elle d'un changement de conditions chimiques, trophiques du milieu environnemental, d'une modification physiologique de l'organisme, ou encore du couplage de plusieurs forçages ? En effet, la valeur de la concentration mesurée dans l'organisme indicateur est la résultante de processus impliqués à différentes échelles: à l'échelle du contaminant (nature du métal, taille molécule, spéciation chimique, biodisponibilité, etc.), à l'échelle de l'organisme récepteur (propriétés membranaires, voies d'entrée, voies de sortie, cycle de vie, filtration, nutrition, etc.) mais aussi à l'échelle de l'environnement intra et extracellulaire (température, conditions trophiques, contamination du milieu, etc.). L'étude de la contamination se heurte en permanence à cette complexité due à la diversité des facteurs abiotiques et biotiques mais surtout à leurs variations et interactions dans l'espace et le temps. Ainsi, la comparaison des

concentrations bioaccumulées entre sites aux potentiels trophiques différents peut s'avérer biaisée du fait de la variabilité spatiale importante des conditions du milieu (température, qualité et quantité nutritive) entraînant de fortes différences dans les taux de croissance selon les sites, pouvant impliquer des différences de niveaux de concentration des organismes indicateurs.

Tout programme de surveillance utilisant des transplants à une large échelle spatiale se trouve confronté au suivi de secteurs hétérogènes du point de vue physico-chimique et trophique. En dépit d'un protocole standardisé, la variabilité des milieux peut brouiller le signal obtenu par la mesure directe des contaminants dans la chair du biointégrateur. Pour certains métaux, la croissance agit comme un facteur de dilution de la quantité de contaminant incorporée, l'amaigrissement comme un facteur de concentration. Les cinétiques de bioaccumulation peuvent varier en fonction de facteurs énergétiques ou selon les propriétés physico-chimiques et hydrologiques du milieu. En conséquence, si l'effet de la physiologie est négligé, la comparaison des niveaux de contamination n'est justifiée qu'à l'intérieur de secteurs géographiques homogènes quant à leur potentiel trophique.

Ces résultats sont confirmés par les nombreux travaux, réalisés à l'échelle internationale, sur l'impact du poids de l'organisme sur le processus de bioaccumulation et la mise en évidence de la relation métal/poids (Boyden, 1977; Cossa *et al.*, 1979; Cossa *et al.*, 1980; George, 1980; Orren *et al.*, 1980; Boalch *et al.*, 1981; La Touche et Mix, 1982; Crescenti *et al.*, 1983; Fisher, 1983; Brix et Lyngby, 1984; Fisher, 1984; Soto *et al.*, 1997; Chan, 1999; Soto *et al.*, 2000; Arai *et al.*, 2002; Saavedra *et al.*, 2003). Ainsi, pour pondérer la contamination mesurée entre secteurs trophiques différents, l'utilisation d'index de correction par la taille ou le poids est fréquente (Simkiss et Taylor, 1981; Fisher, 1984; Soto *et al.*, 1995; Soto *et al.*, 1997). Aussi, l'indice de condition (IC: rapport du poids sec de chair sur le poids sec de coquille), indicateur de l'état physiologique, par sa corrélation avec la concentration en contaminant permet de déterminer un modèle de correction du signal obtenu (Margus, 1985; Hariati, 1986; Okumus et Stirling, 1998; Cossa et Sanjuan, 2002; Orban *et al.*, 2002). Ces modèles sont utilisés pour ajuster les résultats à un individu standard et discriminer les secteurs contaminés à l'échelle du réseau. Ils facilitent la confrontation des données ajustées à celles disponibles chez *Mytilus galloprovincialis* et *Mytilus edulis*. Cependant cette méthode reste empirique (ajustement par corrélations) et non fondée sur des processus physiologiques de la moule.

OBJECTIFS DE LA THESE

L'étude de l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est donc d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes écotoxicologiques et l'interprétation de la bioaccumulation et des transferts à travers les chaînes trophiques. L'objet de ce travail est la modélisation de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule *Mytilus galloprovincialis*, dont le réseau trophique est relativement simple, afin de pouvoir l'utiliser dans différentes zones où les paramètres du milieu sont connus. L'ancrage du modèle est la Méditerranée française (golfe du Lion), mer semi-fermée, soumise à d'importantes pressions anthropiques. Ainsi, les objectifs de la thèse sont de:

- comprendre la signification de la concentration mesurée à l'instant t, par l'étude des cinétiques d'accumulation et de décontamination, et le suivi de la physiologie de l'organisme et des caractéristiques environnementales du milieu ;
- comprendre et prédéfinir les principales voies de contamination des moules, à partir de l'eau et/ou de la nourriture, et les voies de décontamination ;
- comprendre et quantifier l'impact de l'état physiologique et des différentes étapes du cycle biologique de l'organisme bioindicateur sur le processus de bioaccumulation: nutrition, croissance, amaigrissement, reproduction ;
- comprendre et quantifier l'effet des variations environnementales tant chimiques (nature et importance de la contamination du milieu, variation du partitionnement dissous/particulaire, impact de la spéciation et de la biodisponibilité) que biologiques et environnementales (température, conditions trophiques), qui interviennent dans le processus de contamination ;
- relier, par une méthode explicative, les concentrations dans l'organisme vivant à celles du milieu environnant ;
- comprendre et évaluer la contamination chimique effective des sites quelles que soient les conditions trophiques rencontrées dans le golfe du Lion, en s'affranchissant des différences physiologiques dues au trophisme ;
- comparer les différentes stratégies de bioaccumulation des cinq métaux étudiés: métaux régulés et non régulés.

STRATEGIE DE L'ETUDE

L'approche empirique et modélisatrice sont nécessaires pour comprendre et approcher la complexité de la bioaccumulation métallique. Des études expérimentales seules ne sont pas suffisantes pour comprendre les mécanismes d'accumulation des métaux. En effet, une étude complète de bioaccumulation devrait inclure:

- développement d'un modèle conceptuel de bioaccumulation approprié décrivant au mieux les cheminements d'accumulation, et non contraint par des hypothèses d'exposition constante et d'équilibre thermodynamique. Ce modèle devrait être capable d'incorporer les facteurs biologiques et géochimiques gouvernant l'accumulation ;
- mesures des paramètres décrits dans le modèle sous conditions contrôlées ;
- détermination de la variabilité de ces paramètres sous conditions environnementales ;
- prédiction des concentrations métalliques et comparaison de ces valeurs prédites avec les valeurs mesurées sur le terrain ;
- analyses de sensibilité des facteurs pour identifier les processus affectant la bioaccumulation.

Pour remplir chacun de ces objectifs, conjointement aux mesures réalisées sur le terrain, la modélisation a été utilisée comme un outil privilégié. En effet le modèle est:

- **un outil de choix** pour intégrer la variabilité du milieu et la diversité des processus mis en jeu ;
- **un outil de recherche** qui sert à rassembler et à améliorer l'état des connaissances sur le comportement du milieu mais qui peut également, à terme, être employé comme **outil d'aide à la décision** ;
- **un outil pertinent** dans la validation et l'optimisation de l'utilisation des moules comme bioindicateurs quantitatifs, en reproduisant aussi fidèlement que possible l'importance relative des différents processus et leurs variations spatio-temporelles ;
- **un outil opérationnel**, si le modèle est suffisamment validé et si ses limites d'application bien connues, qui permet de tester des modifications dans les entrées du modèle pour en prévoir les conséquences sur le fonctionnement du système. La vision intégrée et globale du processus de bioaccumulation, avec ses variations spatiales et temporelles, peut donner des indications parlantes de l'évolution de la contamination côtière.

Compte tenu du propos et des objectifs du modèle, afin d'intégrer l'effet de l'état physiologique et de la croissance de la moule sur la bioaccumulation des métaux, ainsi que l'effet des variables environnementales (chimiques et trophiques), le modèle de bioaccumulation sera issu d'un couplage

entre un modèle cinétique d'accumulation avec un modèle de croissance, tous deux dépendants de forçages environnementaux. Ainsi, en plus de traiter l'accumulation des métaux traces à partir de la voie dissoute et particulaire des métaux, il tiendra compte de la biologie de l'individu (croissance, ponte, alimentation, respiration) et permettra de mieux comprendre et quantifier l'effet de ces différentes interactions Environnement - Hôte - Contaminant. En effet, pour fonctionner, le modèle de bioaccumulation requiert la formulation d'un modèle de croissance. Les modèles écophysologiques permettent de restituer la croissance individuelle des filtreurs sur la base d'un bilan d'énergie (Kooijman, 1993; Kooijman, 2000). Le taux de croissance représente la connexion entre l'écophysologie et la bioaccumulation. Ce type de modèle permet de pallier aux limites des modèles empiriques développés dans le cadre d'étude: extrapolation possible à d'autres années et reproduction plus fine du processus de croissance liée à la reconstitution des mécanismes d'allocation d'énergie (Jorgensen, 1988; van Haren et Kooijman, 1990; Landrum *et al.*, 1992; van Haren et Kooijman, 1993; Wang et Fisher, 1997b; Grant et Bacher, 1998; Nisbet *et al.*, 2000; Bendell-Young et Arifin, 2004).

ORGANISATION DU MANUSCRIT

Le manuscrit s'articule autour de six chapitres divisés en deux parties. La première partie concerne l'étude expérimentale du processus de bioaccumulation. Elle est divisée en trois chapitres: le premier est consacré à la présentation des généralités concernant la bioaccumulation des métaux traces chez la moule, processus physiologique issu des interactions Métaux - Bioindicateur – Environnement (**Chapitre 1**). Le second chapitre décrit la stratégie expérimentale pour laquelle nous avons opté compte tenu des objectifs de l'étude et des perspectives de modélisation. Ainsi, les divers prélèvements, échantillonnages et techniques analytiques sont présentés (**Chapitre 2**). Enfin, les résultats acquis au cours de ces expérimentations terrains et leurs interprétations font l'objet du troisième chapitre de résultats et discussions (**Chapitre 3**).

La seconde partie se concentre sur le travail de modélisation réalisé dans le cadre de cette étude. Dans un premier chapitre est décrit les généralités concernant les modèles de bioaccumulation et les différentes possibilités de traiter ce processus selon les objectifs d'étude (**Chapitre 4**). Le second chapitre concerne particulièrement la mise en place du modèle de croissance (**Chapitre 5**) alors que le troisième décrit les résultats du couplage croissance – bioaccumulation et ses applications aux réseaux de surveillance (**Chapitre 6**).

CHAPITRE 1

Généralités sur la bioaccumulation des métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule (*Mytilus sp.*)

Chapitre 1: Généralités sur la bioaccumulation des métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule (*Mytilus sp.*)

Le milieu marin, biotope particulièrement riche, est caractérisé à la fois par une remarquable stabilité de ses propriétés fondamentales et une grande variabilité de ses microconstituants. L'eau de mer contient en solution des combinaisons de tous les éléments chimiques mais seulement certains d'entre eux, au nombre de douze, ont des concentrations égales ou supérieures au mg.L^{-1} . Ces douze éléments majeurs interviennent pour 99,4 % en masse du total de la croûte terrestre (O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, Ti, H, P et Mn par ordre d'abondance). Les éléments traces, au nombre de 68, ne représentent en masse que 0,6 % du total et sont à des concentrations inférieures à 10^{-6} M dans l'eau de mer (Miquel, 2001; Neff, 2002).

Ces éléments sont engagés dans des réactions biochimiques et contribuent à l'équilibre du milieu marin. Mais l'apport de contaminants métalliques par l'intermédiaire des effluents industriels et de l'atmosphère, des fleuves et de leur estuaire, peut modifier la composition de l'eau de mer qui peut devenir toxique pour les plantes et les animaux.

L'étude de l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes écotoxicologiques, particulièrement la bioaccumulation et les transferts à travers les chaînes trophiques. Les processus impliqués sont très complexes et sont influencés par le contaminant (taille molécule, spéciation chimique, etc.), l'organisme récepteur (propriétés membranaires, composition chimique, processus actifs, etc.) et l'environnement intra et extracellulaire (température, pH, etc.).

1 Les métaux en milieu marin

Un métal est un élément chimique, issu le plus souvent d'un minerai doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité.

Si les métaux sont souvent indispensables au déroulement des processus biologiques (oligo-éléments), nombre d'entre eux peuvent s'avérer contaminants pour diverses formes de vie, lorsque leur concentration dépasse un seuil, lui-même fonction de l'état physico-chimique (spéciation) de l'élément considéré. C'est le cas du fer (Fe), du cuivre (Cu), du zinc (Zn), du nickel (Ni), du cobalt (Co), du vanadium (V), du

sélénium (Se), du molybdène (Mo), du manganèse (Mn), du chrome (Cr), de l'arsenic (As) et du titane (Ti) (Miquel, 2001). D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent être même préjudiciables comme le mercure (Hg), le plomb (Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (Sb) (Chiffolleau *et al.*, 2001). L'appellation « éléments en traces métalliques » (ETM) ou par extension « éléments traces » est communément utilisée pour désigner les éléments métalliques naturels, caractérisés par une masse volumique élevée, supérieure à 5 g.cm⁻³ (Tableau 1.1).

Tableau 1.1: Table périodique des éléments (l'encadrement indique les éléments étudiés lors de ce travail).

	IA																		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA																								
1 K	¹ H	IIA																						² He																								
2 L	³ Li	⁴ Be																	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne																								
3 M	¹¹ Na	¹² Mg		IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	-	VIIIB	-	IB	IIB	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar																													
4 N	¹⁹ K	²⁰ Ca		²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr																													
5 O	³⁷ Rb	³⁸ Sr		³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe																													
6 P	⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	L	⁷¹ Lu	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn																													
7 O	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	A	¹⁰³ Lw																																												
			<table border="0" style="width: 100%; text-align: center;"> <tr> <td>⁵⁷La</td><td>⁵⁸Ce</td><td>⁵⁹Pr</td><td>⁶⁰Nd</td><td>⁶¹Pm</td><td>⁶²Sm</td><td>⁶³Eu</td><td>⁶⁴Gd</td><td>⁶⁵Tb</td><td>⁶⁶Dy</td><td>⁶⁷Ho</td><td>⁶⁸Er</td><td>⁶⁹Tm</td><td>⁷⁰Yb</td> </tr> <tr> <td>⁸⁹Ac</td><td>⁹⁰Th</td><td>⁹¹Pa</td><td>⁹²U</td><td>⁹³Np</td><td>⁹⁴Pu</td><td>⁹⁵Am</td><td>⁹⁶Cm</td><td>⁹⁷Bk</td><td>⁹⁸Cf</td><td>⁹⁹Es</td><td>¹⁰⁰Fm</td><td>¹⁰¹Md</td><td>¹⁰²No</td> </tr> </table>																	⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb	⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No	
⁵⁷ La	⁵⁸ Ce	⁵⁹ Pr	⁶⁰ Nd	⁶¹ Pm	⁶² Sm	⁶³ Eu	⁶⁴ Gd	⁶⁵ Tb	⁶⁶ Dy	⁶⁷ Ho	⁶⁸ Er	⁶⁹ Tm	⁷⁰ Yb																																			
⁸⁹ Ac	⁹⁰ Th	⁹¹ Pa	⁹² U	⁹³ Np	⁹⁴ Pu	⁹⁵ Am	⁹⁶ Cm	⁹⁷ Bk	⁹⁸ Cf	⁹⁹ Es	¹⁰⁰ Fm	¹⁰¹ Md	¹⁰² No																																			

Hydrogène
Métaux alcalins
Métaux alcalino-terreux
Eléments de transition
Autres métaux
Non métaux
Gaz rares
Lanthanides
Actinides

Les utilisations des métaux sont multiples et très diversifiées, depuis les additifs de plomb dans les carburants jusqu'aux sels d'argent de l'industrie photographique, au nickel ou au cadmium des batteries d'accumulateurs, au zinc des gouttières ou au chrome des aciers inoxydables, au cuivre de l'industrie électrique ou à l'arsenic des produits phytosanitaires. Les sources de contamination le sont par conséquent aussi. Durant toutes les phases d'élaboration, d'utilisation et/ou de recyclage de ces produits, des métaux sont rejetés dans l'environnement, soit directement dans les eaux continentales ou marines, soit dans l'atmosphère transportés par les vents, associés aux aérosols avant de se déposer par voie sèche ou humide à la surface de la terre ou de l'océan.

Ainsi, les métaux traces sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, à la fois parce qu'ils sont naturellement présents (sources naturelles) ou parce que certaines activités de l'homme favorisent leur dispersion (source anthropique). Enfin, ils présentent un danger potentiel pour le

consommateur de produits marins du fait de leur possibilité de concentration dans les espèces marines, de leur élimination difficile et de leur large répartition dans le milieu aquatique.

1.1 Situation générale des métaux en Méditerranée

Comme son nom l'indique, la Méditerranée est une mer semi-fermée, entourée de trois continents, les apports atmosphériques et telluriques sont donc importants. Sa superficie est de $2,5 \cdot 10^{12} \text{ m}^2$, alors que son bassin versant représente $1,8 \cdot 10^{12} \text{ m}^2$. Le rapport des surfaces bassin versant sur mer est donc de 0,7 alors qu'il est de 0,3 pour l'océan mondial. Cet effet du bassin versant reste toutefois inférieur à ce que subit la mer Noire où le rapport des surfaces respectives atteint 4,4. Dans la vingtaine de pays riverains de la Méditerranée sont hébergés près de 400 millions d'habitants, dont 100 millions de résidents sur la zone côtière, recevant 120 millions de visiteurs par an. En conséquence, au lessivage naturel des sols et à l'érosion éolienne, s'ajoutent les apports (ou rejets) liés aux activités industrielles, agricoles et urbaines du bassin versant. De plus, les apports atmosphériques, inclus dans la circulation atmosphérique, peuvent venir de régions extérieures au bassin versant: Europe du Nord et régions sahariennes.

Les premières mesures fiables d'éléments traces, réalisées en 1983, ont montré des profils verticaux très différents en Méditerranée de ceux mesurés dans les océans Atlantique et Pacifique (Ruiz-Pino *et al.*, 1990; Ruiz-Pino *et al.*, 1990; Ruiz-Pino *et al.*, 1991). Dans ces deux océans, pour le zinc et le cadmium, par exemple, les profils verticaux s'apparentaient à ceux des éléments nutritifs, à savoir de très faibles concentrations en surface et une augmentation progressive en profondeur. En Méditerranée, ces métaux traces sont plus concentrés dans les couches supérieures que dans les couches inférieures où ils restent en quantité relativement stable. Ces profils particuliers en Méditerranée ont été interprétés par un état non stationnaire, les apports superficiels étant plus forts que le transfert vertical par l'activité biologique et les mouvements hydrologiques. Cette caractéristique a permis aux chercheurs d'analyser avec plus de facilité l'évolution de la concentration des métaux traces (mercure, cadmium, plomb, cuivre et zinc) provenant de l'atmosphère et des rivières: dus pour l'essentiel aux activités humaines. Le tableau 1.2 ci-après présente les statistiques sur les niveaux moyens de contamination, à l'échelle des grandes façades du littoral pour les périodes 1979-1993 et 1993-1999 (RNO, 1974-2004).

Pour que ces statistiques soient représentatives d'un état moyen du littoral, un traitement d'élimination des valeurs extrêmes a été nécessaire. En effet, les fortes valeurs rencontrées sur certains sites (pour le cadmium en Gironde par exemple) peuvent fausser la représentativité de la moyenne de la façade concernée (élimination itérative des valeurs extérieures à l'intervalle [moyenne \pm 3 x écart-type]). Par

contre, les minima-maxima indiqués portent sur les populations totales de façon à donner une idée des gammes de concentration effectivement rencontrées (RNO, 1974-2004).

Tableau 1.2: Données statistiques sur les concentrations de 5 métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) dans la chair de moules sur deux périodes (1979-1993, 1993-1999) (RNO, 1974-2004). Nb: nombre d'observations. Moy.: moyenne exprimée par rapport au poids sec. Mini-max: concentrations minimales et maximales rencontrées avant élimination des valeurs extrêmes (voir texte).

	Paramètre	1973-1993		1993-1999	
		Manche-Atlantique	Méditerranée	Manche-Atlantique	Méditerranée
Hg (mg.kg⁻¹)	Nb.	1793	943	647	350
	Moy.	0,12	0,17	0,13	0,15
	Ecart-Type	0,06	0,1	0,09	0,09
	Min-Max	0,01-0,83	0,02-1,24	0,01-0,7	0,03-0,66
Cd (mg.kg⁻¹)	Nb.	1868	985	649	350
	Moy.	1,1	0,83	0,87	0,87
	Ecart-Type	0,59	0,37	0,73	0,86
	Min-Max	0,2-13	0,09-36,2	0,15-14,6	0,21-7,95
Pb (mg.kg⁻¹)	Nb.	1852	994	649	350
	Moy.	2,27	3,06	1,97	2,6
	Ecart-Type	1,13	2,38	1,25	2,65
	Min-Max	0,15-13,7	0,1-83,2	0,5-14,6	0,1-18,8
Cu (mg.kg⁻¹)	Nb.	1862	1015	649	350
	Moy.	7,2	7,1	7,08	8,49
	Ecart-Type	1,5	2	1,69	11,5
	Min-Max	0,9-33,9	1,3-52,2	3,7-1,6	2,3-132
Zn (mg.kg⁻¹)	Nb.	1872	1000	649	350
	Moy.	93,4	154	109	147
	Ecart-Type	38	55,2	65,4	53,5
	Min-Max	24-546	43-615	33-391	51-373

Sur une période plus récente, la comparaison des niveaux de contamination métallique trouvés dans le cadre des réseaux de surveillance le long du linéaire côtier français permettent d'observer les différences entre la Méditerranée (réseau RNO: période 1991-1996 et réseau RINBIO: campagne 1998 et 2000, valeur ajustée pour un indice de condition (IC, rapport du poids sec de chair sur le poids sec de coquille) de 0,124 mg.kg⁻¹ p.s.), l'Atlantique et la Manche (Tableau 1.3).

Tableau 1.3: Comparaison des concentrations pour les 5 métaux étudiés chez les mollusques bivalves des deux réseaux de surveillance français. Concentrations exprimées en mg.kg⁻¹ de poids sec de chair (RNO, 1974-2004; Andral et Stanisiere, 1999; Andral *et al.*, 2001).

	Hg (mg.kg ⁻¹)	Pb (mg.kg ⁻¹)	Cd (mg.kg ⁻¹)	Cu (mg.kg ⁻¹)	Zn (mg.kg ⁻¹)
	Moy. Min-Max	Moy. Min-Max	Moy. Min-Max	Moy. Min-Max	Moy. Min-Max
RNO Méditerranée	0,1 0,03-0,6	0,9 0,03-17,3	2,62 0,1-34,6	5,9 2,3-29,7	153,3 47-371
RNO Atlantique	0,1 0,01-0,3	0,9 0,01-2,5	2,18 0,6-6,8	7,2 5-9,9	113,4 40-407
RNO Manche	0,1 0,01-0,47	1,1 0,01-6	1,61 0,4-4,9	6,7 5-9,9	79,8 30-289
RINBIO 19998	0,2 0,1-0,5	1,2 0,9-3,7	1,8 0,7-2,8	6,7 4,2-14,5	123,3 85,2-178,8
RINBIO 2000	0,1 0,05-0,34	0,9 0,1-5,85	1 0,5-5,4	7,4 5,2-18,3	148,3 116,1-203,2

Ainsi, il est à noter que les niveaux sont sensiblement du même ordre de grandeur, hormis pour les maximums, qui se retrouvent dans tous les cas plus importants en Méditerranée (RNO Méditerranée) qu'en Atlantique ou Manche, mettant en évidence des disparités importantes sur ce littoral. Ces « hot spots » sont mis en évidence dans le cadre des différents réseaux de surveillance. Il s'agit de:

- la petite rade de Toulon (Balaguier) et les étangs Palavasiens pour le Hg ;
- l'Etang de Bages pour le Cd ;
- la petite rade de Toulon et de Marseille pour le Pb ;
- l'Etang de Bages et la rade de Toulon pour le Cu ;
- l'Etang de Bages et du Méjean et la station mer de Banyuls pour le Zn.

Dans cette étude, cinq métaux, suivis dans le cadre du RNO et de RINBIO seront étudiés en particulier: le mercure, le cadmium, le plomb, le cuivre et le zinc. Pourquoi distinguer ces cinq métaux ? Pour les trois premiers, il y a d'une part une raison historique. Les premiers biochimistes ont distingué ces trois métaux en raison de leur affinité avec le soufre qui permettait d'identifier les protéines « qui précipitent lourdement » ou donnent facilement des sels (sels de mercure, sels de plomb, etc.). De plus, ils se transportent et changent de forme chimique, ils ont une conductivité électrique élevée qui expliquent leur utilisation dans de nombreuses industries. Enfin, ils présentent une certaine toxicité pour l'homme, entraînant notamment des lésions neurologiques plus ou moins graves. Pour compléter l'étude, le Cu et le Zn seront aussi évoqués. En effet, contrairement aux trois précédents, ces deux métaux sont indispensables au déroulement des processus biologiques et deviennent toxiques qu'au-delà d'un certain seuil.

Au niveau Méditerranéen, les teneurs de ces cinq métaux demeurent importantes et varient de façon importante le long du littoral (Figure 1.1).

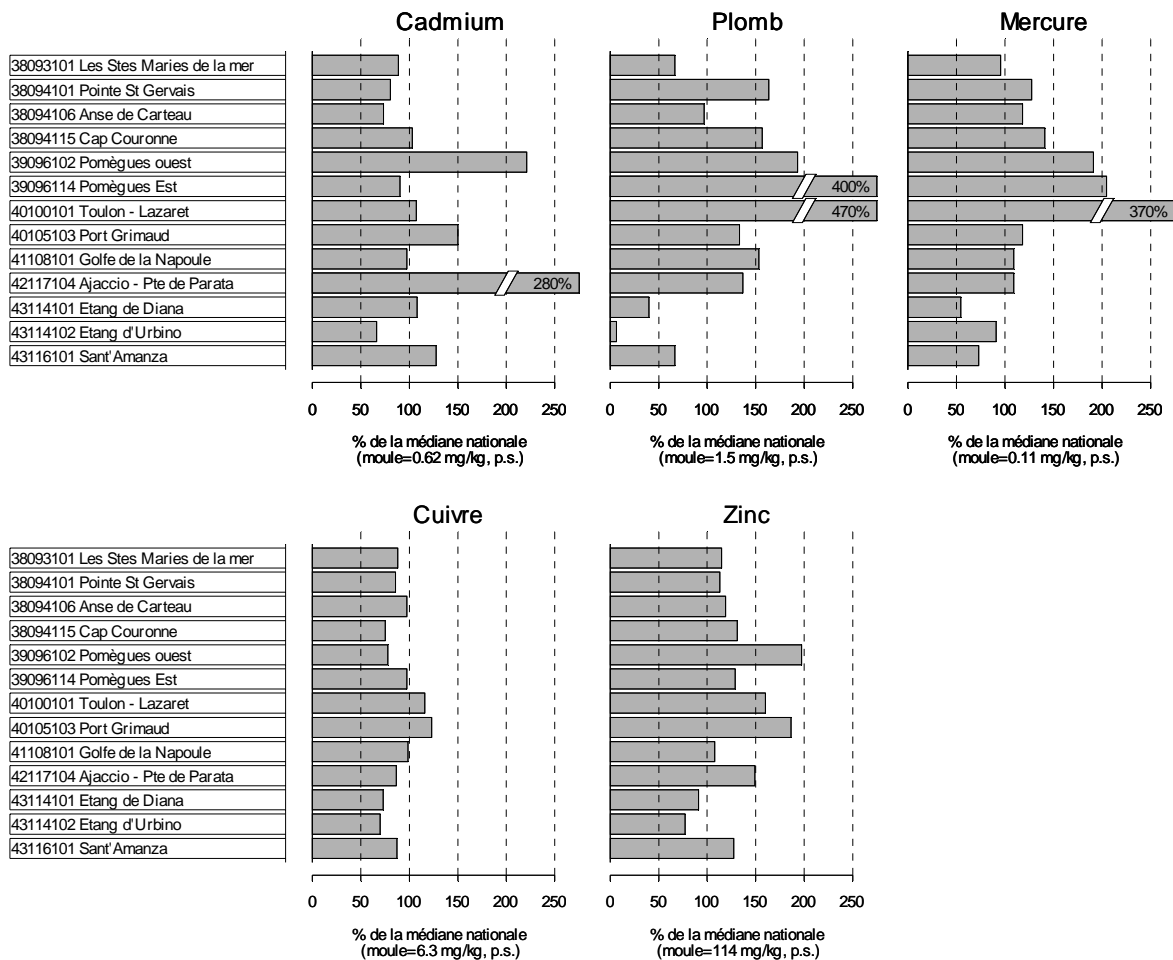


Figure 1.1: Résultats RNO: comparaison des concentrations en contaminants aux médianes nationales pour les trois dernières années (Bulletin de la Surveillance, édition 2004 du laboratoire côtier Provence Azur Corse). Concentrations exprimées en mg.kg⁻¹ de poids sec de chair de moule.

1.2 Le mercure

1.2.1 Propriétés fondamentales: physiques, chimiques et biologiques

Le mercure est un métal dont la dynamique dans l'environnement est conditionnée par trois propriétés fondamentales: physique, par sa volatilité à température ambiante ; chimique, par la stabilité de ses liaisons avec le carbone et le soufre ; et biologique par sa très forte bioconcentration et sa toxicité. Son cycle biogéochimique fait intervenir des conversions d'espèces chimiques (Tableau 1.4) qui se traduisent par des changements de phase (liquide, solide, gaz) et, en conséquence des comportements très différents dans l'environnement. Les composés du mercure se divisent en deux classes chimiques principales: le mercure inorganique (incluant le mercure élémentaire) et le mercure organique (incluant le méthylmercure).

Tableau 1.4: Les principales espèces du mercure dans les eaux naturelles (Cossa et Ficht, 1999): valence, dénomination et formule chimique.

Valence	Dénomination	Formule chimique
0	Mercure élémentaire	Hg^0
II	Ion mercurique libre	Hg^{2+}
II	Chlorocomplexes	$\text{HgCl}^+, \text{HgCl}_2, \text{HgCl}_3^-$
II	Hydroxocomplexes	$\text{Hg}(\text{OH})^+, \text{Hg}(\text{OH})_2$
II	Thiocomplexes	$\text{HgSR}, \text{CH}_3\text{HgSR}$
II	Monométhylmercure	CH_3HgCl
II	Diméthylmercure	CH_3HgCl_3
II	Sulfure de mercure	HgS
II	Sélénure de mercure	HgSe
II	Complexes fulviques et humiques	

Liquide et volatil à température ambiante, le mercure élémentaire (Hg^0) est un élément constitutif de l'écorce terrestre. C'est le seul métal liquide à température ambiante. Aussi, en raison de ses propriétés de partage et de gradients de concentration à l'interface air - eau, cette forme élémentaire est stable dans les conditions naturelles et préférentiellement transférée dans l'atmosphère (Miquel, 2001). Le mercure inorganique existe aussi à l'état naturel à la valence II. Oxydé, il forme principalement des composés divalents. Les composés mercuriels ne sont stables que dans un domaine de concentration limité ; les réactions de précipitation ou de complexation, par des ligands anioniques, produisent toute sa dismutation en sel mercurique. Les ions mercuriels forment des composés stables avec le carbone, l'azote, le chlore,

le brome, l'iode et surtout le soufre et le sélénium. Ces complexes sont des espèces chimiques abondantes dans les milieux aqueux naturels, en particulier les chlorocomplexes dans l'eau de mer. La forme la plus répandue dans la croûte terrestre est le sulfure de mercure (HgS) sous forme de cinabre, présentant une solubilité très faible (Cossa et Ficht, 1999).

Le mercure se démarque des autres métaux par une forte tendance à former des liaisons covalentes plutôt que ioniques. En particulier, sa liaison avec le carbone est très forte. Le mercure divalent peut aussi être méthylé dans les eaux faiblement oxygénées sous forme de mono et/ou diméthylmercure. Le méthylmercure est particulièrement stable alors que le diméthyl, volatil, l'est beaucoup moins (Cossa *et al.*, 1990). La méthylation est principalement le fait des organismes, la méthyl-cobalamine agissant comme agent méthylant, sans intervention de systèmes enzymatiques. Elle a été constatée dans les sédiments sous l'action des micro-organismes et dans la colonne d'eau en présence de phytoplancton. Dans l'environnement, les composés méthylés ont une place particulièrement importante dans le cycle biogéochimique. Le monométhylmercure, CH_3Hg^+ , ainsi formé, a une très grande faculté de biomagnification dans les chaînes alimentaires et sa proportion augmente progressivement quand on passe d'un échelon trophique au suivant.

1.2.2 Utilisations

Le mercure est rare dans le milieu naturel: il se trouve cependant dans les roches, parfois à des concentrations justifiant une exploitation. Le mercure est extrait du cinabre (sulfure de mercure), par des techniques minières classiques. Le mercure, libéré sous forme de vapeur, est recueilli par condensation.

Le mercure est utilisé par l'homme dans de multiples domaines. Il a été largement utilisé dans l'agriculture (pesticide), comme fongicide pour les papeteries et les industries de peinture, pour le traitement des minerais d'or et d'argent, dans l'industrie catalytique et l'électrolyse, dans les équipements électroniques et électriques, les lampes, les explosifs, les batteries et les instruments de mesures (Boudou, 1982; Fitzgerald et Clarkson, 1991; Lindqvist, 1991).

1.2.3 Cycle et sources naturelles et anthropiques

Le mercure est dégazé ou émis vers l'atmosphère par différents processus naturels qui sont principalement: le dégazage par les sols et la végétation (zones de dépôts géologiques riches en mercure, minerais du cinabre), la volatilisation du mercure à partir des eaux naturelles et les émissions d'origine volcanique (Lindqvist et Rhode, 1985; Schroeder *et al.*, 1989; Lindqvist, 1991).

Le dégazage naturel de l'écorce terrestre et les activités humaines constituent les sources principales de mercure mobilisé dans l'environnement. Le transfert du mercure s'effectue très schématiquement par volatilisation, déposition sèche et pluie, transport fluviatile et sédimentation. La part anthropique du mercure mobilisé à l'échelle planétaire est estimée à plus de 50 %. La contamination par le mercure est ubiquiste en raison de sa grande mobilité et les systèmes aquatiques en sont particulièrement affectés. Actuellement, la principale source est la réémission de mercure anthropique déposé. Les sources ponctuelles anthropiques sont par ordre d'importance: la combustion des hydrocarbures fossiles, en particulier le charbon, l'incinération d'ordures ménagères et hospitalières, et les procédés industriels (fabrication de la soude caustique, métallurgie non-ferreuse, etc.). Les sources diffuses sont nombreuses: tubes fluorescents, piles, thermomètres, peintures, gaz d'échappement des véhicules, décharges d'ordures, certains dépôts d'armes, sols contaminés et certaines exploitations de gaz naturel (Cossa et Ficht, 1999).

Les émissions atmosphériques de mercure dues à l'activité humaine ont augmenté d'environ 4,5 fois depuis le début du siècle dernier (Mason *et al.*, 1994) et plus des deux tiers de la production du mercure ont été effectués au cours du vingtième siècle. Selon Fitzgerald (1989), environ 30 à 40 % des émissions totales annuelles du mercure dans l'atmosphère sont d'origine anthropique (Fitzgerald et Watras, 1989). Les estimations de Mason *et al.* (1994) sont beaucoup plus sévères: c'est de 70 à 80 % des émissions actuelles vers l'atmosphère qui sont estimées être d'origine anthropique. L'augmentation des émissions anthropiques de mercure a entraîné depuis le siècle dernier une augmentation d'un facteur trois des concentrations en Hg dans l'atmosphère et les eaux de surface de l'océan.

1.2.4 Propriétés biologiques et toxicité

Le mercure est le seul élément métallique dont l'introduction dans le milieu marin par l'activité humaine ait entraîné la mort d'hommes. Quarante huit décès, sept cents paralysés et plusieurs milliers d'individus atteints ont en effet été recensés suite au déversement de cent cinquante tonnes de mercure dans la baie de Minamata, au sud du Japon, au cours des années cinquante et soixante. Cette maladie tragique fut le résultat de l'ingestion, par des pêcheurs et leur famille, de poissons contaminés par un dérivé neurotoxique du mercure, le méthyl-mercure.

La toxicité aiguë du mercure (introduit sous forme inorganique) pour les mollusques varie de $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ à plus de $5000 \mu\text{g.L}^{-1}$. Elle varie en outre avec la température et la salinité du milieu: elle augmente généralement avec la température et à faible salinité (Marchand et Kantin, 1997). Les larves et les embryons figurent parmi les plus sensibles. Le mercure est donc considéré comme un élément extrêmement toxique pour la vie aquatique puisque les doses létales les plus basses sont inférieures à 10

$\mu\text{g.L}^{-1}$ à certains stades du développement d'espèces déjà constatées comme très sensibles (GESAMP, 1997). Les concentrations sans effet sont inférieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Pour des teneurs inférieures à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, différents effets sublétaux peuvent se manifester comme une perturbation de la respiration, un retard de croissance et des effets sur la reproduction. Les effets histopathologiques relevés concernent surtout les branchies et le système digestif des organismes marins. Ils sont observés pour des concentrations supérieures à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ et des durées de contamination relativement longues. Il est donc normal que les taux de mercure soient contrôlés. En France, le Conseil supérieur de l'hygiène publique (CSHP) propose une norme de tolérance de $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ (poids humide) chez les poissons en bout de chaîne alimentaire (dont le thon) et de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (poids humide) pour les autres produits de la pêche. (Marchand et Kantin, 1997). Le Règlement (CE) n° 466/2001 fixe les quantités maximales de certains contaminants: nitrates, aflatoxines, plomb, cadmium, mercure, monochloro-propane-1, 2 diol (3-MCPD), dioxines, ochratoxine A, patuline et l'étain inorganique. La fixation de teneurs maximales pour certains contaminants vise à réduire la présence de ces contaminants dans certaines denrées alimentaires aux niveaux les plus faibles que permettent raisonnablement de bonnes pratiques de fabrication ou agricoles, afin d'obtenir un niveau élevé de protection de la santé publique, en particulier pour les groupes sensibles de la population: enfants, personnes allergiques, etc. (Règlement (CE) n° 221/2002, mise à jour de l'annexe concernant les teneurs maximales en métaux lourds) (http://www.admi.net/eur/loi/leg_euro/fr_301R0466.html).

1.2.5 *Le mercure en méditerranée française*

Les niveaux de concentration rencontrés dans les mollusques prélevés le long de la côte méditerranéenne française dans le cadre du RNO (Figure 1.1), sont élevés et supérieurs à la médiane nationale pour les secteurs de Toulon Lazaret (3,7 fois la moyenne nationale) et dans une moindre mesure de Pomègues (2 fois la médiane nationale). Elles restent inférieures au seuil réglementaire de 1 mg.kg^{-1} (p.h). Il n'apparaît pas de tendance nette à la décroissance des niveaux, en particulier pour les secteurs présentant les plus fortes contaminations (Tableau 1.2).

En ce qui concerne les résultats de RINBIO, les ordres de grandeur sont les mêmes que ceux observés par le RNO (Tableau 1.3 et Figure 1.2 et 1.3). Le niveau moyen se situe en dessous de $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ (p.s.) avec des niveaux très importants dans le complexe des étangs Palavasiens (maximum atteint dans l'étang de Vic: $0,34 \text{ mg.kg}^{-1}$ p.s.). A un degré moindre, un pic relatif ($0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$ p.s.) est observé dans l'étang de Lapalme. Pour les stations mer, la station de Balaguier présente un pic important ($0,25 \text{ mg.kg}^{-1}$ p.s.) qui témoigne d'une contamination par le mercure de la petite rade de Toulon. Le secteur de Fos-Marseille fait état de niveaux moins significatifs.

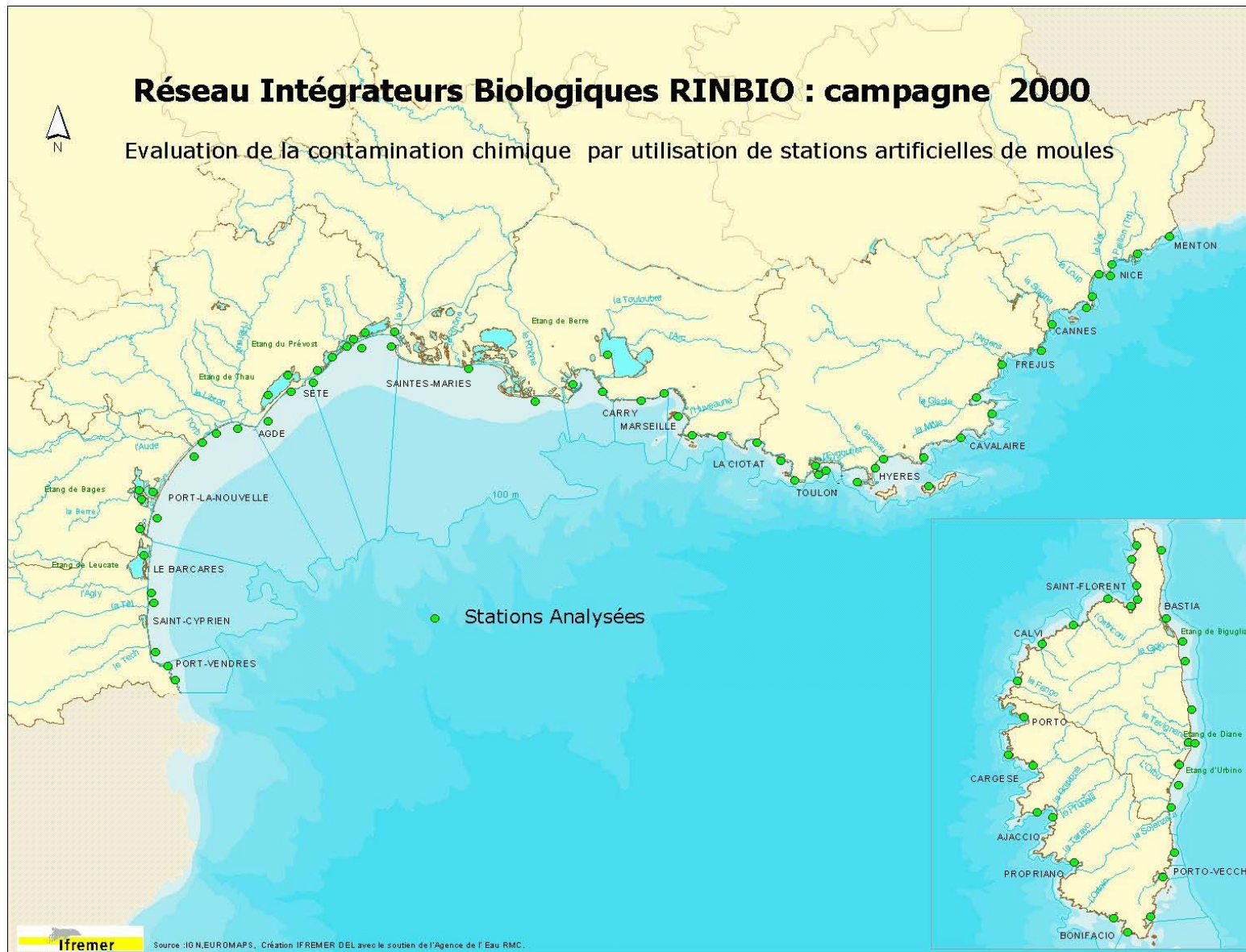


Figure 1.2: Stations du réseau de surveillance RINBIO (campagne 2000).

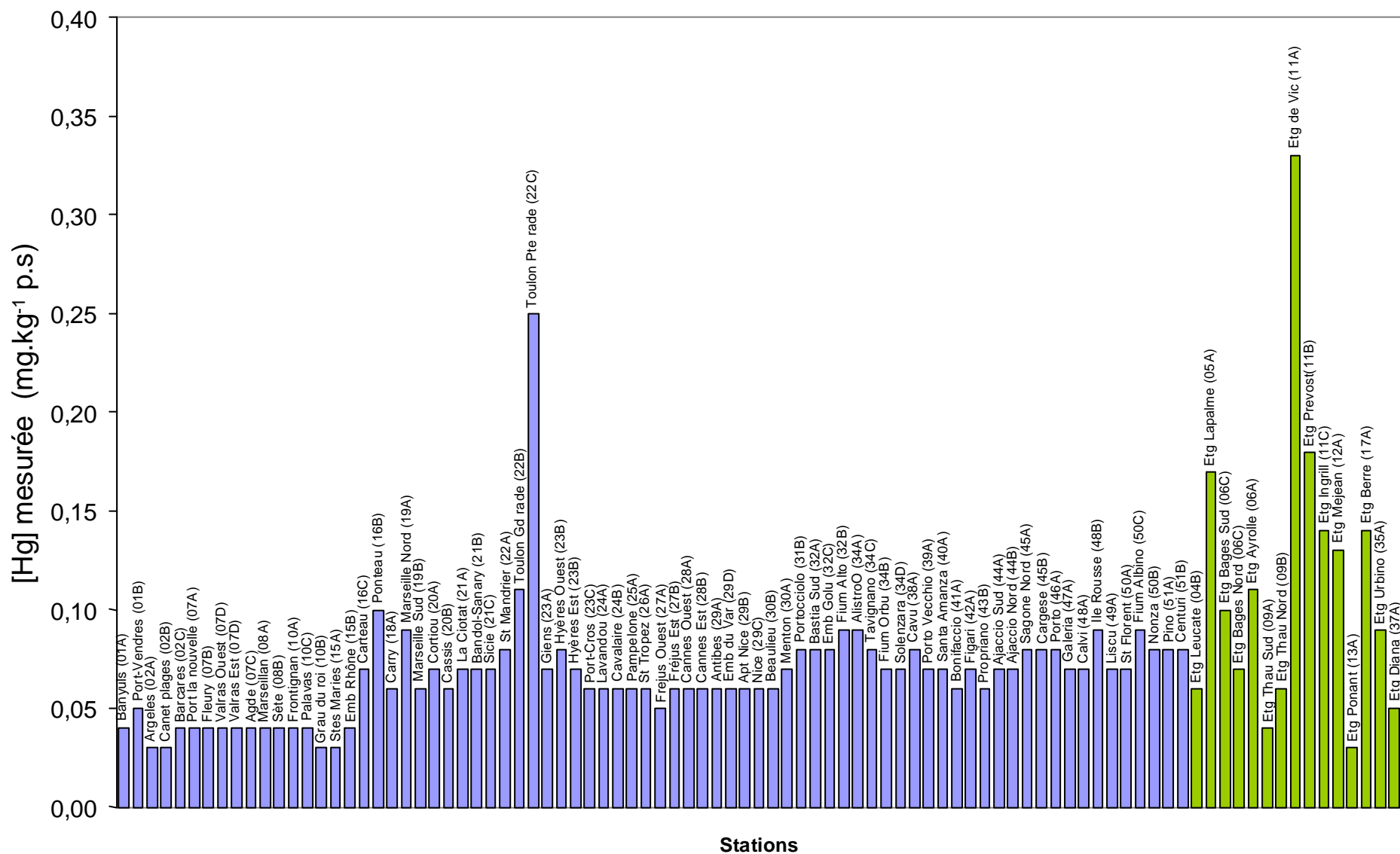


Figure 1.3: Contamination par le mercure du littoral méditerranéen français (Réseau RINBIO, campagne 2000). Concentrations en mg.kg⁻¹ de poids sec de chair de moules mesurées le long des stations de surveillance. En bleu les stations en mer, en vert les stations lagunaires.

1.3 Le cadmium

1.3.1 Propriétés fondamentales

Le cadmium a une grande résistance à la corrosion ; son point de fusion est bas ; il a une bonne conductivité de l'électricité ; ses produits dérivés ont une bonne résistance aux fortes températures ; il présente des caractéristiques chimiques proches de celles du calcium, en particulier le rayon ionique, facilitant ainsi sa pénétration dans les organismes (Borchardt, 1985).

Le cadmium est un élément rencontré en milieu aquatique sous diverses formes physiques (dissoute, colloïdale, particulaire) et chimiques (minérale ou organique). Un ensemble de variables physico-chimiques du milieu (salinité, pH, potentiel redox, caractéristiques sédimentologiques, nature géochimique des particules, concentration en chlorures) gouvernent les transformations du cadmium dans l'environnement (Gonzalez *et al.*, 1999; Chiffolleau *et al.*, 2001). La distinction entre les trois formes dissoutes, colloïdales et particulaires (Tableau 1.5) se fait par filtration et ultrafiltration, dont les seuils sont fixés arbitrairement en fonction de leur taille :

- les formes dissoutes (< 1 nm) de cet élément en milieu aquatique sont des espèces libres (Cd^{2+}) et formées par des associations (complexation) de cadmium avec des composés (ligands ou complexant) minéraux ou organiques. Contrairement au mercure, l'ion libre du cadmium se trouve majoritairement dans le milieu. Ainsi, à pH=8, la quasi-totalité du cadmium est présent sous forme Cd^{2+} . Plus la salinité augmente, plus la concentration en Cd^{2+} diminue (Campbell, 1995). Pour des pH supérieurs à 8, le cadmium précipite avec les carbonates. En zone côtière, lors du mélange des eaux douces avec l'eau de mer, le cadmium forme des complexes très stables avec les chlorures: les chloro-complexes (CdCl_2 , CdCl^+ , CdCl_3^- et CdCl_4^{2-}). Pour des salinités faibles, c'est l'espèce CdCl^+ qui domine, alors qu'en milieu marin, c'est CdCl_2 qui est majoritaire (Cossa et Lassus, 1989).
- les formes colloïdales (de 450 à 1 nm) lorsqu'il se fixe à des oxydes de fer, de manganèse, des hydroxydes, des carbonates, des argiles ou de la matière organique colloïdale.
- les formes particulaires (> 0,45 μm) se font par intégration du cadmium dans la structure cristalline de minéraux détritiques (bruit de fond géochimique), par liaison à une fraction d'origine organique (carbonates, restes d'organismes, pelotes fécales), par précipitation avec différentes fractions minérales (carbonates, phosphates, oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, sulfures) et par adsorption sur des phases de différentes natures (argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse)(Gonzalez *et al.*, 1999).

Tableau 1.5: Distribution selon la taille de quelques espèces chimiques du cadmium dans les eaux naturelles (Cossa et Lassus, 1989).

Solution vraie	<ul style="list-style-type: none"> - Ions libres - Complexes inorganiques - Complexes organiques <p><u>Ex:</u> Cd²⁺, CdCl⁺</p>
Colloïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Colloïdes minéraux - Complexes organiques de PM élevé - Métal adsorbé <p><u>Ex:</u> CdCO₃, CdS, Cd-Ac. Humiques, Cd adsorbé sur des hydroxydes</p>
Particulaires	<ul style="list-style-type: none"> - Précipités inorganiques et organiques - Organismes vivants <p><u>Ex:</u> Cd adsorbé sur particules, Cd adsorbé par les organismes</p>

1.3.2 Utilisations

Le cadmium est naturellement présent à l'état de traces dans les roches superficielles de l'écorce terrestre, ce qui en fait un élément plus rare que le mercure et le zinc. Il y a deux origines principales de présence de cadmium:

- le cadmium primaire est principalement associé au zinc dans les minerais de zinc (blende) (0,01 à 0,05%) et donc sous-produit de la métallurgie du zinc qui donne en moyenne 3 kg de cadmium par tonne de zinc. Le cadmium est également présent dans des minerais de plomb et de cuivre ainsi que dans des phosphates naturels (Jordanie, Tunisie). Les usages de cadmium se situent principalement en électricité (accumulateurs), en électronique, en métallurgie (traitement des surfaces par cadmiage) et dans l'industrie des matières plastiques (stabilisateur de polymères) (Ramade, 1992).

- le cadmium secondaire est produit par recyclage (accumulateurs Ni/Cd, alliages Cu/Cd, poussières d'aciéries, incinération d'ordures ménagères) représentant des causes de pollution de l'environnement. A l'image du mercure, les combustions des dérivés fossiles du carbone introduisent également ce métal dans l'atmosphère (combustion produits pétroliers et charbon). Aussi, le transport de ce polluant peut couvrir de grandes distances.

1.3.3 Cycle et sources naturelles et anthropiques

Le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet atmosphérique. Dans l'eau, le cadmium

provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines.

1.3.4 Propriétés biologiques et toxicité

Contrairement à de nombreux métaux, le cadmium n'a aucun rôle métabolique connu et ne semble pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme des êtres vivants. Il remplace parfois le Zn dans des systèmes enzymatiques carencés en Zn chez le plancton (Price et Morel, 1990; Lane et Morel, 2000).

Le cadmium présente des risques chez le consommateur. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées. Chez l'homme, le phénomène de toxicité aiguë est connu depuis 1950 sous le nom de syndrome d'Itai-Itai défini par l'association d'une insuffisance rénale avec ostéoporose (démminéralisation et fragilisation des os) et ostéomalacie (démminéralisation et déformation des os). Son nom provient des cris poussés par les malades, riziculteurs âgés de 40 à 60 ans, du bassin de la rivière Jintsu au Japon, intoxiqués par l'eau de boisson et la consommation de riz contaminés par les rejets d'une usine de métaux non ferreux.

Le JECFA (Joint Expert Committee for Food Additives) comité mixte FAO/OMS, a recommandé chez l'homme une dose hebdomadaire tolérable (DHT) de 7 µg de cadmium par kilogramme de poids corporel et par semaine. Il faut noter que, outre la boisson et la nourriture, le tabagisme est une source importante de cadmium notée dans toutes les études épidémiologiques. De la même façon que pour le mercure, le règlement (CE) n° 466/2001 fixe les quantités maximales de cadmium dans les denrées alimentaires (1 mg.kg⁻¹ poids humide). Cependant, il ne présente pas de toxicité aiguë pour les organismes marins à des concentrations susceptibles d'être rencontrées dans le milieu. Au niveau sublétal¹, des concentrations de 0,05 à 1,2 µg.L⁻¹ peuvent provoquer des effets physiologiques (anomalies dans le développement embryonnaire et larvaire chez mollusques bivalves) et des inhibitions de croissance (Chiffolleau *et al.*, 2001).

¹ Effets sublétaux: qui ne provoquent pas la mort des individus mais des dysfonctionnement métaboliques ou physiologiques.

1.3.5 *Le cadmium en méditerranée française*

Les concentrations dans les mollusques mesurées dans le cadre du RNO sont dans l'ensemble voisines de la médiane nationale et inférieures au seuil réglementaire de 1 mg.kg^{-1} (p.h.) (Tableau 1.2). Les secteurs de Ajaccio (Pointe de la Parata) présentent des concentrations relativement élevées (2,8 fois la médiane nationale). La tendance générale est à la décroissance des concentrations, particulièrement visibles sur le secteur de delta du Rhône. Les niveaux RINBIO 2000 sont du même ordre de grandeur que les moyennes RNO observées en Méditerranée (Tableau 1.3 et Figure 1.4). Les niveaux sont équivalents en mer ouverte et en lagune, à l'exception de la lagune de Bages qui atteint des concentrations de $5,82 \text{ mg.kg}^{-1}$ (p.s.). Ces niveaux sont plus élevés qu'en 1998. Les teneurs sont supérieures au nouveau seuil de 1 mg.kg^{-1} poids humide fixé par le règlement CE n° 466-2001 concernant les teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, confirmant l'interdiction de commercialisation en vigueur.

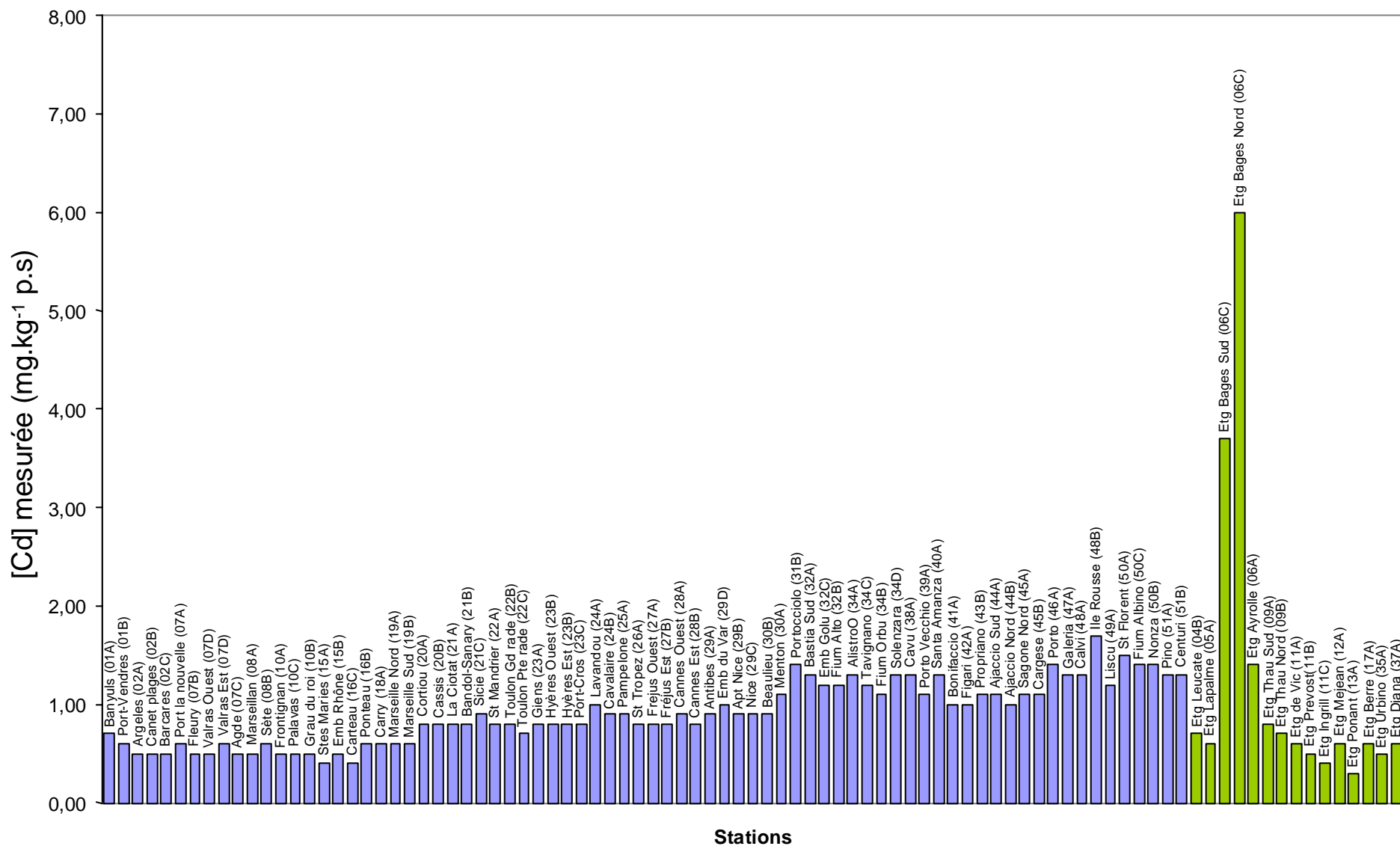


Figure 1.4: Contamination par le cadmium du littoral méditerranéen français (Réseau RINBIO, campagne 2000). Concentrations en mg.kg⁻¹ de poids sec de chair de moules mesurées le long des stations de surveillance. En bleu les stations en mer, en vert les stations lagunaires.

1.4 Le plomb

1.4.1 Propriétés fondamentales

Le plomb existe sous trois formes essentielles: le plomb dissous, le plomb colloïdal et le plomb particulaire:

- Sous forme dissoute, les espèces dominantes dans l'eau de mer sont PbCO_3 , PbCl_2 ou PbCl^+ . Cette répartition ne prend pas en compte la matière organique dissoute et le fait que le plomb, dans l'eau de mer, se trouverait essentiellement sous forme de complexes organiques labiles. De même que pour le mercure, le plomb peut-être méthylé par les bactéries dans les sédiments, mais ce phénomène revêt une moindre importance.

- Aussi, le plomb présente une forte affinité pour la matière particulaire. A peine 10 % du plomb se trouve sous cette forme dans l'océan. L'adsorption du plomb sur la matière particulaire est fonction du pH et augmente avec ce dernier.

1.4.2 Utilisations

Le plomb est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi à de nombreux autres éléments: Fe, Cu, Cd, Bi, Sb, Ge, As, Ag, Au qui sont en grande partie (sauf Fe) récupérés lors des opérations métallurgiques. Les minerais mixtes Pb-Zn représentent 70 % de la production minière de plomb, les minerais de plomb en représentent 20 %, et 10 % de la production de plomb proviennent d'une coproduction lors du traitement du minerais de cuivre, de zinc ou d'autres métaux. Le principal minerai du plomb est la galène (PbS) très souvent associé à la blende et à la pyrite (Chiffolleau *et al.*, 2001).

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. Avec deux pics notables: sous l'empire romain pour la production de la monnaie, les canalisations et la vaisselle ; et pendant la révolution industrielle pour l'industrie, l'imprimerie, les peintures et les carburants automobiles. Cette dernière utilisation qui consistait à ajouter du plomb à l'essence comme antidétonant est aujourd'hui prohibée (Miquel, 2001). Depuis décembre 1991, il n'y a plus de production minière en France. Par contre, plus de 90 % du plomb utilisé dans les batteries sont récupérés.

1.4.3 Cycle et sources naturelles et anthropiques

Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont reconnues d'importance mineure. Les rejets atmosphériques sont principalement anthropiques.

De nombreux auteurs ont mis en évidence une augmentation d'un facteur 20, au cours des deux derniers siècles, des concentrations en plomb dans les glaces polaires ayant intégré la retombée atmosphérique (Murozumi *et al.*, 1969; Boutron et Patterson, 1983). Cette augmentation est en relation avec l'accroissement des émissions anthropiques. Les apports de plomb à l'océan se font majoritairement par voie atmosphérique, la source principale étant encore à l'heure actuelle la combustion des carburants automobiles. Les teneurs dans les eaux côtières sont à peine plus élevées qu'en zone océanique à cause de l'ampleur de l'enlèvement dans les zones où les concentrations en matières en suspension sont fortes. Des eaux côtières, dont les teneurs sont inférieures à 50 ng.L⁻¹ peuvent être considérées comme non contaminées. Dans les sédiments, le plomb peut être remis en solution par dégradation aérobie de la matière organique particulaire à laquelle il est associé. Cette solubilisation s'observe également en surface par dissolution des oxydes de fer et de manganèse (Marchand et Kantin, 1997).

1.4.4 Propriétés biologiques et toxicité

Les doses létales du plomb, sous la forme de sel minéral, sont souvent supérieures à sa limite de solubilité dans l'eau de mer, c'est à dire 4 mg.L⁻¹. Le plomb inorganique peut donc être considéré comme toxique (concentration létale de 1 à 10 mg.L⁻¹) ou modérément toxique (concentration létale de 10 à 100 mg.L⁻¹). Les teneurs létales en plomb tétralkylé sont en revanche beaucoup plus faibles: les CL⁵⁰ 96 heures sont en effet généralement inférieures à 1 mg.L⁻¹, c'est à dire que cette forme va de très toxique à extrêmement toxique (Marchand et Kantin, 1997). Le seuil de qualité sanitaire réglementaire est de 1,5 mg.kg⁻¹ (p.h) du règlement européen CE 221/2002.

Des effets sur la croissance de certaines espèces phytoplanctoniques ont été enregistrés à partir de 0,5 µg.L⁻¹. Les invertébrés marins aux stades embryonnaires sont plus sensibles que les adultes. Ainsi, la concentration inhibitrice du développement embryonnaire de la moule (*Mytilus galloprovincialis*) est d'environ 500 µg.L⁻¹; de plus, à cette concentration, un grand nombre de larves sont anormales. L'effet toxique du plomb peut se traduire par une compétition avec des métaux essentiels. Chez la moule, *Mytilus edulis*, en présence de plomb (0,1 mg.L⁻¹), il y a perturbation du métabolisme des autres métaux divalents: notamment le calcium, le magnésium et le cuivre (Marchand et Kantin, 1997). Enfin, le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication humaine par le plomb. Ses principaux organes cibles sont le système nerveux, les reins et le sang. Cette maladie se caractérise par une anémie et une perturbation du métabolisme par compétition avec les ions Ca²⁺.

1.4.5 Le plomb en méditerranée française

Les concentrations rencontrées dans les mollusques du RNO (Tableau 1.2) révèlent un niveau de contamination souvent élevé sur le littoral PACA-Corse, en particulier sur les secteurs de Toulon-Lazaret (4,7 fois la médiane nationale) et de Marseille-Pomègues (4 fois la médiane nationale). Le seuil de qualité sanitaire réglementaire de $1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (p.h) du règlement européen CE 221/2002 apparaît souvent dépassé sur ces secteurs. La tendance générale est à la décroissance, nette sur le secteur du delta du Rhône (Saintes Marie de la Mer) mais elle reste faible sur les deux secteurs présentant les plus fortes contaminations.

A l'échelle du réseau, les niveaux RINBIO sont dans l'ensemble inférieurs aux moyennes observées par le RNO (Tableau 1.3 et Figure 1.5). Les valeurs extrêmes se situent uniquement dans la rade de Toulon ($5,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ p.s.) et à un degré moindre à Marseille. Les lagunes, à l'exception de Méjean présentent des niveaux plus faibles que les stations mer.

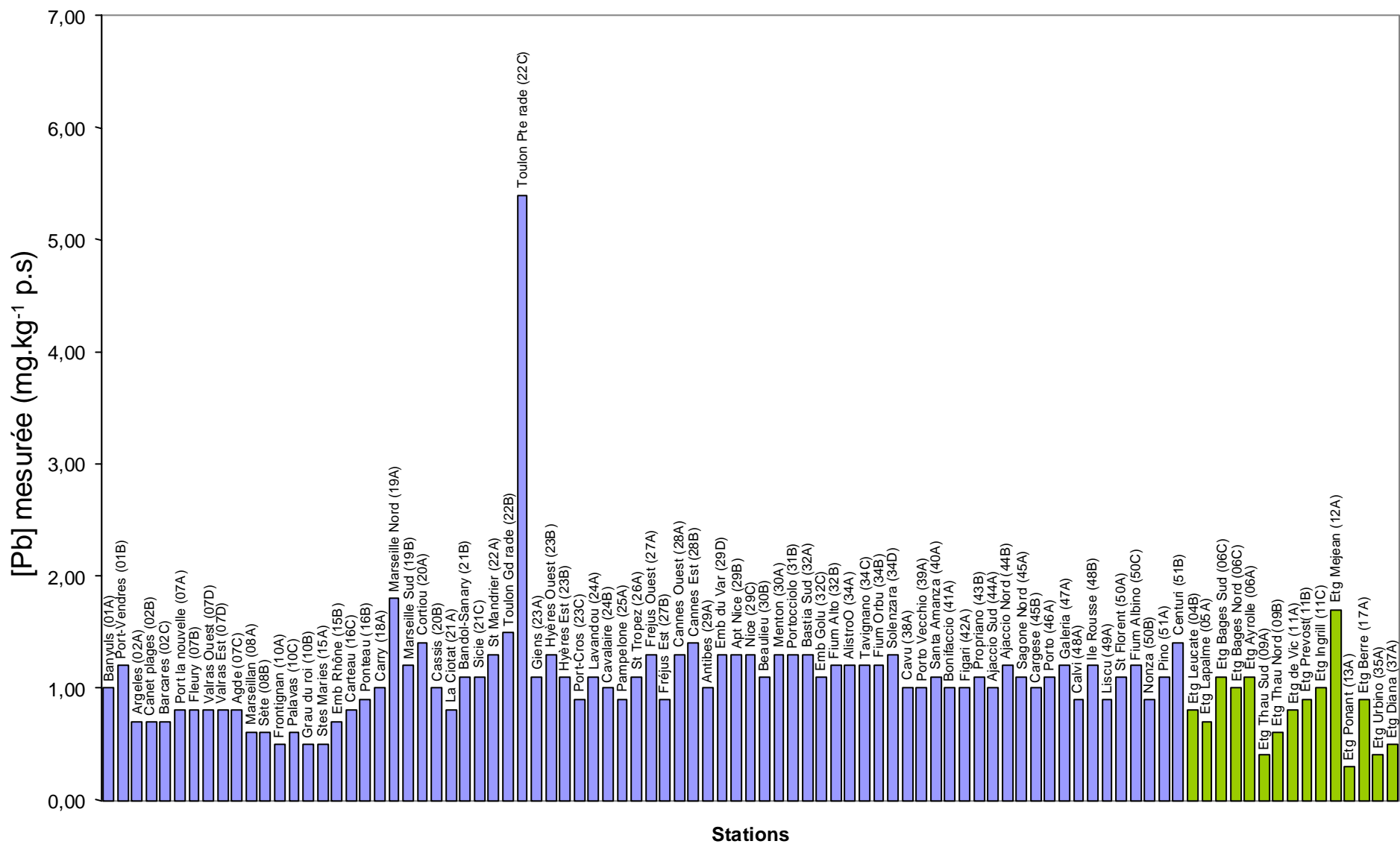


Figure 1.5: Contamination par le plomb du littoral méditerranéen français (Réseau RINBIO, campagne 2000). Concentrations en mg.kg⁻¹ de poids sec de chair de moules mesurées le long des stations de surveillance. En bleu les stations en mer, en vert les stations lagunaires.

1.5 Le cuivre

1.5.1 Propriétés fondamentales

Le cuivre est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments).

L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, comme les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques (ATSDR, 1990; Dameron et Howe, 1998). Dans les milieux aqueux, le comportement du cuivre est influencé par de nombreux processus:

- complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes $-\text{NH}_2$ et $-\text{SH}$, et dans une moindre mesure sur le groupe $-\text{OH}$) ou minéraux,
- adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulières,
- bioaccumulation, présence de cations de compétition (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}), présence des sels (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}),
- échange entre les sédiments et l'eau (ATSDR, 1990; Dameron et Howe, 1998).

L'oxyde cuivreux Cu_2O est insoluble dans l'eau alors que les formes CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et CuCl_2 le sont. La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Dans l'eau, le cuivre particulaire représenterait de 40 à 90 % du cuivre (ATSDR, 1990). Après introduction du cuivre dans le milieu aquatique, l'équilibre chimique est généralement atteint en 24 heures.

1.5.2 Utilisations

Le cuivre existe à l'état natif et est extrait d'une grande variété de minerais. Il se rencontre surtout sous forme de sulfures CuS et Cu_2S dans la tétrahédrite et l'énargite, et sous forme d'oxydes. Le minerai le plus important est la chalcopirite. La teneur en cuivre dans les minerais varie de 0,5 à 5 %. Elle est de 0,01 % dans les roches volcaniques et de 0,0055 % dans les roches cristallines. Le cuivre est principalement produit par broyage de minerais sulfurés, enrichissement par flottation ou par lessivage acide des minerais oxydés suivi d'une fusion et d'un raffinage électrolytique ou thermique.

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et de sa conductibilité électrique et thermique. Il est utilisé dans la métallurgie, dans la fabrication des alliages de bronze (avec étain), de laiton (avec zinc) ou de joaillerie (avec or et argent). Il est très largement employé dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie.

L'acétate de cuivre est utilisé comme catalyseur, notamment dans la fabrication de caoutchouc, comme pigments pour les céramiques et les teintures, comme fongicide et comme insecticide. Le chlorure cuivrique est employé comme catalyseur, agent désodorisant, désulfurant ou purifiant, fixateurs pour la photographie. Il est utilisé pour la production de couleurs dans les compositions pyrotechniques ou encore pour la conservation du bois et le raffinage des métaux. Aussi, le sulfate de cuivre anhydre est utilisé en analyse pour la détection et l'élimination de traces d'eau provenant des alcools. La forme hydratée est utilisée comme fongicide agricole, bactéricide et herbicides. Il entre dans la composition de la bouillie bordelaise utilisée pour le traitement des vignes.

1.5.3 Cycle et sources naturelles et anthropiques

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquiste. Sa concentration dans l'écorce terrestre est estimée à environ 70 mg.kg⁻¹. Le transport par le vent des poussières de sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Les principales sources anthropiques sont l'industrie du cuivre et des métaux en général, l'industrie du bois, l'incinération de ordures ménagères, la combustion de charbon, d'huile et d'essence et la fabrication de fertilisants (phosphate). Le milieu environnemental le plus exposé au cuivre est le sol: 97 % du cuivre libéré dans l'environnement s'y retrouve contre seulement 3 % dans les eaux et 0,04 % dans l'air (ATSDR, 1990). La contamination des sols est due principalement aux scories d'extraction et de broyage des minerais de cuivre, les boues des usines de traitement des eaux usées, les déchets de la galvanoplastie, l'industrie du fer et de l'acier. Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau (68 %), de la contamination par le sulfate de cuivre (13 %) et des rejets d'eaux usées qui contiennent encore du cuivre, même après traitement.

La viticulture, principale monoculture dans la région méditerranéenne constitue une source potentielle de pollution métallique. Divers fongicides à base de cuivre sont, par exemple, largement utilisés pour protéger la vigne. De surcroît, en zone Méditerranéenne, l'importance du ruissellement et de l'érosion sont susceptibles d'accroître les transferts vers les eaux superficielles des produits phytosanitaires issus du traitement de la vigne, le cuivre inclus. Par conséquent, ce métal, connu pour son effet fongicide sur les végétaux, se retrouve présent dans l'écosystème aquatique récepteur et peut être à l'origine de perturbations au niveau des populations phytoplanctoniques.

1.5.4 Propriétés biologiques et toxicité

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal. Il est impliqué dans de nombreuses voies métaboliques, notamment pour la formation d'hémoglobine et la maturation des polynucléaires neutrophiles. De plus, il est un cofacteur spécifique de nombreuses enzymes et métalloprotéines de structure intervenant dans un métabolisme oxydatif, la respiration cellulaire, la pigmentation (OMS-IPCS, 1998). Il a une importance capitale dans l'entretien des processus biologiques. Chez les mollusques, le sang renferme un pigment respiratoire à base de cuivre, l'hémocyanine.

La toxicité vis à vis des organismes marins dépend de la forme chimique du cuivre et de son état d'oxydation. En particulier, la concentration létale en 48 h pour 50 % des larves d'huîtres plates serait de 1 à 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et des inhibitions de croissance du phytoplancton se produisent à partir de 4 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, dureté, teneurs en autres inorganiques) agissent sur le degré de dissociation entre les formes métalliques et ioniques. Le cuivre complexé est moins toxique que le cuivre à l'état ionique.

1.5.5 Le cuivre en méditerranée française

Les niveaux de concentration dans les mollusques du réseau RINBIO sont sensiblement comparables aux moyennes RNO observées en Méditerranée (Tableau 1.3). Une forte homogénéité des données (Figure 1.6) est constatée autour d'une valeur moyenne de 4 mg.kg^{-1} (p.s.) à l'exception de plusieurs stations lagunaires (Bages Nord: 9,3 mg.kg^{-1} p.s.) et de la rade de Toulon (6,5 mg.kg^{-1} p.s.).

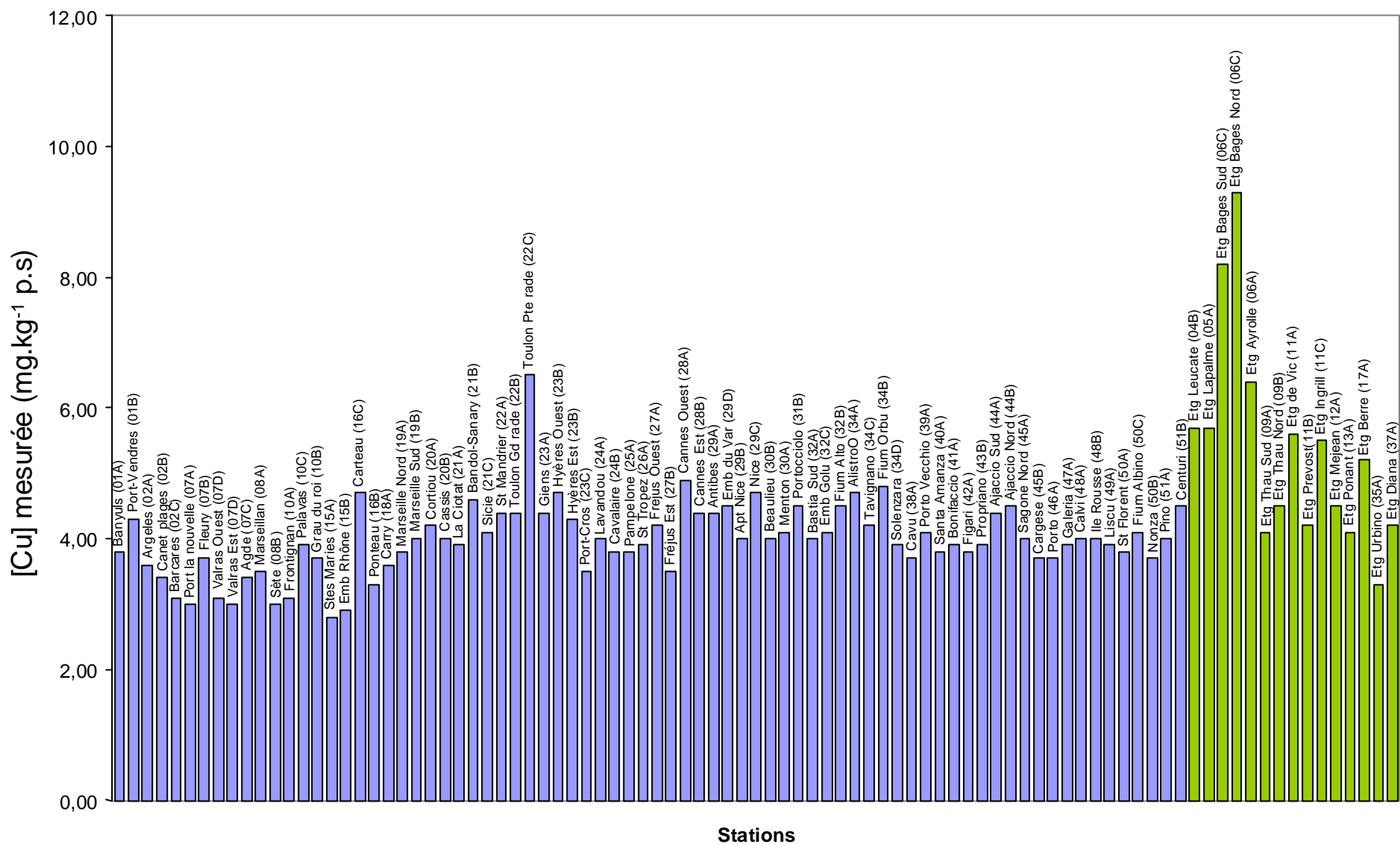


Figure 1.6: Contamination par le cuivre du littoral méditerranéen français (Réseau RINBIO, campagne 2000). Concentrations en mg.kg⁻¹ de poids sec de chair de moules mesurées le long des stations de surveillance. En bleu les stations en mer, en vert les stations lagunaires.

1.6 Le zinc

1.6.1 Propriétés fondamentales

Le zinc est indispensable au métabolisme des êtres vivants (oligo-éléments) ; en particulier comme co-enzyme. Le zinc existe dans l'eau de mer sous diverses formes: ion hydraté ($Zn(H_2O)_n^{2+}$), zinc complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques) et zinc adsorbé sur de la matière solide.

1.6.2 Utilisations

Le zinc est présent dans l'écorce terrestre, souvent associé au plomb et au cadmium dans les minerais, avec une teneur variant de 4 à 20 %. Le minerai principal est la blende, sulfure de zinc (ZnS). Il est produit principalement suivant un procédé hydrométallurgique ou encore pyrométallurgique.

Le zinc est principalement utilisé pour les revêtements de protection des métaux contre la corrosion (galvanoplastie, métallisation, traitement par immersion). Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze, alliages légers). Il est utilisé dans la construction immobilière, les équipements pour l'automobile, les chemins de fer et dans la fabrication de produits laminés ou formés. Il constitue un intermédiaire dans la fabrication d'autres composés et sert d'agent réducteur en chimie organique et de réactif en chimie analytique.

1.6.3 Cycle et sources naturelles et anthropiques

Le zinc principalement sous forme de sulfure (blende) est assez uniformément distribué dans les roches magmatiques (40 à 120 $mg.kg^{-1}$). Sa concentration est un peu plus élevée dans les sédiments argileux (80 à 120 $mg.kg^{-1}$) et les schistes alors qu'elle est plus faible dans les roches mères sableuses.

Il entre naturellement dans l'atmosphère à partir du transport par le vent de particules du sol, des éruptions volcaniques, des feux de forêts et d'émission d'aérosols marins.

Les apports anthropiques de zinc dans l'environnement résultent des sources minières industrielles (traitement minier, raffinages, galvanisation du fer, gouttières de toitures, piles électriques, pigments, matières plastiques, caoutchouc), des épandages agricoles (alimentation animaux, lisiers) et des activités urbaines (trafic routier, incinération ordures). Dans les zones portuaires, le zinc est introduit à partir de la dissolution des anodes destinées à la protection des coques de bateaux contre la corrosion, et est contenu dans certaines peintures antisalissures.

1.6.4 Propriétés biologiques et toxicité

Comme le cuivre, le zinc est un métal essentiel, nécessaire, à la vie d'un grand nombre d'organismes, en quantité généralement faible. Le zinc est l'un des oligo-éléments les plus abondants chez l'homme (besoins 15 mg.jour⁻¹). Il intervient au niveau de la croissance, du développement osseux et cérébral, de la reproduction, du développement fœtal, du goût et de l'odorat, des fonctions immunitaires et de la cicatrisation des blessures (NAS/NRC, 1989). Sa toxicité pour les organismes aquatiques n'en fait pas un contaminant prioritaire, bien qu'il s'agisse, à de fortes concentrations, sur la reproduction des huîtres et la croissance des larves.

1.6.5 Le zinc en méditerranée française

Les niveaux dans les mollusques rencontrés en PACA sur le réseau RNO (Tableau 1.2), sont dans l'ensemble supérieurs à la médiane nationale (114 mg.kg⁻¹ p.s.). Les secteurs à dominante portuaire (golfe de Marseille, Toulon-Lazaret, Port Grimaud et Ajaccio) présentent les teneurs les plus élevées. Aucune tendance n'est observée.

Les niveaux mesurés dans le cadre de RINBIO sont sensiblement du même ordre de grandeur que la moyenne RNO (Tableau 1.3 et Figure 1.7). Le niveau moyen de contamination se situe autour de 150 mg.kg⁻¹ (p.s.) avec trois valeurs élevées dans les étangs de Bages (199,3 mg.kg⁻¹ p.s.), du Méjean (183mg.kg⁻¹ p.s.) et dans la station-mer de Banyuls (190,6 mg.kg⁻¹ p.s.).

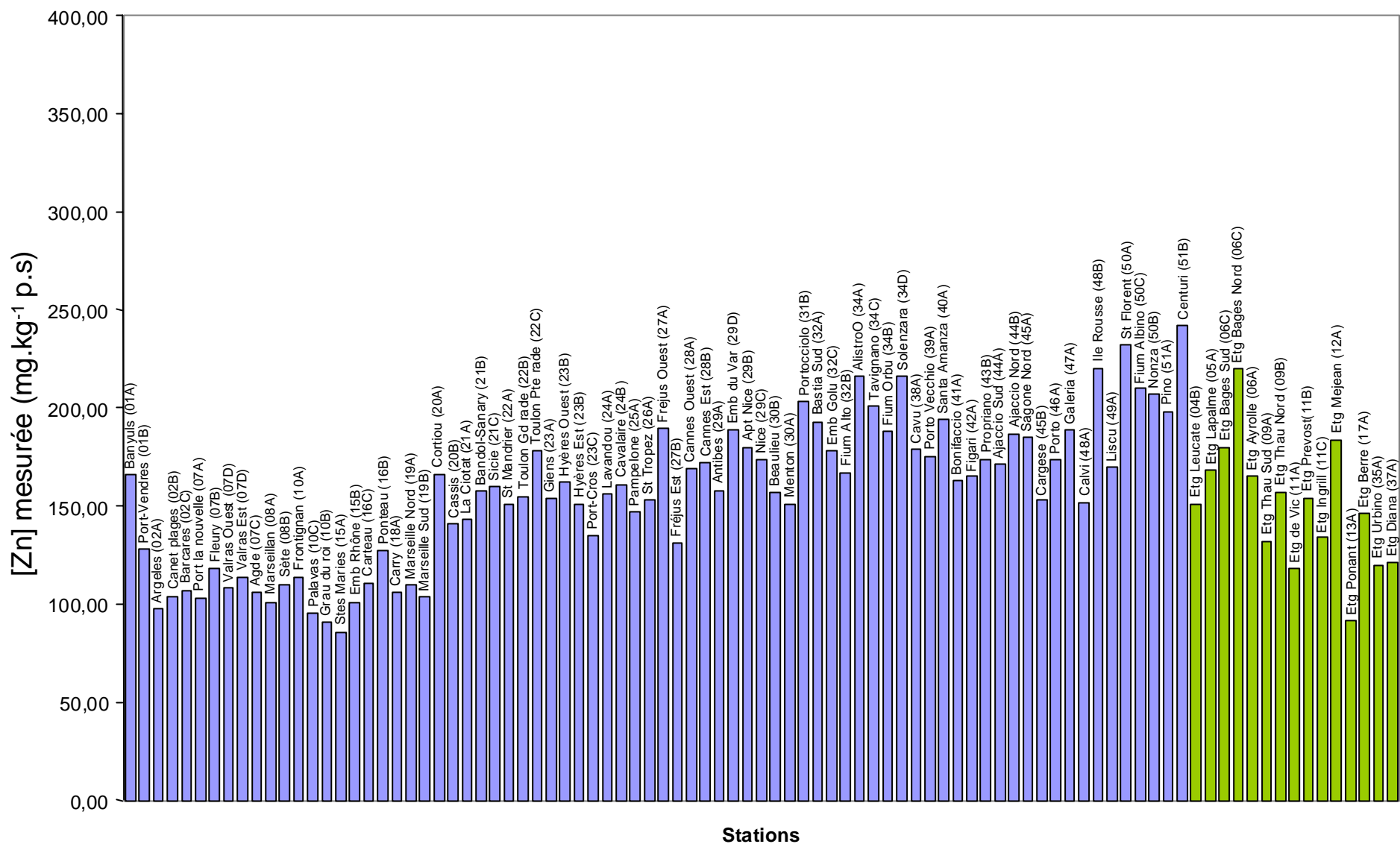


Figure 1.7: Contamination par le zinc du littoral méditerranéen français (Réseau RINBIO, campagne 2000). Concentrations en mg.kg⁻¹ de poids sec de chair de moules mesurées le long des stations de surveillance. En bleu les stations en mer, en vert les stations lagunaires.

1.7 Réglementations, arrêtés

Du fait de la gravité des effets des métaux sur la santé et des contaminations dans l'environnement, des réglementations ont été adoptées, à tous niveaux, visant à limiter les émissions ou réduire les usages (Tableau 1.6).

Tableau 1.6: Valeurs sanitaires et environnementales utilisées pour la population générale et concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC: Previsible Non Effect Concentration). Pour les PNEC Inéris, la date de la dernière mise à jour de la fiche est pour le Hg (4/12/2003), le Cd (22/01/2004), le Pb (03/12/2003), le Zn (8/12/2003) et le Cu (18/03/2004). Ces fiches suivent les évaluations des risques en cours et pour certaines les propositions doivent être revisitées.

		Mercure		Cadmium	Plomb	Zinc	Cuivre	Date décret
		Valeurs	Date décret	Valeurs	Valeurs	Valeurs	Valeurs	
Qualité des eaux de consommation	France	1 µg.L ⁻¹	07/03/91	5 µg.L ⁻¹	10 µg.L ⁻¹	Non concerné	2 mg.L ⁻¹	20/12/01
	UE	1 µg.L ⁻¹	03/11/98	5 µg.L ⁻¹	10 µg.L ⁻¹	Non concerné	2 mg.L ⁻¹	03/11/98
	OMS	1 µg.L ⁻¹	1996	3 µg.L ⁻¹	10 µg.L ⁻¹	3 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	1996
Qualité de l'air	France				0,5 µg.m ⁻³ .an ⁻¹			15/01/02
	UE				0,5 µg.m ⁻³ .an ⁻¹			22/04/99
	OMS	0,5 µg.m ⁻³ .an ⁻¹	2000	5 ng.m ⁻³ inorg	0,5 µg.m ⁻³ .an ⁻¹	Non concerné	Non concerné	2000
Valeurs moyennes dans les milieux biologiques	Sang	5-10 µg.L ⁻¹	OMS 90-91		10-30 µg.L ⁻¹	7,7-23 µmol.L ⁻¹	800-1200 µg.L ⁻¹	OMS 1996/2000
	Urine	4 µg.L ⁻¹	OMS 90-91			0,15-1,2 mg.jour ⁻¹	30-60 µg.L ⁻¹	
	Cheveux Placenta	1-2 mg.kg ⁻¹ 10 mg.kg ⁻¹	OMS 90-91 OMS 90-91				8,9 mg.g ⁻¹ 50µg.kg ⁻¹ .jour ⁻¹	
Concentration sans effet prévisible pour environnement Propositions Inéris	Eau douce	0,24-0,01µg.L ⁻¹	Hg inorg-org	0,17 µg.L ⁻¹ extrapolation	5 µg.L ⁻¹ extrapolation	8,6 µg.L ⁻¹	1,6 µg.L ⁻¹	PNEC Inéris Fiche dernière mise à jour décembre 2003
	Eau marine	0,24-0,01µg.L ⁻¹	Hg inorg-org	56-85ng.L ⁻¹ extrapolation	5,4 µg.L ⁻¹ extrapolation	8,6 µg.L ⁻¹	0,8 µg.L ⁻¹	
	Sédiment	9,3 -1,1 mg.kg ⁻¹	Hg inorg-org		6,8mg.kg ⁻¹		0,8 mg.kg ⁻¹	
	Sol	27-23µg.kg ⁻¹	Hg inorg-org		12mg.kg ⁻¹	21 mg.kg ⁻¹	2,7 mg.kg ⁻¹ ps	
	Prédateurs	25 µg.kg ⁻¹ nourriture (p.frais)	Hg organique	160 µg.kg ⁻¹ nourriture (p.frais)	1 mg.kg ⁻¹ nourriture (p.frais)		5,7 mg.kg ⁻¹ nourriture (p.frais)	
Seuils Denrées alimentaires	Mollusques	2,5 mg.kg ⁻¹ p.sec	CE 266/2001	5 mg.kg ⁻¹ (p.sec)	7,5 mg.kg ⁻¹ (p.sec)			CE 266/2001
	Poissons	0,5 à 1 mg.kg ⁻¹ p.frais	CE 266/2001	0,05 à 0,01 mg.kg ⁻¹ (p.frais)	0,2 à 0,4 mg.kg ⁻¹ (p.frais)			CE 266/2001

Remarque: Les valeurs de PNEC dans le biota ou PNEC prédateurs donnent une concentration à ne pas dépasser dans les proies des organismes supérieurs (poissons, oiseaux, mammifères) afin d'éviter un empoisonnement secondaire de la chaîne trophique.

L'ensemble forme un écheveau particulièrement complexe composé de:

- quatre niveaux de réglementation: national (avec 4 niveaux internes: lois, décrets, arrêtés, circulaires), communautaire (règlements, directives et décisions européennes), international (conventions internationales type convention Marpol) et mondial (recommandations de OMS).

- quatre types d'intervention ou de « normes » plus ou moins rigoureuses: « valeurs » ou « teneurs limites », « valeurs guides », « objectifs » ou « recommandations ». Il est à noter que ce qui est communément appelé « norme » n'est en réalité le plus souvent qu'une recommandation ou une valeur objectif, une exigence devant être satisfaite à un moment donné. D'un point de vue réglementaire, la norme est la seule à avoir une valeur légale et doit être suivie. C'est ce qui fait sa force par rapport aux objectifs ou valeurs guides qui ne sont que des recommandations. La valeur contraignante que l'opinion donne à ces dernières vient d'avantage de l'autorité qui les signe que de leur contenu. En exemple, OSPAR propose des recommandations de seuils de qualité qui peuvent ou non être suivies pour différentes substances dangereuses alors que la DCE va imposer des normes qui devront être suivies. De plus, les autorités sanitaires suivent, avec attention, les concentrations en métaux lourds des fruits de mer et établissent des limites maximales de consommation. En France, les dispositions réglementaires, qui suivent une recommandation du CSHPF, ont été prévues par l'arrêté du 2 juillet 1996², qui précise, dans son article 11, « *les coquillages ne doivent pas contenir de contaminant microbiologique ou chimique en quantités telles qu'ils puissent présenter un risque de toxicité pour le consommateur. La contamination moyenne, exprimée en kilogramme de chair humide de coquillage ne doit pas excéder 0,5 mg de mercure total, 2 mg de cadmium et 2 mg de plomb* ».

Pour la gestion et la préservation de la qualité de l'eau dans les Etats membres de l'Europe, la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. C'est l'aboutissement d'un processus législatif européen. Elle apporte des modifications majeures tant dans la méthode que dans l'ambition:

- La directive-cadre encadre et reprend les dispositions des directives existantes sur l'eau, ainsi que les conventions internationales, souvent déterminantes en matière environnementale (convention OSPAR sur les apports à la mer, (OSPAR, 2000)).

- La politique de l'eau est vue dans une acceptation large et concerne tous les types d'eaux .

² Arrêté du 2 juillet 1996 (JO du 19 juillet 1996) fixant les critères sanitaires auxquels doivent satisfaire les coquillages vivants destinés à la consommation humaine immédiate.

- Les objectifs de qualité sont établis par « masse d'eau », correspondant à un volume dont les caractéristiques sont communes et sur lesquelles les pressions urbaines, agricoles ou industrielles sont homogènes.
- L'objectif est donc l'écologie des milieux. Jusqu'à présent - type loi 1964-, les objectifs correspondent à des usages en vigueur (pour être apte à fabriquer de l'eau potable ou apte à la baignade, l'eau devait avoir telles ou telles caractéristiques). Il s'agit d'une conception radicalement nouvelle par rapport aux objectifs antérieurs. L'objectif de qualité est de parvenir d'ici 2015 à un bon état écologique et chimique pour les eaux de surface³. Le « bon état » est apprécié à partir de paramètres et de seuils quantifiés et mesurables.
- La stratégie de lutte contre la pollution chimique des eaux (article 16) se concentre autour de 33 substances (ou groupe de substances) considérées comme prioritaires, dont 14 le sont aussi dans le cadre des travaux de la convention OSPAR. Pour chacune de ces substances, des normes de qualité environnementales (NQE) doivent être établies sur la base de critères écotoxicologiques et selon une procédure d'évaluation des effets telle qu'elle est décrite dans le guide méthodologique européen d'évaluation du risque chimique (TGD). Le tableau 1.7 ci-dessous résume plusieurs points clés de la Directive cadre sur l'Eau et le tableau 1.8 récapitule les différentes normes de qualité provisoires environnementales pour le Hg, le Cd et le Pb.

Tableau 1.7: Points clés de la DCE (Marchand *et al.*, 2004).

Article 4 Objectifs environnementaux	- ... parvenir à un bon état des eaux de surface en 2015, conformément aux dispositions de l'annexe V. - ... réduction ou suppression des substances prioritaires, conformément à l'article 16 § 1 et 8.
Article 11 Programmes de mesures	- « mesures de base » - « mesures complémentaires »
Article 16 Stratégie de lutte contre la pollution de l'eau	- fixation d'une liste de substances prioritaires - programme de réduction, arrêt ou suspension des rejets des substances prioritaires - fixation des normes de qualité environnementale par la Commission (t+2 ans) ou par les Etats-membres en cas d'absence d'accord communautaire (t+5 ans)
Article 20 Adaptation techniques de la Directive	- les annexes I et III et le § 1.3.6. de l'annexe V peuvent être adaptés au progrès scientifique et technique
Annexe V	- 1.2.3. & 1.2.4.: définitions normatives des classifications de l'état écologique « très bon », « bon » et « moyen » des eaux de transition et des eaux côtières - 1.2.6.: procédure à suivre pour l'établissement des normes de qualité chimique - 1.3.: surveillance de l'état écologique et de l'état chimique des eaux de surface: contrôle de

³ Eaux de surface: rivières, lacs, eaux de transition, eaux côtières, masses d'eau fortement modifiées ou artificielles.

	surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête, fréquence des contrôles - 1.3.6.: normes pour le contrôle des éléments de qualité (paramètres physico-chimiques, toute norme CEN/ISO pertinente) - 1.4.3.: présentation des résultats des contrôles et classification de l'état chimique (bon, pas bon)
Annexe VIII	- liste indicative des principaux polluants
Annexe IX	- valeurs limites d'émission et normes de qualité environnementale (Directives Hg, Cd, HCH, substances dangereuses)
Annexe X	- liste des substances prioritaires

Tableau 1.8: Récapitulatif des normes de qualités environnementale (NQE) pour trois des substances étudiés (Hg, Pb et Cd). Comparaison entre valeurs proposées par la DCE (eaux transition et côtières), la Commission Européenne (Fraunhofer Institute) (tous milieux aquatiques), le SEQ-Eau (eau douce) et la cellule ARC⁴ (eaux transition et eaux côtières).

Substance	DCE	Fraunhofer Institute (FHI)				SEQ-Eau
		Eaux douces	Eaux de transition et eaux côtières	MAC-QS	NQE Biota	
Cadmium	0,21 µg.L ⁻¹ Dir. 83/153/CEE	f. de [CaCO ₃] (40-100) 80 ng.L ⁻¹ (100-200) 150 ng.L ⁻¹ (>200) 250 ng.L ⁻¹	0,21 µg.L ⁻¹ (dissous)	f. de [CaCO ₃] (40-100) 450 ng.L ⁻¹ (100-200) 890 ng.L ⁻¹ (>200) 1480 ng.L ⁻¹	8,3 µg.kg ⁻¹ nourriture (p.frais)	f. de [CaCO ₃] (<50) 10 ng.L ⁻¹ (50-200) 40 ng.L ⁻¹ (>200) 90 ng.L ⁻¹
Plomb	0,4 µg.L ⁻¹	430 ng.L ⁻¹ (dissous)	430 ng.L ⁻¹ (dissous)	1,6 µg.L ⁻¹	160 µg.kg ⁻¹ nourriture (p.frais)	f. de [CaCO ₃] (<50) 2100 ng.L ⁻¹ (50-200) 5200 ng.L ⁻¹ (>200) 10000 ng.L ⁻¹
Mercuré	En discussion 82/176/CEE, 84/156/CEE	36 ng.L ⁻¹ (inorganique)	36 ng.L ⁻¹ (inorganique)	0,07 µg.L ⁻¹ (inorganique)	0,3 µg.kg ⁻¹ nourriture (p.frais)	70 ng.L ⁻¹

Remarque: Toutes les normes de qualité proposées pour les métaux dans l'eau sont des concentrations dites ajoutées, auxquelles il faut ajouter la concentration dite de fond ou naturelle (différentes du niveau ambiant). Cela est en cours d'être accepté par tous les membres.

⁴ Les propositions de la cellule arc s'inscrivent à l'heure actuelle sur les propositions du FHI pour les NQE, à l'exception du mercure pour lequel une valeur de l'eau pour tenir compte de l'empoisonnement secondaire a été proposé en lien avec D.Cossa. En discussion.

2 Processus physiologiques de bioaccumulation des métaux: exemple de la moule.

2.1 Définitions

La **bioaccumulation** est le processus par lequel un organisme vivant absorbe une substance à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il l'excrète ou la métabolise. Elle désigne donc la somme des absorptions d'un élément par voie directe *et alimentaire* par les espèces animales aquatiques ou terrestres (Ramade, 1992).

Face à la complexité et l'immensité des problèmes écotoxicologiques, il semble impératif de s'occuper séparément des mécanismes d'accumulation et du transfert des contaminants. Les termes de transfert et d'accumulation sont fortement liés. Le premier représente un changement d'état du second. Les transferts représentent le flux de contaminants entre les différents compartiments abiotiques et biotiques et l'accumulation représente la quantité stockée dans chacun des compartiments. La bioaccumulation est donc le résultat des processus par lesquels le contaminant entre dans l'organisme et des processus de décontamination, une combinaison des mécanismes d'excrétion vers l'environnement et de biotransformation endogène (Ribeyre et Boudou, 1989).

La **bioconcentration** est un cas particulier de bioaccumulation. Elle est définie comme le processus par lequel une substance (ou un élément) se trouve présent dans un organisme vivant à une concentration supérieure à celle de son milieu environnant. C'est donc l'accroissement direct de la concentration d'un contaminant lorsqu'il passe de l'eau à un organisme aquatique. Le facteur de concentration (FBC) peut être défini comme une constante issue du rapport de la concentration d'un élément dans un organisme en état d'équilibre à sa concentration dans le biotope (Veith *et al.*, 1979; Ramade, 1992).

La **bioamplification** est le processus par lequel le prédateur concentre une substance (ou un élément) à un niveau supérieur à celui où il se trouve dans la proie.

Ainsi, le concept de bioaccumulation résulte de la balance nette des processus de capture, de stockage et d'excrétion d'une substance dans un organisme, due à une exposition dans l'eau, la nourriture, le sédiment et l'air (Neff, 2002). La bioaccumulation, phénomène capital au niveau de l'organisme, est exprimée par la différence entre la quantité de métaux qui pénètre au travers des barrières biologiques et celle qui est éliminée vers le milieu extérieur (processus d'excrétion). Pénétration, stockage dans les organes cibles et élimination seront sous la dépendance des facteurs abiotiques du milieu, de la nature du contaminant et des caractéristiques physiologiques et biochimiques de l'organisme ou de l'espèce considérée.

2.2 Mécanisme de capture des métaux

Pendant tout processus physiologique d'échange avec le milieu environnant, les molécules exogènes pénètrent à travers les barrières biologiques séparant l'environnement interne de l'organisme du milieu externe. Quand la contamination se fait, ces barrières (cutanées et respiratoires pour la contamination directe, et intestinale pour la contamination trophique) montrent des propriétés biologiques liées à leur structure et aux conditions physico-chimiques de l'environnement (température, pH, électrolytes, etc.). La membrane plasmique est la structure primaire impliquée dans ces processus (Luoma, 1983).

Les métaux traces sont piégés par les organismes aquatiques par deux voies principales, à partir de l'eau (voie directe) et à partir de la nourriture (voie trophique). La pénétration des métaux traces nécessite donc le franchissement de structures biologiques spécifiques comme le revêtement extérieur et surtout l'épithélium branchial pour les contaminants présents dans l'eau, et l'ensemble du tractus digestif pour les métaux associés aux particules ou contenus dans les proies ingérées. Toutes ces voies sont possibles pour un même métal et leur importance relative est fonction de la forme chimique sous laquelle le métal est dans le milieu. C'est la coexistence de ces mécanismes et la dynamique de la spéciation qui rend si complexe la notion de biodisponibilité.

Les caractéristiques de l'interface Environnement - Organisme ont une influence importante sur la forme métallique accumulée. Cette interface est une membrane lipidique, non polaire, imprégnée de molécules qui vont intervenir dans le transport de substances polaires essentielles à travers la membrane.

2.2.1 Capture des métaux en solution

Les organismes aquatiques baignent dans des solutions où les concentrations en métaux traces varient du ng.L^{-1} dans l'océan ouvert, à des niveaux approchant le $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans les zones côtières.

La capture, par la surface perméable, de beaucoup de ces métaux traces en solution se fait généralement par diffusion passive ne requérant aucune dépense d'énergie (Luoma, 1983; Phillips et Rainbow, 1994; Anandraj *et al.*, 2002). Ainsi, les formes métalliques liposolubles ou à polarité réduite (ex. HgCl_2 , CH_3HgCl , etc.), peuvent traverser la membrane *via* la diffusion. Cette diffusion passive peut être facilitée (diffusion par gradients de concentration, déplacement dans un champ électrique, présence de solvants, transport par canaux spécifiques aux cations essentiels) en utilisant des protéines de transports associées à la membrane (Figure 1.8).

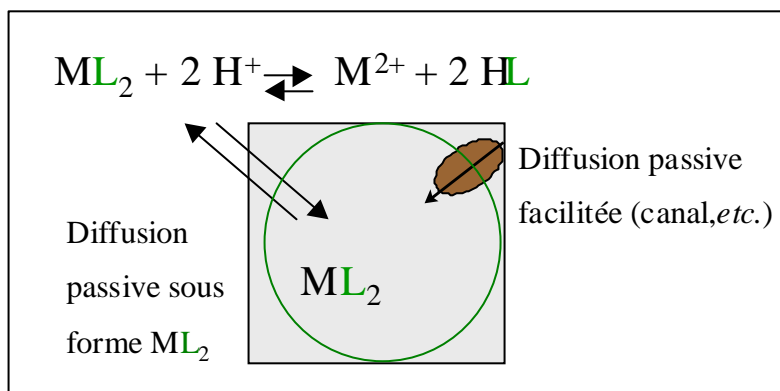


Figure 1.8: Schéma représentatif des deux types de transport de métaux en solution.

Les processus digestifs jouent aussi un rôle important dans la détermination de capture à partir de la nourriture et de l'eau ingérée (Tran *et al.*, 2002). Le clivage enzymatique des protéines pourrait faciliter l'assimilation si les métaux sont transportés avec les acides aminés. Le pH est probablement le facteur le plus important dans le tractus digestif.

La concentration de l'ion libre métallique a une grande importance dans le contrôle de la capture métallique à partir des solutions. Le métal sous forme d'ion libre a été proposé comme l'espèce métallique dissoute la plus biodisponible (Campbell, 1995). Ce modèle a été mis en place au début des années 80 par Morel et a été appliqué avec succès pour interpréter la toxicité du métal. Ainsi, le transport de Hg^{2+} , Cd^{2+} et Pb^{2+} passerait par la voie d'un canal protéique non spécifique sur la membrane cellulaire (Figure 1.9). Plusieurs études en laboratoire suggèrent que dans le milieu aquatique, l'assimilation est proportionnelle à la concentration en ion libre (M^{2+}) et non à la concentration totale du métal en solution. Ce modèle a été décrit en détail par Campbell, le validant par de nombreuses expériences en terrain. Chez les mollusques bivalves, le modèle de l'ion libre a été utilisé de façon très probante en particulier dans le cas du cadmium (Tessier *et al.*, 1993). La majorité des ions ne traversent les membranes plasmiques hydrophobes que grâce à un ligand transporteur. Une fois dans la cellule, le métal sera capté par un autre ligand afin de prévenir sa diffusion vers l'extérieur. Ces différents ligands constituent un système de « piégeage cinétique » dont l'efficacité dépend de l'importance de leur synthèse et de la force de liaison avec le métal (Simkiss *et al.*, 1982; Simkiss et Taylor, 1995). Le transport dans la cellule et dans les organes de stockage se fait par déplacement, par affinités successives (jusqu'au puits cinétique ou jusqu'à l'excrétion). La vitesse d'assimilation sera fonction de la réaction la plus lente (réaction limitante), qui est souvent le transfert intracellulaire. Ainsi, le modèle de l'ion libre (FIAM, Free Ion Activity Model) traduit l'interaction d'un métal (Me^{Z+}) chez un organisme en trois étapes successives: advection/diffusion du métal à l'équilibre dans la solution « baignant » l'interface entre la membrane biologique et le milieu d'exposition (1), réaction de complexation avec un site de surface (2), transport à travers la membrane (3).

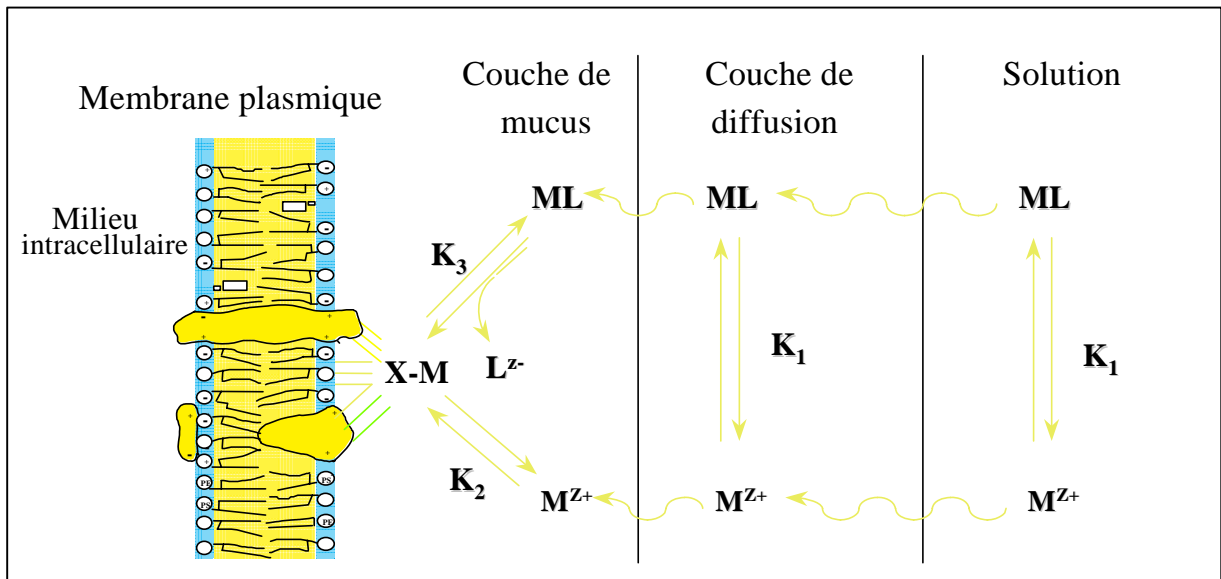


Figure 1.9: Schéma récapitulatif du modèle de l'ion libre (d'après Campbell, 1995) (k_1 , k_2 et k_3 vitesses de réaction).

La prise en compte d'hypothèses supplémentaires (modèles dérivés du modèle de l'ion libre comme le modèle du ligand biologique BLM- ou la théorie du récepteur biologique BRT) permet de prendre en compte le fait que la biodisponibilité du métal décroît selon deux processus: par diminution de l'activité de l'ion libre en solution induisant une diminution de la fixation de métal sur les sites biologiques récepteurs ; par augmentation de la concentration en ions compétiteurs et donc en diminuant la quantité de métal lié aux sites récepteurs.

Limites d'application du modèle de l'ion libre

Une augmentation importante de la toxicité de certains métaux (Cd, Zn) en présence de métabolites de poids moléculaire faible (ex. le citrate), a été identifiée, ainsi que le mécanisme responsable de cette toxicité accrue (prise en charge "accidentelle"; "piggy-back" transport) (Campbell, 1995; Errecalde *et al.*, 1998).

De plus, la découverte de l'implication de complexes de surface ternaires ("mixed-ligand" ou "ternary" surface complexes) dans la réponse biologique à l'aluminium constitue une exception plutôt subtile au modèle de l'ion libre, mais il est potentiellement lourd de conséquences en écotoxicologie. En effet, s'il peut être généralisé à des métaux autres que l'Al, on ne pourra plus prétendre pouvoir prédire la réponse biologique à un métal en fonction uniquement de l'activité de l'ion métallique libre (Wilkinson *et al.*, 1990; Wilkinson *et al.*, 1993).

Aussi, le modèle de l'ion libre ne tient pas compte du rôle tensioactif de la matière organique dissoute naturelle. La matière organique naturelle des eaux naturelles peut se concentrer non seulement à des surfaces inorganiques (ex. argiles, oxydes de fer), mais également à des surfaces d'organismes vivants (ex.

surfaces cellulaires). Le premier phénomène est reconnu depuis plus de 15 ans, mais le second, l'interaction des acides humiques et fulviques naturels avec des surfaces cellulaires, n'a pas été apprécié (Parent *et al.*, 1996; Campbell *et al.*, 1997; Roy et Campbell, 1997). Cette dernière interaction pourrait avoir des conséquences importantes en écologie et toxicologie aquatiques (ex. une protection accrue vis-à-vis des métaux toxiques).

Enfin, le potentiel de la métallothionéine a été évalué comme biomarqueur d'exposition à des métaux toxiques, notamment pour le Cd, et comme biomarqueur d'effets délétères provoqués par ces métaux. Réalisées sur un mollusque d'eau douce choisi comme organisme biosentinelle prometteur, ces recherches montrent que la répartition subcellulaire des métaux est perturbée chez les animaux vivant dans les milieux les plus contaminés (Couillard *et al.*, 1993; Couillard *et al.*, 1995; Couillard *et al.*, 1995; Wang *et al.*, 1999). Ce signal biochimique pourrait s'avérer utile comme biomarqueur d'effets.

2.2.2 Capture des métaux associés aux particules

Les particules présentes dans les eaux naturelles peuvent être inorganiques ou organiques et les métaux se lient avec chacune de ces fractions par mécanismes variés. La capture directe des métaux à partir d'une particule nécessite toujours l'ingestion de celle-ci et son piégeage à partir du tractus alimentaire. D'autres cheminements ne nécessitant pas l'ingestion existent, comme la pinocytose dans les branchies (Phillips et Rainbow, 1994). Les processus de digestion qui relâchent les éléments de la particule matrice sont toujours nécessaires après l'entrée des métaux dans le tractus alimentaire. En effet, la biodisponibilité des métaux ingérés dans la nourriture solide dépend des processus de digestion du consommateur et de la concentration et nature chimique du métal dans la nourriture. Ceux-ci varient beaucoup selon le pH digestif et selon l'activité des enzymes digestives en relation avec les substrats présents dans la nourriture.

2.3 Mécanisme d'excrétion des métaux

Parallèlement aux étapes de pénétration et de répartition des contaminants au sein de l'organisme, de nombreux mécanismes physiologiques et biochimiques contribuent à les éliminer. Tous les organismes aquatiques piègent des métaux en quantités importantes mais pour beaucoup d'espèces, l'excrétion des métaux accumulés n'est pas négligeable. Les quatre processus principaux sont: la défécation, la perte *via* la surface perméable, la désorption passive et les granules d'expulsion (Figure 1.10) (Phillips et Rainbow, 1994).

L'organe d'excrétion des métaux est le rein. Les métaux stockés dans les granules peuvent être perdus à travers le tractus alimentaire sous forme de fèces (Rainbow, 1990; Wang et Fisher, 1997). L'égestion par

les fèces est le processus dominant pour la décontamination métallique (Simkiss *et al.*, 1982; Wang *et al.*, 1995). Ces métaux présents dans les lysosomes ou les sphérocristaux sont excrétés par exocytose du contenu vacuolaire, par épanchement de podocytes rénaux ou encore par diapédèse de granules *in toto* dans le tractus urinaire. A cette voie principale *via* le rein s'ajoute la voie trans-tégumentaire, par synthèse du byssus ou de la coquille ou encore par les gamètes lors de la ponte (Cossa et Lassus, 1989; Wang et Fisher, 1998b). Certains de ces mécanismes d'excrétion ont un caractère nettement épisodique, ce qui est susceptible d'amplifier les variations temporelles des concentrations en métaux chez les bivalves.

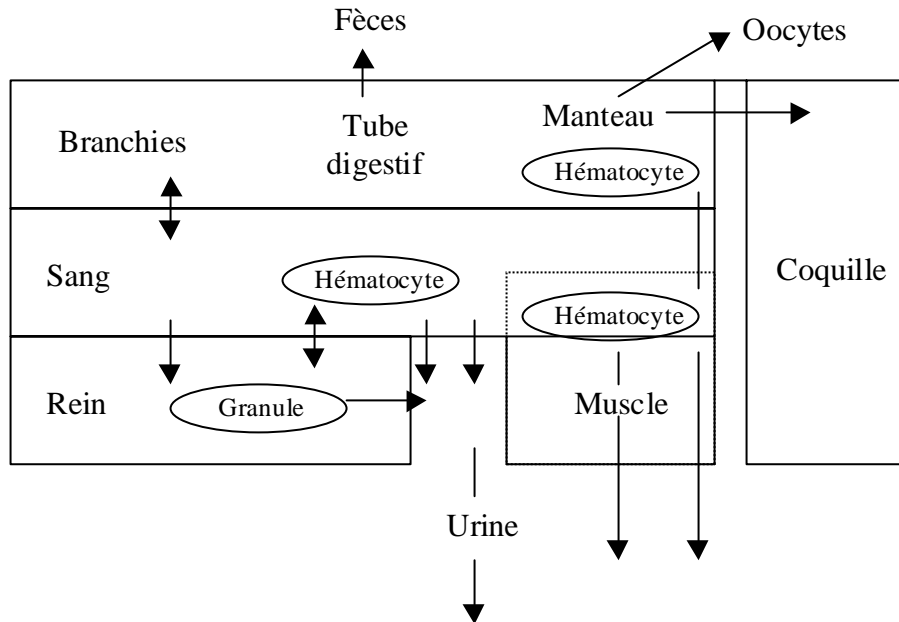


Figure 1.10: Mécanismes d'excrétion des métaux chez les bivalves (George, 1980).

2.4 Mécanisme de stockage des métaux: organotropisme et amplification

Après la capture et l'excrétion des métaux, le troisième facteur déterminant l'accumulation des éléments traces est la séquestration des métaux absorbés dans les tissus. Plusieurs mécanismes existent incluant les piègeages des métaux et la séquestration d'éléments dans des granules ou dépôts insolubles qui peuvent être ou non associés à des lysosomes (George *et al.*, 1978; George, 1980; Amiard-Triquet et Caurant, 1994; Phillips et Rainbow, 1994). Après passage transmembranaire, les métaux se retrouvent dans l'hémolymphe des bivalves associés aux protéines circulantes et aux hématocytes. La présence du métal dans la phase dissoute traduit son absorption sous forme dissoute avec ou sans médiateur. Sa présence dans les éléments figurés résulte de la phagocytose de vésicules formées lors de l'absorption du métal particulaire par pinocytose et/ou de la phagocytose d'agrégats protéiniques riches en cations divalents (George, 1980).

Le cas des granules a été bien étudié en particulier par Martoja et Martoja (1982) qui les considère comme des sites d'accumulation pour les déchets métalliques de différents processus physiologiques, formés par la précipitation des métaux en phosphate, carbonate et sulfure (Martoja et Martoja, 1978; Martoja et Martoja, 1982).

2.4.1 *Organotropisme*

Après avoir franchi les structures biologiques, les contaminants, sous forme libre ou complexée, accèdent aux compartiments internes de l'organisme. Les processus d'accumulation dans les tissus sont extrêmement complexes. De nombreux facteurs vont intervenir tels que la stabilité des liaisons du produit chimique considéré avec les constituants sanguins, la vascularisation des organes, la structure et les propriétés des nombreuses barrières cellulaires (parois capillaires, membranes plasmiques, etc.), la densité et l'accessibilité des sites potentiels de fixation ou le turn-over des structures tissulaires (Maury et Engrand, 1986). La répartition du contaminant dans les différents organes, pour des conditions précises d'exposition, révèle une « typologie » plus ou moins spécifique, dont l'analyse fine permet d'expliquer, par exemple, les tendances d'évolution des phénomènes au niveau de l'organisme entier (Ribeyre et Boudou, 1980; Boudou, 1982). Les mollusques accumulent principalement dans deux organes: l'hépatopancréas et le rein. Ces deux organes sont des sites d'accumulation de phosphates de Ca, Sr et Mg ou de protéines de la famille des métalloprotéines pour lesquelles les éléments des groupes IB et IIB ont beaucoup d'affinité.

2.4.2 *Les métallothionéines*

Les métallothionéines sont des protéines solubles trouvées dans le cytosol (Cherian et Goyer, 1978). Elles ont un taux de renouvellement rapide dans les tissus et peuvent être accumulées en grandes quantités dans les lysosomes tertiaires. Ces lysosomes sont des vésicules membranaires à temps de vie biologique variable et sont reconnus dans les tissus sous forme de granules riches en métaux. La séquestration des éléments traces accumulés est d'une importance majeure dans le mécanisme de détoxification. Ces métalloprotéines riches en groupes sulphydrils fixent principalement le zinc, le cuivre, le cadmium et le mercure (Bouquegneaux et Noël-Lambot, 1978; Kohler et Riisgard, 1982; Depledge et Rainbow, 1990).

2.4.3 Bioaccumulation et biomplification dans les réseaux trophiques

Des études menées « in situ » ont révélé une augmentation des concentrations de certains polluants, au fur et à mesure des différents maillons de la chaîne trophique: la bioamplification. Le prédateur concentre une substance (ou un élément) à un niveau supérieur à celui où il se trouve dans sa proie.

Cette amplification a été constatée pour plusieurs contaminants organiques et dans le cas des métaux, pour la forme méthylée du mercure (Fowler, 1982). Quasi-unanimement reconnu par les scientifiques pour le mercure, plus particulièrement pour les dérivés organiques, ce concept est très discuté pour les autres contaminants métalliques, voire contesté. Pour Ramade (1977), la rémanence d'un contaminant associé à des transferts cumulatifs « proies contaminées - prédateurs » est à l'origine de ce processus. Au contraire, une dilution entre les échelons primaires et secondaires a été montrée à plusieurs reprises. La bioamplification des contaminants au sein des structures biocénétiques ne peut être abordée par une approche mono-factorielle. Ce processus est lié à une conjonction de facteurs favorables (Boudou, 1982): concentration du contaminant dans le milieu, stabilité des conditions, aptitude du contaminant à franchir les barrières biologiques, rémanence de la molécule à l'égard des mécanismes de dégradation (abiotiques et biotiques), transferts trophiques, types de réseaux alimentaires, durée de vie, etc. En fait, la bioamplification est due à une intégration de l'ensemble de la structure biologique des écosystèmes (réseaux alimentaires).

2.5 Bioaccumulation du mercure chez la moule

La bioaccumulation du mercure ne concerne essentiellement que ses deux formes les plus stables existant en solution: Hg^{2+} et CH_3Hg^+ . Au niveau cellulaire, la membrane plasmique peut être considérée comme un système complexe de sites de fixation potentielle des espèces chimiques du mercure. Celui-ci est bien connu pour avoir une forte affinité pour les groupes -SH (thiols), cette propriété étant responsable de sa fixation aux protéines membranaires. Beaucoup d'études ont montré la fixation des métaux sur les protéines structurales ou enzymatiques. Cependant, le piégeage du mercure aux ponts -SH ou aux ponts S-S est intimement lié à leur accessibilité qui dépend de leur localisation au niveau de la membrane et des propriétés physico-chimiques du métal (formes chimiques, espèces ioniques ou neutres, hydro/liposolubilité, etc.) (Boudou *et al.*, 1991). La forte affinité de Hg^{2+} et de CH_3Hg^+ pour le soufre des tissus biologiques et des composés biochimiques, présents dans les enzymes, dans certaines protéines comme les métallothionéines ou encore la cystéine et le glutathion, favorise la formation de biocomplexes dans les fluides et les cellules et permet, de ce fait, la traversée des membranes biologiques (Moore, 1981; Kagi et Hapke, 1984; Cossa *et al.*, 1990; Viarengo *et al.*, 1993). Pour cela, ces deux formes chimiques

restent stables tout au long de leur cheminement à travers les espèces marines, c'est à dire ne subissent ni interconversion, ni méthylation-déméthylation, ni formation de composés volatils (Thibaud et Noel, 1991; Thibaud, 1992).

Selon Rothstein (1981), l'absorption du mercure à travers la membrane cellulaire est basée sur trois processus de transport:

- espèces chimiques neutres traversant la membrane cellulaire par partitionnement dans la phase lipidique (HgCl_2 , CH_3HgCl , etc.) ;
- espèces anioniques *via* le système de transport anionique (HgCl_3^- , etc.) ;
- une petite fraction utilisant les autres canaux de protéines (canaux de perméation cationique) (HgCl^+ , CH_3Hg^+).

Ainsi, pour le methyl-mercure, il est bien évident que le transport membranaire est essentiellement contrôlé par la diffusion (Wood *et al.*, 1968; Mason *et al.*, 1995). Pour beaucoup d'auteurs, la forte capacité de bioaccumulation de ce composé, par voie directe ou trophique, est due à sa liposolubilité.

Les biocomplexes du mercure peuvent évoluer soit vers des formes solides, notamment chez les mollusques, soit vers des formes solubles excrétables par les reins et les branchies. En effet, la stabilité, la formation et la destruction successive de ces complexes en relation avec le « turn over » des protéines sont alors des facteurs qui influencent la mobilité du mercure dans les systèmes biologiques et de ce fait qui gouvernent sa localisation et sa distribution dans différents organes (Cossa *et al.*, 1990).

Le mercure est le seul métal qui se bioaccumule à travers tous les niveaux des réseaux trophiques (Lawson et Mason, 1998; Blackmore et Wang, 2004). L'amplification est beaucoup plus efficace pour le CH_3Hg^+ que pour le Hg inorganique qui s'associe aux membranes cellulaires et non dans le cytoplasme à partir duquel il est assimilé par les organismes prédateurs (Mason *et al.*, 1995; Mason *et al.*, 1996).

2.6 Bioaccumulation du cadmium

Dans les premiers temps de la cinétique de bioaccumulation, la pénétration du cadmium dans les cellules est linéaire en fonction du temps et directement proportionnelle à sa concentration dans l'eau (George *et al.*, 1978; Kohler et Riisgard, 1982; Poulsen *et al.*, 1982; Chong et Wang, 2001). Elle n'est pas affectée par la température.

Borchardt (1983 et 1985), en marquant les algues avec du Cd^{109} et l'eau avec du Cd^{115} met en évidence la prépondérance de la voie dissoute par rapport à la voie particulaire et montre que seulement 1% de la quantité de Cd dans la chair de moules a pour origine la voie particulaire. La principale entrée se fait donc

par l'eau à travers les surfaces externes, principalement par les branchies qui représentent une surface considérable (Carpene et George, 1981; Borchardt, 1983; Borchardt, 1985; Riisgard *et al.*, 1987). En parallèle, il montre que l'absorption de Cd en solution est en corrélation linéaire avec la quantité de nourriture ingérée. Les branchies sont donc l'organe d'entrée principal.

La biodisponibilité des espèces de cadmium dissous dépend des mécanismes de capture. La diffusion passive ou facilitée *via* les canaux à Ca^{2+} à travers la bicouche lipidique semble être le processus de capture le plus fréquent (Simkiss et Taylor, 1995). Les formes ionisées avec des chlorures et des hydroxydes doivent être considérées principalement.

Après un passage transmembranaire médiatisé, le cadmium se retrouve associé aux protéines circulantes et aux hématocytes. Les bivalves accumulent le cadmium principalement dans l'hépatopancréas et dans le rein sous forme de dépôts dans les lysosomes. La voie majeure d'excrétion se fait *via* le rein (Cossa et Lassus, 1989), mécanisme d'immobilisation qui implique principalement la forme métallothionéine et leur association dans les lysosomes (Serafim *et al.*, 2002).

Enfin, il est à noter qu'aucune donnée convaincante ne permet de constater une biomagnification du cadmium dans les réseaux trophiques. Au contraire, il semble qu'une diminution des concentrations avec l'augmentation du niveau trophique soit la situation la plus couramment observée (Amiard-Triquet *et al.*, 1982; Amiard-Triquet *et al.*, 1993).

2.7 Bioaccumulation du plomb

Dans les premiers temps de la cinétique de bioaccumulation, la pénétration du plomb dans les cellules est linéaire en fonction du temps et directement proportionnelle à sa concentration dans l'eau. L'excrétion du plomb est quant à elle proportionnelle à la concentration interne dans l'organisme (Schulz-Baldes, 1974). Il est bien connu sous quelles formes (ions, agents chélatants, complexes) le plomb est absorbé. Cependant, il est clair que la forme dissoute du contaminant dans le milieu est primordiale et influence le taux de capture (Mikac *et al.*, 1996).

Comme pour le cadmium, la pénétration du plomb dans les cellules est le résultat principalement du transport sous forme dissoute Pb^{2+} , bien que l'endocytose dans l'épithélium branchial ait été évoquée pour ce métal (Coombs et George, 1978; Wang et Fisher, 1997a). Le taux d'absorption du plomb est linéaire au cours du temps et fonction directe de la concentration en plomb dans le milieu (Schulz-Baldes, 1974; Schulz-Baldes, 1977; Borgmann *et al.*, 1993; Riget *et al.*, 1997; Boisson *et al.*, 1998). Incorporés dans l'organisme, les ions Pb^{2+} entrent en compétition avec les ions Ca^{2+} .

Les métallothionéines n'ont pas de rôle dans la séquestration et la détoxification du plomb (Cossa *et al.*, 1993). Malgré l'existence de formes organiques du plomb en milieu marin, en particulier des composés méthylés, il n'y a pas d'évidence de bioamplification décrite dans la littérature (Riisgard et Hansen, 1990; Fisher et Reinfelder, 1995; Zaranko *et al.*, 1997).

2.8 Bioaccumulation du cuivre et du zinc

Le cuivre et le zinc sont des métaux essentiels indispensables à la vie. Ils sont nécessaires en quantité généralement faible, à la vie d'un grand nombre d'organismes. L'accumulation du cuivre et du zinc est donc régulée pour de nombreuses espèces aquatiques, par exemple chez les mollusques, les crustacés, les poissons et les mammifères (Chong et Wang, 2001). Les entrées de cuivre et de zinc se font préférentiellement sous forme ionique (Cu^{2+} et Zn^{2+}) par des protéines de transport membranaire (Sunda et Huntsman, 1998). Les bivalves accumulent ces deux métaux principalement dans l'hépatopancréas, les gonades et les branchies (Adami *et al.*, 2002).

Le zinc peut s'accumuler dans les organismes aquatiques mais les valeurs de FBC décroissent en montant dans la chaîne trophique. Cela peut s'expliquer par une régulation plus importante dans les organismes « supérieurs ». En conséquence, il semble que le potentiel de biomagnification soit faible.

3 Facteurs affectant la bioaccumulation des métaux: transferts et biotransformation endogène

Les processus de contamination et de décontamination sont superposés dans le temps et leur importance relative varie fortement selon les modalités de la contamination (voies d'entrée, doses absorbées, etc.), selon les niveaux d'accumulation dans l'organisme et dans les organes et selon les facteurs physico-chimiques du milieu environnant (Boudou *et al.*, 1982; Boudou *et al.*, 1983; Simkiss et Taylor, 1995).

Le concept de bioaccumulation résulte donc de plusieurs mécanismes, agissant simultanément ou avec un décalage dans le temps. Les capacités de bioaccumulation, pour un même produit chimique, peuvent varier considérablement selon l'espèce considérée, le stade de développement des individus, les caractéristiques écologiques du système et les propriétés du contaminant (Luoma, 1983).

L'étude de l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes écotoxicologiques, particulièrement la bioaccumulation et les transferts à travers les chaînes trophiques. Il est bien connu que les niveaux de concentrations métalliques dans les organismes ne sont pas le seul résultat de leur biodisponibilité dans l'environnement. Les processus impliqués sont très complexes et sont influencés par le contaminant (taille molécule, spéciation chimique, etc.), l'organisme récepteur (propriétés membranaires, composition chimique, processus actifs), et l'environnement intra et extracellulaire (température, pH, etc.).

3.1 Caractéristiques physico-chimiques du contaminant: spéciation et biodisponibilité

Comme nous venons de le voir, le milieu marin, biotope particulièrement riche, est caractérisé par une remarquable stabilité de ses propriétés fondamentales et une infinie variabilité de ses micro-constituants. L'eau de mer contient en solution des combinaisons de tous les éléments chimiques engagés dans des réactions inorganiques et biochimiques contribuant aux différences de composition des eaux marines (ions majeurs, matière organique, particules en suspension, etc.). De ce fait, le métal se trouve sous des formes physico-chimiques très diverses. L'ensemble des réactions de complexation entre un produit chimique et la totalité des ligands présents dans le milieu correspond au processus de spéciation. C'est la résultante d'équilibres complexes entre tous ces éléments reflétant la complexité chimique de ces milieux (Bourg, 1979; Turner, 1995). La spéciation du métal contrôle sa toxicité et son assimilation par les organismes marins, et affecte donc sa biodisponibilité (Jansen *et al.*, 2002). La connaissance des différentes formes chimiques du métal est nécessaire pour comprendre le processus de bioaccumulation. En effet, celle-ci va dépendre des propriétés biochimiques du contaminant et des mécanismes d'accumulation possibles pour

chaque élément (Gobas, 1993). Les efficacités d'absorption du contaminant dans l'organisme étudié, à partir de l'eau filtrée ou de la nourriture ingérée seront donc différentes selon le métal considéré et la forme chimique.

Dans tout modèle de capture de contaminants, une des plus importantes variables est la concentration du contaminant qui peut être absorbée par l'organisme. Cette fraction ne représente qu'une partie seulement du total présent dans le milieu et est communément appelée fraction biodisponible. La biodisponibilité est la capacité à être intégrée au vivant et varie selon les formes chimiques pour un même élément. Il faut donc connaître l'abondance de chaque forme et les lois qui régissent leurs transformations en milieu naturel pour prévoir leur assimilation dans le vivant.

Bien entendu, les propriétés du milieu environnant seront déterminantes dans la complexation des métaux tels que le pH (Campbell et Stokes, 1985), la salinité (Gilles et Pequeux, 1983; Mantel et Farmer, 1983; Blust *et al.*, 1992), la température et les teneurs en matière particulaire (Skei, 1992; Skei *et al.*, 1996; Sunda et Huntsman, 1998). La biodisponibilité des contaminants chimiques est largement déterminée par l'interaction du contaminant avec la matière organique particulaire dans l'eau, ce qui résulte en la formation d'agrégats ou de complexes trop larges pour passer à travers les barrières biologiques.

3.2 Facteurs biotiques

Les facteurs biotiques sont quant à eux liés aux espèces: leur anatomie (taille, nature des téguments, surface de contact avec l'eau, etc.), leur physiologie (respiratoire, digestive, reproductive, etc.) et, au sein d'une même espèce, l'âge, donc la taille, doivent être pris en compte. En effet, depuis les travaux de Boyden (1977), il est bien connu que les concentrations métalliques mesurées chez les espèces marines peuvent varier en fonction de leur taille, et donc de leur âge.

3.2.1 *Les processus de nutrition: action sur entrées/sortie*

En accord avec les modèles bioénergétiques, la bioaccumulation est fonction des flux entrants et sortants des métaux contenus dans les phases dissoutes et particulaires (Wang *et al.*, 1995; Arifin et Bendell-Young, 2000). La physiologie de la nutrition et de la digestion conditionne donc en grande partie ces deux voies d'entrée (Figure 1.11). Les processus impliqués vont ainsi interagir avec les processus d'assimilation des contaminants. Trois termes essentiels sont utilisés en terme de nutrition des bivalves (Hawkins et Bayne, 1992; Barillé, 1996):

- Le pompage ou débit palléal (ventilation ou pumping rate), défini comme étant la quantité d'eau qui circule à travers les branchies par heure ($L \cdot h^{-1}$).

- La filtration (clearance rate, CR) correspond au volume d'eau épuré à 100% par unité de temps ($L \cdot h^{-1}$ ou $L \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$).

- La consommation (ingestion rate, IR) désigne la quantité de particules retenues par les branchies par unité de temps ($mg \cdot h^{-1}$ ou $mg \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$).

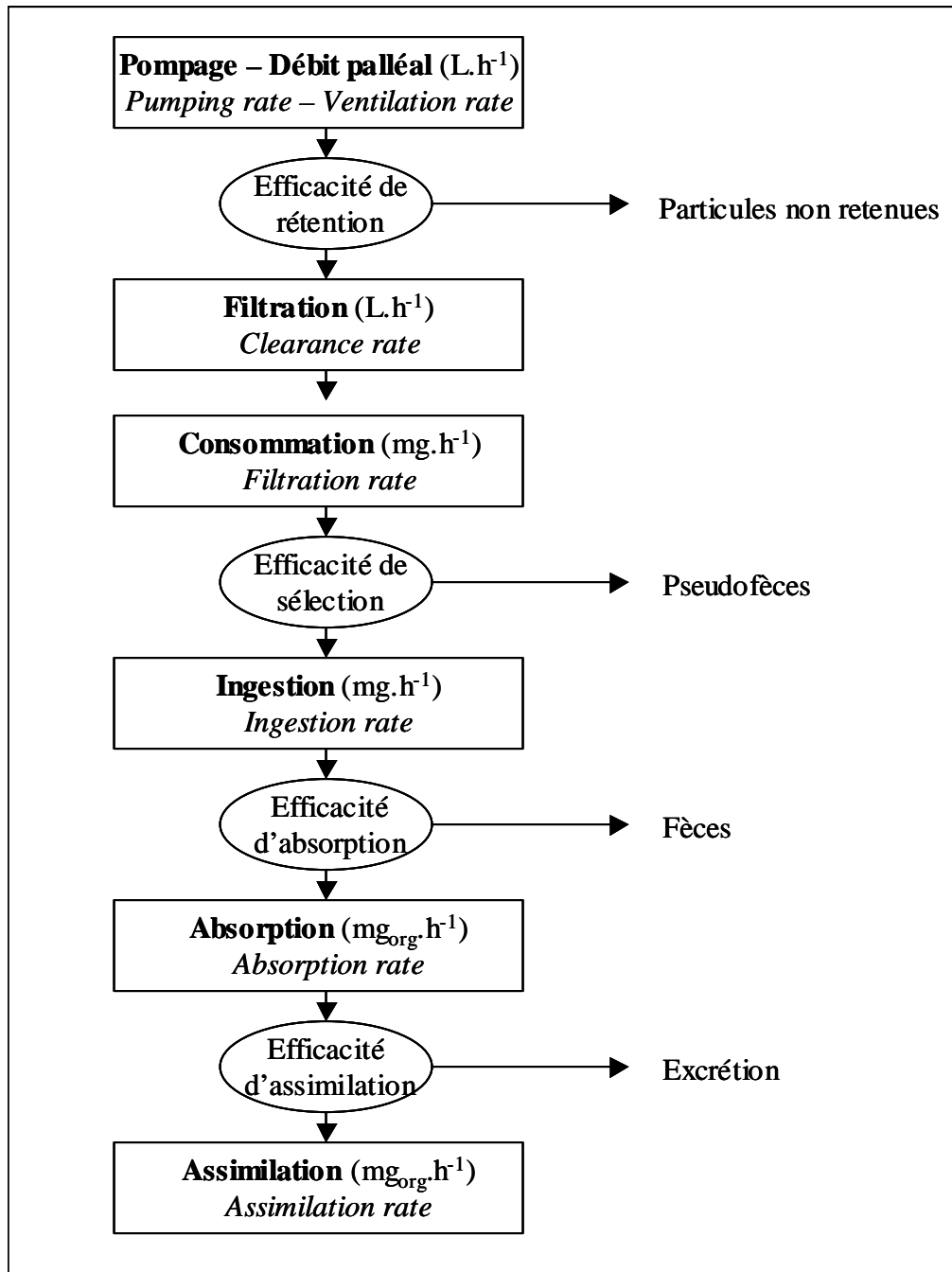


Figure 1.11: Schéma des différentes étapes de la nutrition des bivalves. L'appellation anglaise équivalente est donnée en italique.

Dans l'étude de la bioaccumulation, l'intérêt est de connaître le pourcentage de métaux accumulés sur la totalité présente dans le flux dissous *via* les branchies et dans le flux particulaire *via* l'appareil digestif. Ces deux notions correspondront aux deux types de voies d'entrée des contaminants au sein de l'organisme. Ainsi, trois taux physiologiques principaux interviendront: le taux de filtration, le taux d'ingestion et le taux d'excrétion, sur lesquels vont agir les variables environnementales.

3.2.1.1 Taux de filtration

La filtration est la première réponse physiologique du mollusque face aux variations de son environnement (Denis *et al.*, 1999). Celle-ci dépend de la surface des branchies (Vahl, 1973; Tran *et al.*, 2002), qui elle-même est liée à la taille de l'individu (Pessatti *et al.*, 2002). Il existe une grande quantité de documents concernant la relation entre le taux de filtration et le poids du corps chez les bivalves marins. Cette relation est généralement décrite comme une simple fonction allométrique, (Bayne, 1993; Bayne *et al.*, 1993; Ren et Ross, 2001), avec une puissance variant entre 0,4 et 0,8 (Barillé, 1996; Morono *et al.*, 2001).

En théorie, Kooijman et Metz (1983) argumentent le fait que la capture pourrait être proportionnelle à l'aire de l'appareil nutritif. Assumant que le poids de structure est proportionnel au volume, proportionnel à la longueur, le taux de filtration devient donc proportionnel à la longueur (formules explicitées dans le chapitre 4) (Kooijman et Metz, 1983).

3.2.1.2 Taux d'ingestion

L'ingestion réelle est égale à la consommation si celle-ci est plus petite que le seuil d'ingestion. Si la ration fournie est trop importante, l'ingestion est réduite au seuil d'ingestion maximale et le surplus est évacué sous forme de pseudo-fèces. La consommation est donc égale à la filtration multipliée par la concentration particulaire jusqu'à un certain seuil. Elle s'exprime donc en fonction du taux de filtration, lui-même dépendant ou pas du poids de tissus somatique, du facteur de correction induit par la température et de la concentration en matière particulaire (formules explicitées dans le chapitre 4). La relation entre le taux d'ingestion et la taille des moules a largement été discutée. En règle générale, la quantité de matière organique ingérée augmente allométriquement avec la taille de la moule (poids sec tissus) (Winter, 1974; Bayne et Hawkins, 1990; Pérez Camacho *et al.*, 2000).

L'influx de métaux à partir de l'ingestion particulaire est contrôlé par la concentration métallique dans les particules de nourriture, du taux de filtration et d'ingestion et de l'efficacité d'assimilation (Thompson et

Bayne, 1974; Riisgard, 1991; Wang et Fisher, 1997; Wang et Fisher, 1997b; Riisgard, 2001; Wang, 2001; Gardner, 2002; Griscom *et al.*, 2002). La physiologie de la digestion conditionne en grande partie cette dernière. En effet, l'assimilation des particules nutritives résulte de l'absorption de nutriments à travers l'épithélium stomacal selon les processus digestifs. Elle représente un processus de premier ordre physiologique et peut être comparée selon les différents métaux et espèces à différentes conditions. De nombreuses études ont permis d'estimer quantitativement la biodisponibilité des métaux à partir de l'ingestion et les efficacités d'assimilation et de séparation des différentes phases digestives (Decho et Luoma, 1991; Reinfelder et Fisher, 1991; Luoma *et al.*, 1992; Fisher et Reinfelder, 1995; Decho et Luoma, 1996). Aussi, la qualité et la quantité de nourriture sont les principaux facteurs qui vont conditionner le temps de résidence dans le système digestif ainsi que les parts relatives des digestions intra et extracellulaires. Wang *et al.* (1995) a montré que la quantité algale ingérée a un effet sur l'efficacité d'assimilation des différents métaux, ceci en mesurant le temps de passage intestinal. Il apparaît qu'avec des concentrations algales croissantes, la vitesse d'ingestion augmente tandis que le temps de passage stomacal et l'efficacité d'assimilation des métaux contenus dans les micro-algues diminuent. Avec une concentration algale importante, la digestion intracellulaire n'est plus apte à digérer tout le matériel arrivant de l'estomac. La nourriture en excès est directement conduite vers l'intestin sans être digérée ni assimilée mais excrétée sous forme de fèces qui sont qualifiés de « pseudo-fèces » (Widdows *et al.*, 1979). L'efficacité d'assimilation du métal dans de telles conditions est dépendante du métal considéré (Wang *et al.*, 1995). Tout ceci met bien en évidence la coordination des rythmes de la digestion, de l'absorption et de l'excrétion.

3.2.1.3 Taux d'excrétion

L'efficacité d'absorption correspond au pourcentage de matière organique ingérée qui est absorbée. La partie qui n'est pas absorbée est rejetée sous forme de fèces. L'assimilation est égale à l'absorption diminuée de l'excrétion. L'excrétion par les fèces est le processus dominant pour l'efflux métallique (Wang *et al.*, 1995). Les taux d'efflux du Cd et de l'Ag sont plus rapides quand les bivalves obtiennent ces éléments par la nourriture que par la phase dissoute, indiquant que la voie d'entrée ainsi que la quantité de nourriture pourraient influencer l'excrétion (Borchardt, 1983; Amiard *et al.*, 1987; Kooijman et Jager, 2004).

3.2.2 Concentration métallique: quantité métallique et poids du bioindicateur

La concentration métallique est issue du quotient de deux composantes: la quantité métallique totale dans l'organisme et le poids de cet individu. De ce fait, les changements du poids des tissus du bioindicateur peuvent affecter significativement les concentrations en métaux traces en diluant ou en concentrant simplement la masse totale du métal. Aussi, comme cela a été mentionné, les quantités de métaux concentrés dans les moules résultent de leur accumulation « nette » (incorporation - excrétion) qui elle-même est fonction de la taille et du poids (Morono *et al.*, 2001; Morono *et al.*, 2003). Ces facteurs allométriques vont donc agir d'une part sur les transferts de contaminants du milieu extérieur vers l'organisme et inversement (taux de filtration, d'ingestion et d'excrétion), mais aussi sur la concentration accumulée par un effet concentration/dilution. Ils doivent être largement surveillés (Cossa *et al.*, 1980; Cossa et Rondeau, 1985; Cain et Luoma, 1986; Rainbow *et al.*, 1990; Stronkhorst, 1992; Langston et Spence, 1995; Mikac *et al.*, 1996; Morono *et al.*, 2001).

Les concentrations dans les tissus mous sont donc plus variables que les quantités puisque les variations de la masse des tissus se superposent à celles de la quantité de métal dans l'organisme. Par exemple, si la croissance est relativement faible par rapport au taux d'accumulation du métal, la concentration de cet élément va augmenter avec l'âge et le poids, et *vice versa* (Phillips et Rainbow, 1994).

De nombreuses études ont mis en évidence la relation métal/taille chez la moule. Cossa *et al.* (1980) ont montré la relation nette entre les concentrations de différents contaminants métalliques (Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) dans la moule *Mytilus edulis* et son poids ; les petites moules présentant des concentrations plus élevées que les grandes. Aussi, toutes les fonctions physiologiques (nutrition, croissance, reproduction, excrétion) du métabolisme de l'organisme indicateur sont dépendantes du poids par des équations allométriques (Bayne et Newell, 1983).

3.2.3 Cycle de vie de l'organisme

Les phénomènes du cycle biologique tels que la croissance, la nutrition, les périodes de privation, la reproduction, l'excrétion ont donc un impact important sur le processus de bioaccumulation. Les effets de la croissance sur la bioaccumulation de métaux dans les mollusques ont été révélés par les travaux de Boyden (1974, 1977), mettant en évidence les relations existantes entre la concentration du métal dans l'organisme et l'âge et le sexe de celui-ci (Boyden, 1974; Boyden, 1977).

La concentration du métal au sein de l'organisme entier est fortement influencée par la croissance et les pertes de poids (Simpson, 1979; Cossa *et al.*, 1980; Fisher, 1988), en particulier durant la période de maturation des gonades. La croissance est caractérisée par une augmentation de la taille et du poids en

fonction du temps et des variables environnementales. Cependant, chez les mollusques bivalves, et en particulier chez les moules, les processus liés à la reproduction perturbent ce schéma par une accumulation temporaire de réserves importantes qui sont ensuite converties en gamètes puis expulsées lors de la ponte, occasionnant une perte brutale de poids et un ralentissement, voire un arrêt de la croissance. Le fait que durant la ponte plus de 40 % du poids des tissus est perdu montre l'importance de la gamétogénèse dans la physiologie du genre *Mytilus*. L'effet des variations de poids dues à l'état reproductif et/ou nutritif, l'utilisation de glycogène et à la perte de gamètes pauvres en métaux a été établi. Les cycles reproductifs dominent les saisonnalités (Cossa *et al.*, 1980; Langston et Spence, 1995).

Le facteur saisonnier est donc important et de nombreuses études ont d'ailleurs montré que les concentrations métalliques mesurées chez les espèces marines varient saisonnièrement (Majori *et al.*, 1978; Cossa *et al.*, 1980; Boalch *et al.*, 1981; Cossa et Rondeau, 1985; Lee *et al.*, 1996; Bei *et al.*, 1998; Wright et Mason, 1999; Kaimoussi *et al.*, 2000; Orban *et al.*, 2002).

Les variations saisonnières peuvent être causées par la combinaison de plusieurs facteurs directement corrélés au poids incluant la température, la disponibilité en nourriture, la croissance et la reproduction mais aussi d'autres indépendants tels que la modification du cycle biogéochimique et de la biodisponibilité des métaux (Widdows, 1978; Pieters *et al.*, 1979; Cossa *et al.*, 1980; Zandee *et al.*, 1980; Paez-Osuna *et al.*, 1995; Grant, 1996; Smaal *et al.*, 1997; Carballal *et al.*, 1998; Okumus et Stirling, 1998; Wong et Cheung, 1999; Wong et Cheung, 2001; Wong et Cheung, 2001; Rainbow *et al.*, 2004). Ainsi, les concentrations maximales en métaux (Cd, Pb, Cu et Zn) dans les moules apparaissent l'hiver et au début du printemps (Langston et Spence, 1995).

3.2.4 *Composition biochimique et condition physiologique*

La composition biochimique et la condition physiologique de l'organisme sont importantes dans la détermination de la distribution tissulaire du contaminant et sa rétention dans l'organisme entier. Généralement, les niveaux métalliques sont activement contrôlés par des facteurs biochimiques et physiologiques. Par conséquent, il y a une variabilité individuelle importante de la bioaccumulation (Lobel et Wright, 1982). La répartition des métaux au sein des tissus peut aussi être modifiée selon les cycles reproductifs saisonniers et par des altérations majeures de la composition biochimique (Simpson, 1979; Cossa *et al.*, 1980; Coimbra et Carraca, 1990). Suivant le site et les conditions de vie, la croissance et les conditions physiologiques varient. La richesse des eaux en terme d'éléments nutritifs est un des critères importants en ce qui concerne la distribution des tissus tout au long de l'année (Buestel, 1997).

3.3 Caractéristiques physico-chimiques du milieu environnant

Parmi les facteurs abiotiques, les facteurs physico-chimiques (température, salinité, O₂ dissous, pH, etc.) du milieu jouent un rôle essentiel puisqu'ils influent à la fois sur la forme physico-chimique des métaux (état de valence, adsorption-désorption sur les matières en suspension, etc.) donc sur leur biodisponibilité, mais également sur le métabolisme des espèces (osmorégulation, respiration, reproduction, activité trophique, etc.) dont dépendent en partie les cinétiques d'accumulation et d'excrétion des métaux. Ces facteurs environnementaux, sont spécifiques d'un site et varient dans le temps (Karayücel et Karayücel, 2000).

3.3.1 Solubilité dans l'eau, hydrophobicité

Le degré d'accumulation des contaminants métalliques *via* l'eau et de concentration dans la chair des organismes est largement dépendant de la solubilité des contaminants dans l'eau et de leur hydrophobicité. En effet, la solubilité dans l'eau limite la quantité de contaminants biodisponibles dans un volume d'eau donné. Cependant, une solubilité faible reflète une augmentation de l'hydrophobicité et du partitionnement dans les tissus des organismes (Widdows et Donkin, 1992).

La plupart des métaux se présentent sous forme soluble dans l'eau. De ce fait, la capture directe en solution peut être une part importante du processus dans les moules (plomb, cadmium, mercure). Les métaux dans les eaux salées se trouvent aussi sous forme d'ion libre ou de complexes organiques et inorganiques, certains d'entre eux ne sont pas chargés. La capture des métaux est donc le résultat du partitionnement de ces complexes hydrophobes au sein de la membrane lipidique, un mécanisme analogue à la capture des contaminants organiques hydrophobes.

3.3.2 Facteurs physico-chimiques

Les facteurs climatiques agissent également sur des paramètres comme la température, l'oxygène dissous et la salinité. Ces conditions de milieu modifient l'efficacité des processus biologiques responsables de la bioaccumulation, en particulier la température qui intervient directement sur la cinétique des processus biologiques, ces organismes étant poïkilothermes (Incze *et al.*, 1980). Les variations saisonnières de ces paramètres doivent être prises en compte (Cossa *et al.*, 1980; Amiard *et al.*, 1986; Cain et Luoma, 1986; Langston et Spence, 1995).

3.3.3 Matière organique dissoute et particulaire

Les processus nutritifs jouent aussi un rôle important dans la détermination de capture à partir de la nourriture et de l'eau ingérée. La nutrition des bivalves joue un rôle primordial dans beaucoup d'écosystèmes côtiers. Elle résulte des transformations de la matière organique et des processus d'accumulation (Navarro *et al.*, 1996; Navarro *et al.*, 2003; Zemlys *et al.*, 2003).

Les eaux marines peuvent être riches en matière organique dissoute (MOD) composée de petites molécules et de macromolécules d'origine naturelle. Ces concentrations sont plus élevées en milieux estuariens, influençant ainsi le comportement des métaux dans le milieu (formation de complexes organiques) et par delà leur biodisponibilité.

Les conditions hydrodynamiques locales agissent sur le transport des particules et la circulation des masses d'eau. Elles vont directement affecter le transport de substances et leur biodisponibilité (Newell, 1999; Newell, 2001).

La qualité et quantité de la nourriture ingérée agissent sur la bioaccumulation, directement en modifiant l'assimilation de métaux *via* les particules (flux entrant, biodisponibilité), ou indirectement en agissant sur la croissance de l'organisme indicateur (Albentosa *et al.*, 1996; Bjork et Gilek, 1997; Wang et Wong, 2003). De ce fait, beaucoup d'études ont été réalisées, mettant en évidence l'action de divers paramètres hydrobiologiques comme par exemple: le carbone organique dissous et particulaire (Borchardt, 1983; Borchardt, 1985; Pan et Wang, 2004), les quantités de seston (particules en suspension organique et inorganique) (Widdows *et al.*, 1979; Bayne *et al.*, 1989; Riisgard *et al.*, 2003), les substances humiques et fulviques (Decho et Luoma, 1994; Gagnon et Fisher, 1997), le type de sédiment (Langston, 1986; Skei, 1992; Stronkhorst, 1992; Griscom *et al.*, 2000), la part de phase dissoute et particulaire dans la nourriture (Langston, 1986; Fisher et Reinfelder, 1995; Wang *et al.*, 1995; Wang et Fisher, 1996a; Wang et Fisher, 1996b; Allison *et al.*, 1998). Tout ces paramètres sont en interrelation et leurs influences respectives dépendent du métal considéré (Amiard *et al.*, 1986; Cain et Luoma, 1986). Les listes présentées ne sont certes pas exhaustives.

3.4 Interactions multi-factorielles

La compréhension des mécanismes de transfert métallique et d'accumulation à différents niveaux de la pyramide trophique requiert des études concomitantes d'approches écologiques (production primaire, cinétique de sédimentation et de transport en matière organique en suspension), toxicologiques (biodisponibilité des métaux et bioaccumulation) et physiologiques (activité nutritive, ingestion et excrétion) (Figure 1.12). La recherche des phénomènes physico-chimiques au sein du système concerné

permet une description des facteurs environnementaux de base qui gouvernent tant les processus physiologiques de l'organisme indicateur que la chimie du milieu. Les avancées de la physiologie animale permettent de comprendre les processus biologiques internes impliqués dans les transferts métalliques. La totalité de ces paramètres doit être prise en compte.

Trois groupes de facteurs (Figure 1.12), intimement liés, vont intervenir dans ces interactions entre les composés métalliques et les barrières biologiques:

- les caractéristiques physico-chimiques du milieu: température, pH, concentration en chlorures et en MES, nature et abondance des ligands organiques et inorganiques dans les phases dissoutes et particulaires, condition trophique, etc.
- les propriétés chimiques du contaminant qui correspondent à la nature du contaminant, aux formes chimiques dans le biotope (colonne d'eau, sédiments), à leur spéciation et biodisponibilité, à leur concentration, etc.
- les facteurs biologiques de l'organisme notamment les propriétés structurales et les fonctions des barrières biologiques: surface d'échange et accessibilité des sites de fixation, processus de transport et capacité d'absorption, mais aussi à une échelle plus importante les différentes étapes du cycle biologique tels que la croissance, la reproduction, la nutrition, l'excrétion, etc.

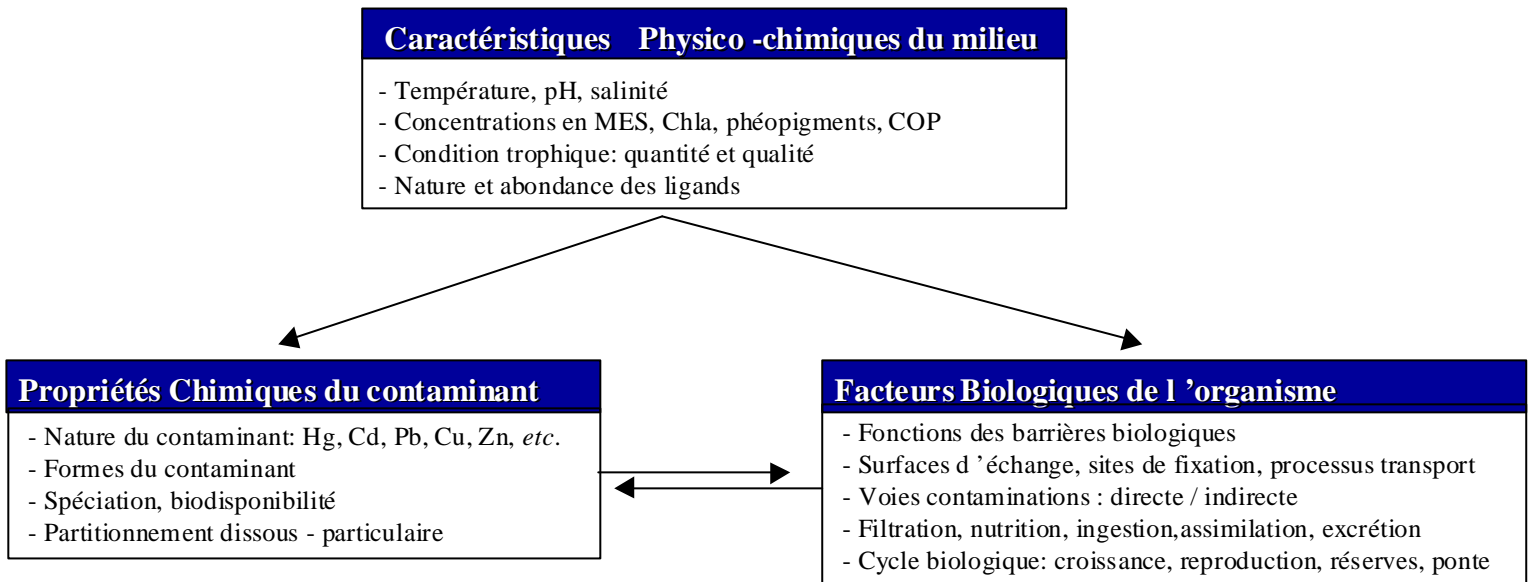


Figure 1.12: Représentation schématique des trois groupes de facteurs interagissant dans le processus de bioaccumulation des métaux traces chez la moule.

L'étude de la contamination se heurte en permanence à cette extrême complexité des mécanismes mis en jeu, due à la diversité des facteurs écologiques (abiotiques et biotiques) et des caractéristiques de la contamination, à leurs variations et à leurs interactions dans l'espace et le temps (Figure 1.13). De plus, des compétitions entre ces différents facteurs peuvent exercer des effets synergiques ou antagonistes sur les voies de contamination.

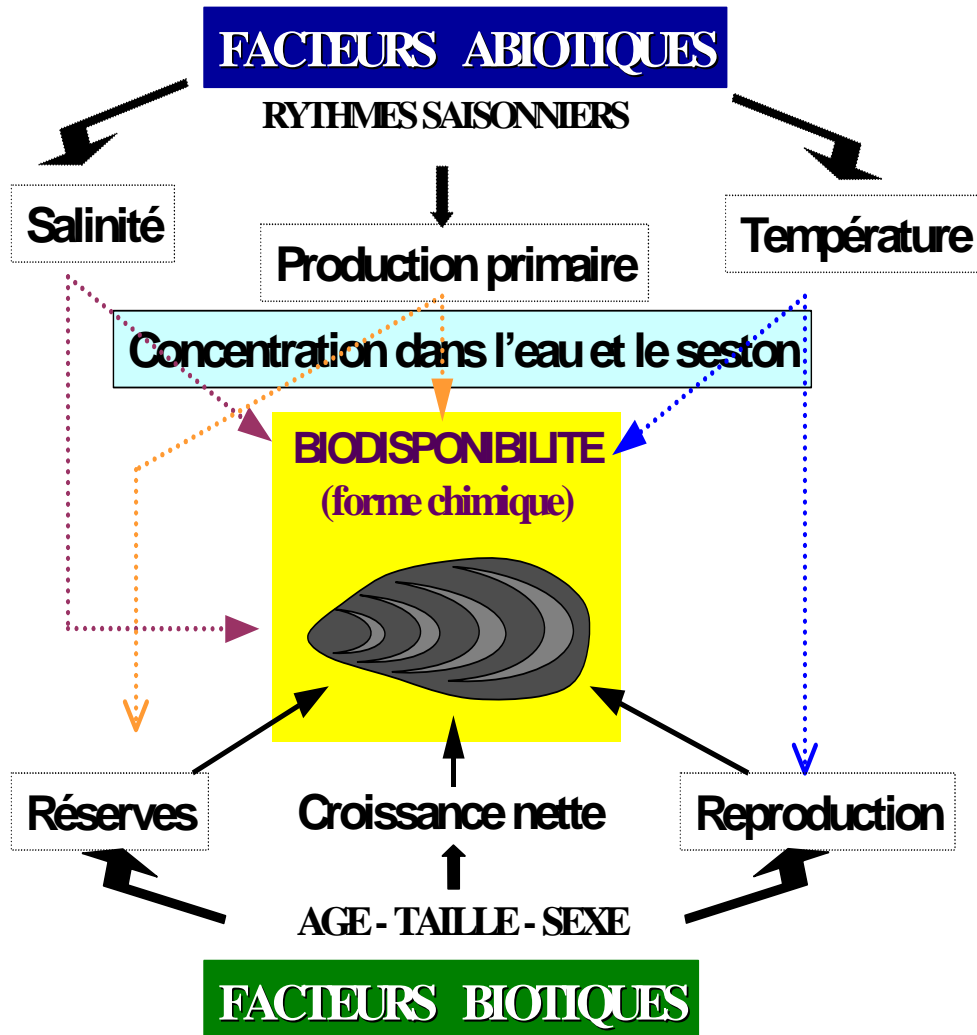


Figure 1.13: Exemple de l'extrême complexité des mécanismes mis en jeu lors de l'étude de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule *Mytilus* (adapté de (Cossa, 1987)).

3.5 Implications pour les programmes de surveillance

Un problème pratique pour les chimistes impliqués dans les programmes de surveillance, est celui du nombre de contaminants environnementaux potentiels, et leurs produits de dégradation qui pourraient être accumulés par les moules (métaux, organo-métaux, contaminants organiques, etc.). Par conséquent, les programmes de surveillance sont limités à des contaminants « prioritaires » qui peuvent être mesurés à des coûts raisonnables ou connus pour leur pollution sur un site donné.

Pour certains contaminants, comme le mercure par exemple, l'extraction, l'identification et la quantification peuvent être des étapes délicates du fait de leur présence sous formes diverses et composés différents. Par exemple, l'extraction en routine de tissus animaux et les procédures d'analyses peuvent perdre une proportion significative des composés toxiques volatils. Les exercices d'intercalibrations, tels que ceux proposés par les réseaux de surveillance, sont indispensables afin d'avoir des résultats interprétables et identiques selon les laboratoires d'analyses.

Il est généralement reconnu qu'il n'y a pas de méthode unique et simple pour estimer les pollutions environnementales. Celles-ci sont de façon permanente une combinaison de causes physico-chimiques mêlées à des effets biologiques. La variabilité des milieux peut brouiller le signal obtenu par la mesure directe des contaminants dans la chair du biointégrateur. Pour certains métaux, la croissance agit comme un facteur de dilution de la quantité de contaminant incorporée, l'amaigrissement comme un facteur de concentration. Les cinétiques de bioaccumulation peuvent varier en fonction de facteurs énergétiques ou selon les propriétés physico-chimiques et hydrologiques du milieu. En conséquence, si l'effet de la physiologie est négligé, la comparaison des niveaux de contamination n'est justifiée qu'à l'intérieur de secteurs géographiques homogènes quant à leur potentiel trophique.

Ainsi, plusieurs stratégies ont été mises en place pour minimiser les effets de la taille des moules:

- Analyser les individus sélectionnés selon une longueur moyenne.
- Analyser les individus représentatifs du site et de la saison étudiée, autour d'une taille moyenne.
- Analyser un pool de moules de toutes tailles présentes sur le site d'échantillonnage.
- La méthode des transplants permet de contrôler l'âge et le stade de maturation sexuelle des échantillons: mise en œuvre dépendante de la variabilité physico-chimique et trophique des sites.
- Minimisation dès le début de la variance de la population (Riget *et al.*, 1997).
- Faire une correction *a posteriori* pour normaliser les teneurs en métaux en relation avec une taille donnée basée sur un modèle préétabli

CHAPITRE 2

Matériels et méthodes : stratégie expérimentale, dispositifs et méthodes analytiques

Chapitre 2: Matériel et méthodes: stratégie expérimentale, dispositifs et méthodes analytiques

L'intérêt des expérimentations de terrain mises en œuvre dans ce travail est d'acquérir des informations sur le processus de bioaccumulation de différents métaux (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur différents sites d'étude aux potentiels trophiques et aux caractéristiques chimiques différents. Ces expérimentations ont pour but (1) de quantifier les deux voies d'entrée, dissoute et particulaire, (2) de mesurer l'effet de la croissance sur la bioaccumulation, (3) d'évaluer les niveaux de contamination et (4) les facteurs de bioconcentration des moules sur des sites aux potentiels trophiques différents.

Pour cela, les cinétiques de contamination et de décontamination ont été établies en suivant, en parallèle, l'évolution de la concentration en contaminants dans l'organisme bioindicateur, dans le milieu (sous forme dissoute et particulaire), ainsi que l'évolution de la croissance de la moule et des conditions physiques (température, pH, O₂) et nutritives du milieu (COP, chl_a, pheopigments et MES).

1 Procédure de transplantation

1.1 Planning expérimental: cinétiques de contamination et de décontamination

La stratégie expérimentale consiste en l'acquisition de suivis cinétiques d'accumulation et de décontamination et en leur comparaison selon les caractéristiques du milieu. Par la technique des transplants, sur chacun des deux sites sélectionnés, deux suivis de contamination seront réalisés: un de six mois et un de trois mois. Ainsi, les cinétiques seront réalisées dans des conditions différentes, tant au niveau des caractéristiques spécifiques du site qu'au niveau des temps d'immersion donc des conditions physiologiques des organismes bioindicateurs différentes. Aussi, la différence d'atteinte du pseudo-équilibre selon la période expérimentale (3 ou 6 mois) pourra être analysée. La contamination de 6 mois devrait apporter des informations quant à l'effet de différentes étapes du cycle biologique de la moule sur la bioaccumulation, alors que celle de 3 mois permettra d'analyser l'effet de la transplantation à une période différente, tant environnementale que physiologique.

Pour les expérimentations de contamination, les moules originaires d'une ferme aquacole, ont été transplantées sur deux sites contaminés de septembre ou décembre 2002 à mars 2003 (suivi de 6 ou de 3 mois respectivement), date à laquelle la seconde transplantation d'un site contaminé à un site propre a été réalisée pour un suivi de décontamination de 3 mois (mars à juin 2003). Le schéma expérimental est décrit dans la figure suivante (Figure 2.1).

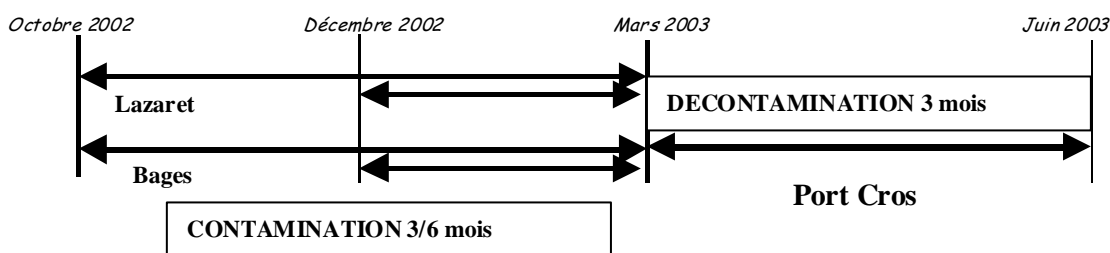


Figure 2.1: Planning expérimental pour les périodes de contamination, décontamination sur les trois sites d'étude: Lazaret, Bages et Port-Cros

Ainsi, la phase expérimentale a été divisée en deux périodes (Figure 2.1):

→ Octobre 2002 à mars 2003: - Contamination des moules (Lazaret et Bages) d'octobre à mars.

= **Contamination 6 mois.**

- Contamination des moules (Lazaret et Bages) de décembre à mars.

= **Contamination 3 mois.**

→ Mars 2003 à juin 2003: - Décontamination des moules de Toulon sur le site de Port Cros: Hg et Pb.

- Décontamination des moules de Bages sur le site de Port Cros: Cd.

1.2 Choix des sites

Sur la base des niveaux de contamination du littoral méditerranéen, mesurés dans les échantillons de moules lors des campagnes RINBIO, trois sites d'étude, aux caractéristiques trophiques et chimiques différentes, ont été retenus. Ils se veulent représentatifs des différents types de milieux rencontrés dans le réseau RINBIO (Figure 2.2).

- **L'étang de Bages** (43°04.70' N, 003°00.00' E), entre Narbonne et Perpignan (Figure 2.3), est un site mésotrophe lagunaire dont la contamination par le cadmium est bien documentée par le RNO (niveau de contamination de 8 à 10 fois la moyenne nationale) et sur lequel a été réalisé un suivi de contamination dans le cadre de RINBIO (Claisse, 1989). La contamination par le cadmium provient essentiellement d'une usine de fabrication de pigments dont la production est aujourd'hui arrêtée (Claisse *et al.*, 1990). Cet étang se trouve dans une région viticole importante et est touchée par une activité industrielle non négligeable. La viticulture constitue aussi une source potentielle de pollution métallique (Cd et Cu). Divers fongicides à base de cuivre sont, par exemple, largement utilisés pour protéger la vigne. De surcroît, en zone Méditerranéenne, l'importance du ruissellement et de l'érosion sont susceptibles d'accroître les transferts, vers les eaux superficielles, des produits phytosanitaires issus du traitement de la vigne, le cadmium et le cuivre inclus. Cet étang constitue un site idéal pour étudier la contamination des moules par le cadmium. De plus, du fait que ce soit un milieu fermé, une variabilité importante des paramètres physico-chimiques et trophiques est attendue, nous renseignant quant à l'impact de celle-ci sur l'accumulation des métaux.



Figure 2.2: Localisation des trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros) et du site d'origine (Aresquiers) à l'échelle du littoral méditerranéen français.

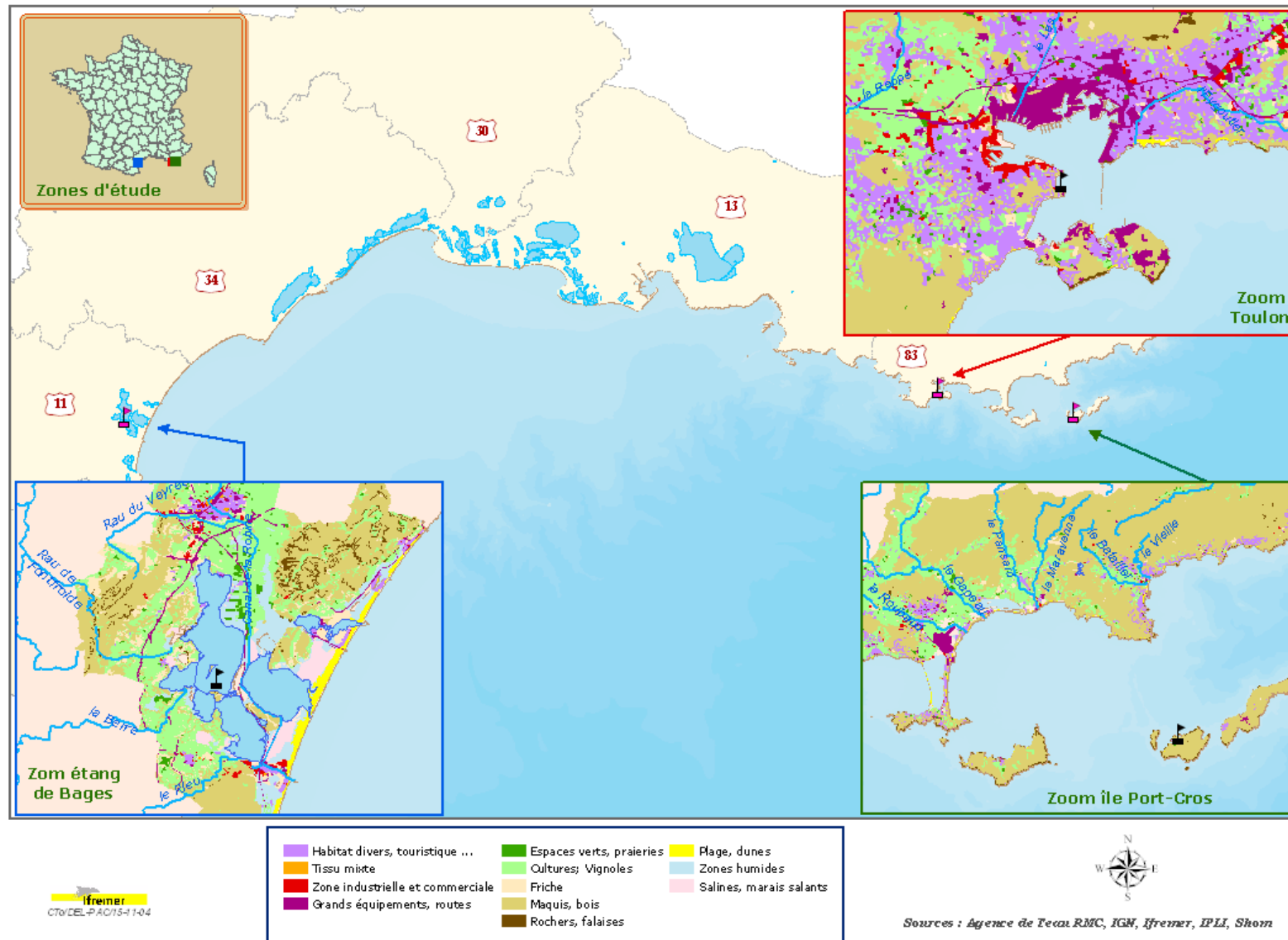


Figure 2.3: Structure du bassin versant de chacun des trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros) à l'échelle du littoral méditerranéen français.

- **La baie du Lazaret** (43°05.40' N, 5°54.50' E), fait partie de la rade de Toulon (appelé aussi rade abri ou petite rade) et constitue un second site intéressant (Figure 2.2 et 2.3), de par des contaminations en mercure et en plomb importantes (4 à 5 fois la moyenne nationale) (Claisse, 1989). Soumis à une activité portuaire et à un trafic maritime important, ce site est défini comme un « hot spot » dans les réseaux de surveillance de la contamination par les métaux (RNO et RINBIO).
- Afin d'examiner la cinétique de décontamination, un site propre a été choisi: **l'île de Port-Cros** (43°00.91' N, 6°23.41' E), au sein du Parc National des îles d'Hyères, dont la contamination par les métaux est très faible (voire négligeable) (Figure 2.2 et 2.3).

1.3 Technique des transplants et mise en stabulation (« caging »)

La technique des stations artificielles est utilisée depuis la fin des années 1970 (Figure 2.4). Les objectifs sont diversifiés: suivi de rejets (industriels, station d'épuration, rejets dragage), études d'impact, détection locale de contamination, surveillance (Behrens et Duedall, 1981; Kock de, 1983; Regoli et Orlando, 1994; Haynes *et al.*, 1995; Iglesias *et al.*, 1996; Mikac *et al.*, 1996; Riget *et al.*, 1997; Haynes et Toohey, 1998; Gunther *et al.*, 1999; Odzac *et al.*, 2000; Odzac *et al.*, 2001; Honkoop *et al.*, 2003; Martel *et al.*, 2003). Elle se heurte à un certain nombre de contraintes au premier rang desquelles se trouve la mise en œuvre d'un mouillage capable de maintenir en stabulation les échantillons et de leur garantir des conditions de survie acceptables. Selon les objectifs visés, les conditions locales de météorologie et d'hydrodynamique, les solutions techniques sont nombreuses. Différents systèmes plus ou moins élaborés ont été réalisés: de la simple ligne de mouillage sur laquelle l'échantillon est directement fixé dans un filet à la ligne de satellite permettant de stabuler plusieurs échantillons dans des paniers en plastique inerte spécialement conçus à cet effet.

Les principaux avantages de cette technique des stations artificielles sont les suivantes:

- la période d'exposition est connue ;
- les stations de surveillance peuvent être sélectionnées indépendamment de la présence de populations naturelles et de leur distance à la côte ;
- les mesures sont optimisées par l'utilisation d'échantillons homogènes au regard de la population d'origine, de la taille, de l'âge et de leur environnement ;
- les expérimentations peuvent être réalisées avec une espèce sentinelle.

En contrepartie, les inconvénients peuvent être la lourde logistique inhérente à la mise en place de mouillages en mer et la tenue des mouillages face aux aléas climatiques et humains.

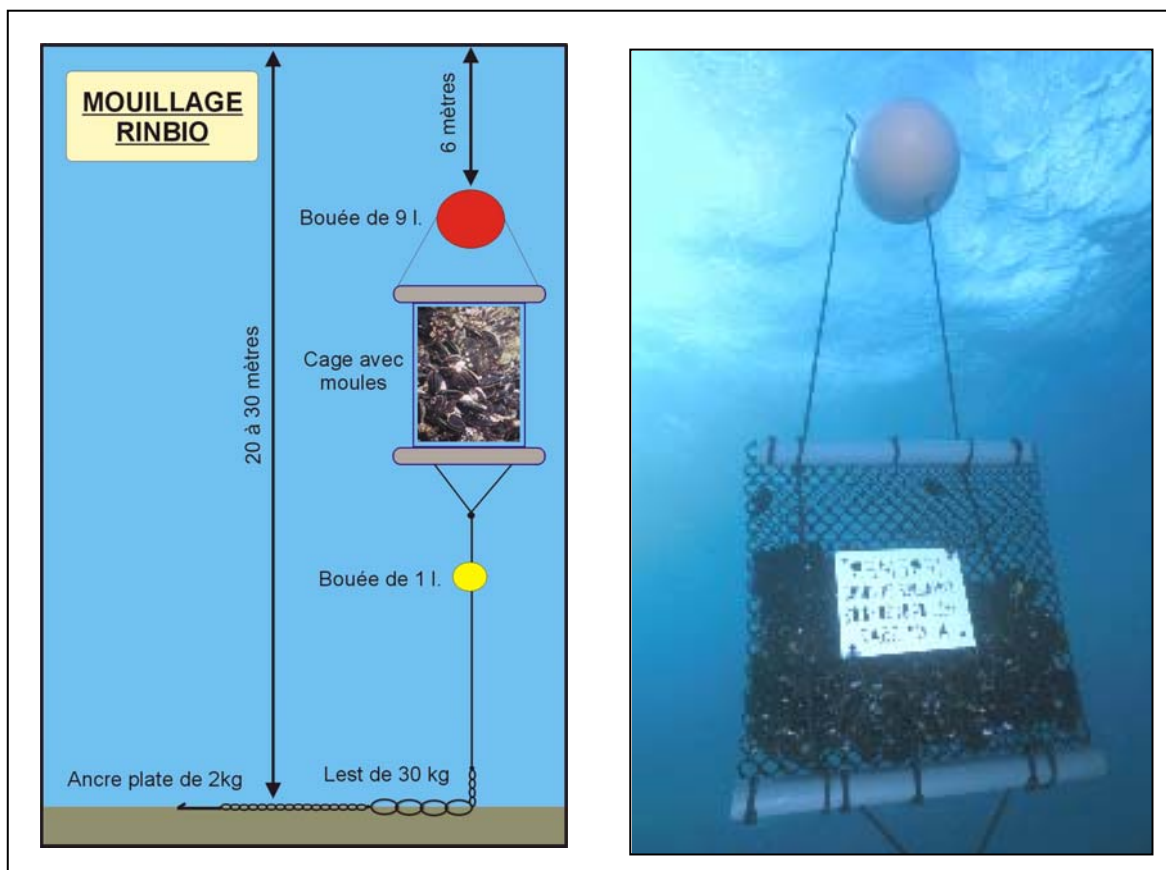


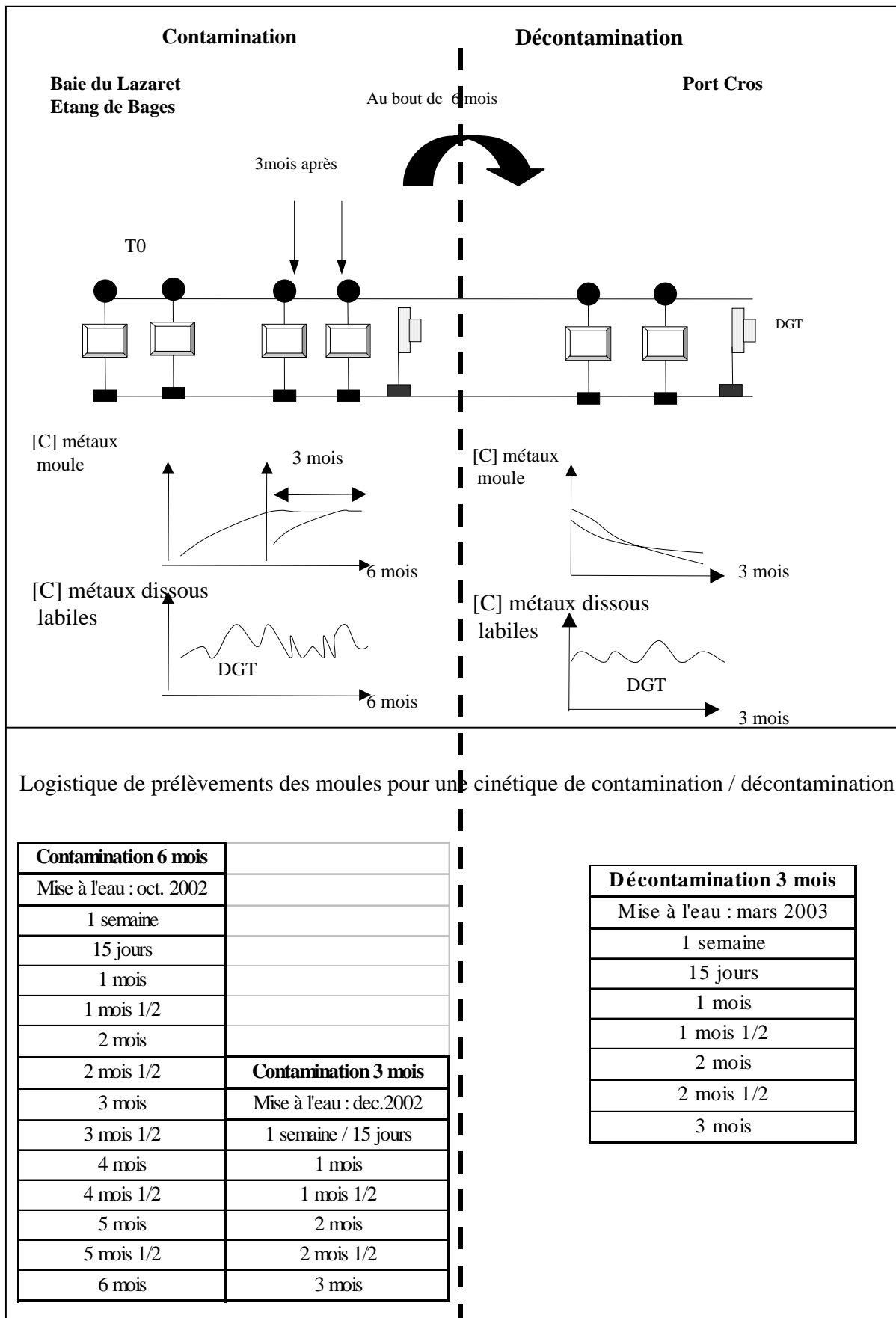
Figure 2.4: Dispositifs des stations RINBIO: technique des transplants et mise en stabulation.

Dans le cadre de RINBIO, trois solutions techniques complémentaires ont été retenues pour fixer l'échantillon composé de 10 kg de moules stockées dans une poche ostréicole comportant trois compartiments (Andral *et al.*, 1997; Cossa *et al.*, 1998; Andral et Stanisiere, 1999; Andral *et al.*, 2001; Andral *et al.*, 2004):

- un mouillage de surface constitué d'une bouée crayon Mobilis maintenue sur le fond par une chaîne de 40 mètres (diamètre 12 mm) reliée à une ancre plate de 35 kg ;
- un mouillage de sub-surface constitué de la poche conchylicole elle-même reliée à un lest de 45 kg ;
- un mouillage de type « phares et balises » pour garantir un meilleur pourcentage de récupération, certains échantillons ont été fixés sur des points d'immersions existants (bouées des phares et balises, récifs artificiels, filières), en tenant compte des possibles interactions de ces structures sur les analyses chimiques. Les relargages éventuels de contaminants par l'ensemble de ces dispositifs ont été considérés comme négligeables compte tenu de la position des poches dans la colonne d'eau.

Dans notre étude, les poches ostréicoles ont été accrochées à des mouillages fixés (parc mytilicole pour Lazaret, table ostréicole pour Bages et bouée balisage pour Port-Cros), afin de faciliter les prélèvements réguliers.

2 Stratégie expérimentale



CONTAMINATION

Prélèvements de moules sur lesquelles:

- Biométrie: 50 individus par prélèvement.
- Analyses métaux: 30 individus par prélèvement.
- fréquence: tous les 15 jours.

Suivi temporel des caractéristiques hydrologiques:

- mesures in situ: T°, salinité, pH
- prélèvements d'eau pour mesures au laboratoire: T°, salinité, pH, O₂ MES, chlorophylle, phéopigments, COP.
- fréquence: tous les 7 jours.

Suivi temporel des concentrations en métaux dissous (total et labile) et particulaires

- prélèvements d'eau et filtration de retour au laboratoire.
- fréquence: tous les 15 jours.

DECONTAMINATION

Prélèvements de moules sur lesquelles:

- Biométrie: 50 individus par prélèvement.
- Analyses métaux: 30 individus par prélèvement.
- fréquence: tous les 15 jours.

Suivi temporel des caractéristiques hydrologiques:

- mesures in situ: T°, salinité, pH.
- prélèvements d'eau pour mesures au laboratoire: T°, salinité, pH, O₂, MES, chlorophylle, phéopigments, COP.
- fréquence: tous les 7 jours.

Suivi temporel des concentrations en métaux dissous (total et labile) et particulaires

- prélèvements d'eau et filtration de retour au laboratoire.
- fréquence: tous les 15 jours.

3 Echantillonnage

3.1 Caractéristiques des échantillons

La moule de Méditerranée, *Mytilus galloprovincialis*, est l'espèce biologique utilisée, en raison des facilités d'approvisionnement, de sa robustesse et de la bonne connaissance de cette espèce.

Deux lots de moules ont été utilisés pour la campagne: un lot pour la campagne commençant en septembre, et un autre pour la campagne commençant en décembre. Les lots provenaient des filières en mer des Aresquiers (du type mer ouverte), en Languedoc Roussillon, situées en face de Palavas-les-Flots, site d'origine des moules de toutes les campagnes RINBIO. Les résultats de la campagne 1996 (Andral *et al.*, 1997) indiquent qu'il s'agit d'un secteur faiblement contaminé, ce qui est essentiel pour la mise en œuvre de la méthode. Soumis à l'influence du Rhône, du Lez et de l'Hérault, cette station est soumise à un apport trophique important.

Pour garantir l'obtention de lots homogènes de moule (même âge et origine), la sélection des cordes sur le site d'élevage, les opérations de calibrage et de mise en poche ont été réalisées de façon contrôlée. Les moules ont été calibrées mécaniquement par une grille de 19 mm sur la plus petite dimension de la coquille, c'est à dire la hauteur. Deux passages sur grille ont été effectués pour obtenir une cohorte homogène. Le premier lot (suivis de contamination de 6 mois) est composé de moules adultes de 18 à 24 mois d'une taille de 60 mm environ. Le second lot (suivis de 3 mois) est constitué de moules plus jeunes d'une taille de 57 mm environ.

Les poches ont été remises en stabulation sur leur site d'origine quinze jours avant la mise en œuvre de la campagne pour permettre aux moules de se regrapper dans de bonnes conditions et éviter un stress supplémentaire lors des différentes manipulations occasionnées par les opérations de pose.

3.2 Caractéristiques des poches

Cent soixante deux kg de moules (*Mytilus galloprovincialis*), élevées en filières, ont été utilisées (90 kg pour suivis de 6+3 mois, 72 kg pour suivi 3+3 mois): soit 1,5 kg par prélèvement. Chaque poche ostréicole en PVC, a été compartimentée en trois par des tubes PVC, permettant ainsi 6 prélèvements par poche: soit 9 kg de moules par poche.

La profondeur du mouillage était variable (10-15 m) selon la configuration bathymétrique du site. Les poches étaient maintenues à même profondeur, posées à plat par un système de cordages, limitant l'hétérogénéité au sein d'une poche et entre les poches (Figure 2.5).

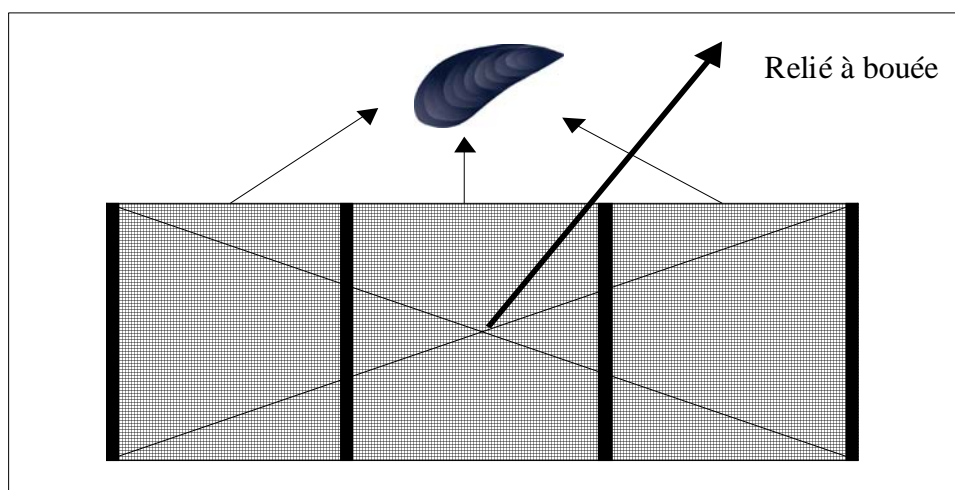


Figure 2.5: Dessin du type de mouillage, poches compartimentées en trois.

3.3 Campagne de pose et de relèves

L'immersion des poches, au Lazaret et à Bages, a été réalisée le 13/09/03 pour le suivi de contamination de 6 mois et le 03/12/03 pour le suivi de 3 mois. Une fois les cinétiques de contamination terminées, les poches restantes ont été transplantées le 7/03/03 sur le site propre de Port-Cros pour l'étude de la décontamination.

Les prélèvements réguliers ont été réalisés chaque semaine au moyen du bateau du laboratoire côtier de la DEL sur le site du Lazaret, du bateau de l'école de voile de Sigean (contrat) sur le site de Bages et du bateau du parc national de Port-Cros (accord avec les gardes) sur le site de décontamination.

4 Prélèvements biologiques et quantification métallique

Le maximum de précautions ont été prises pour éviter la contamination des échantillons sur le lieu de prélèvement, pendant le transport et lors de l'analyse. Des procédures standardisées ont été utilisées pour estimer sur chaque échantillon:

- la mortalité, la taille de la coquille, la croissance de la coquille, le poids humide et sec de chair et de coquille sur une fraction représentative d'échantillon.
- les concentrations moyennes en Hg, Cd, Pb, Cu et Zn sur une fraction représentative d'échantillon.

4.1 Protocole de prélèvement et allométrie

Sur les sites, les moules sont prélevées dans les poches, puis dégrappées en prenant soin de ne pas endommager le pied lors du sectionnement du byssus. Elles sont rincées extérieurement à l'eau de mer sur les lieux de prélèvement puis placées dans un sachet en polyéthylène. Pendant le transport, les moules sont stockées en glacière réfrigérée puis préparées selon les procédures du Réseau National d'Observation de la qualité des eaux (RNO) et du Réseau Intégrateurs biologiques (RINBIO) (Joanny *et al.*, 1994). A chaque prélèvement, un lot d'environ 50 individus était constitué pour le suivi

biométrique des échantillons. Un lot de 30 individus était constitué pour la confection des piluliers nécessaires à l'analyse chimique. Cette opération était réalisée chaque soir dans les laboratoires Ifremer de La Seyne-sur-mer.

Les individus destinés à la biométrie et aux analyses métalliques sont prélevés en aveugle après homogénéisation du lot de moules vivantes. La hauteur, longueur et largeur de coquille sont mesurées, sur un nombre suffisant d'individus représentatifs de l'échantillon prélevé (min 50 individus), avec un pied à coulisse donnant une mesure au 1/10^{ème} de millimètre.

4.2 Protocole de traitement du matériel avant usage

Les entonnoirs de Büchner, de même que le bol en verre du broyeur sont lavés au détergent, rincés à l'eau déminéralisée et séchés. La lame du broyeur est lavée à l'eau déminéralisée. Le petit matériel (couteaux, scalpels, entonnoirs, spatules, etc.) est rincé à l'eau du robinet puis à l'eau désionisée (type Milli-Q®).

Les piluliers utilisés ont subi un traitement spécifique. Les couvercles en plastique neufs sont rincés à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q®. Ils sont alors séchés à l'étuve dans des sachets plastiques ouverts. Les sachets sont ensuite fermés et réservés en attendant que les piluliers soient disponibles. Les piluliers neufs sont d'abord lavés en machine avec le détergent sans phosphate utilisé par le laboratoire DEL/PC. Un nouveau lavage sans détergent est réalisé, suivi d'un rinçage en machine à l'eau Milli-RO®. Les piluliers sont alors passés 8 heures à 450°C au four. Une fois refroidis, ils sont fermés avec les couvercles en matière plastique. Ils sont pesés vides (tare) pourvus de leur étiquette et sans couvercle avec une précision au gramme.

Les feuilles d'aluminium utilisées lors des divers manipulations (fermeture des piluliers, protection des portoirs de piluliers dans le congélateur et des Buchner pendant l'égouttage) et conditionnements des échantillons RNO ont été calcinées pendant 8 heures à 450°C.

4.3 Protocole de décoquillage, broyage et lyophilisation

Pour la confection des deux piluliers nécessaires à l'analyse chimique, 30 des 50 individus sont écoquillés dans un laboratoire où n'est menée aucune activité contaminante, avec des gants en polyéthylène jetables comme prescrit dans le RNO (Figure 2.6). Le décoquillage a été fait, le jour même, avec un scalpel en acier inoxydable propre, en évitant d'endommager le mollusque avec la lame pour limiter la perte de liquide intratissulaire et en éliminant le byssus. La chair a été mise à égoutter (30 minutes) sur un entonnoir de Büchner en porcelaine pour récupérer l'écoulement cytoplasmique. Pendant la phase d'égouttage, la chair des mollusques est protégée des contaminations du milieu ambiant par une feuille d'aluminium qui recouvre l'entonnoir.



Photos 2.6: Ecoquillage des échantillons et égouttage de la chair avant la mise en pilulier.

Lorsque l'égouttage des mollusques est terminé, les deux piluliers de 90 ml ont été remplis et fermés en intercalant une feuille d'aluminium calcinée entre le verre et la capsule plastique.

Les deux piluliers sont ensuite pesés pour avoir le poids total humide de chair, puis congelés. Les coquilles sont séchées à l'étuve à 60°C pendant 48h puis pesées au 1/1000^{ème} de gramme.

Enfin, la chair des piluliers est broyée et homogénéisée au broyeur de verre et acier inox puis lyophilisée de façon à être disponibles pour les analyses chimiques.

4.4 Analyses de la concentration en métaux traces dans la moule

Les analyses chimiques ont été réalisées selon les protocoles du RNO (Chiffolleau *et al.*, 2002; Cossa *et al.*, 2002). Les analyses de Pb, Cd et Cu ont été effectuées systématiquement par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, équipé d'un système de correction d'absorption non spécifique par effet Zeeman, alors que l'analyse du zinc est réalisée en spectrométrie d'absorption atomique en flamme (Laboratoire Municipal et Régional de Rouen). Le mercure a été analysé par fluorescence atomique après formation des vapeurs froides en présence de chlorure stanneux au laboratoire du département « Polluants chimiques » de l'Ifremer à Nantes. Des échantillons de référence sont systématiquement utilisés afin de valider la méthode d'extraction totale des métaux et les techniques analytiques.

La sensibilité d'une méthode est son aptitude à détecter et/ou à mesurer avec précision de faibles quantités d'éléments. Elle est exprimée par deux grandeurs: la limite de détection qui est la concentration la plus faible détectée avec certitude et la limite de quantification qui est la concentration la plus faible mesurable (Tableau 2.1).

Tableau 2.1: Limites de détection et de quantification pour des conditions routinières (prise d'essai de 200 mg et volume final de 50 ml) (Chiffolleau *et al.*, 2002; Cossa *et al.*, 2002).

	Hg total	CH ₃ Hg	Cd	Pb	Cu (flamme)	Zn
Limite détection (mg.kg⁻¹)	0,007	0,002 à 0,004	0,02	0,2	10	3
Limite quantification (mg.kg⁻¹)			0,08	0,5	30	9

La reproductibilité d'une méthode est son aptitude à fournir toujours le même résultat pour un même échantillon. Elle est exprimée par le coefficient de variation de la concentration (en pourcentage) et est égale au rapport entre l'écart-type de la série et la moyenne de ces concentrations. La justesse est son aptitude à mesurer correctement la valeur d'un échantillon. Elle est évaluée par l'analyse des standards certifiés commerciaux suivants (Tableau 2.2).

Tableau 2.2: Liste des standards certifiés commerciaux (Chiffolleau *et al.*, 2002; Cossa *et al.*, 2002).

Echantillon	Référence	Fournisseur
Moule	AIEA 142	Agence Internationale de l'Energie Atomique
	CRM 278 R	Bureau Communautaire des références (BCR, Bruxelles)
	GBW	National Research Center for CRM's (Pékin, république populaire de Chine)
	SRM 2976	National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, MD, USA)

Les valeurs certifiées annoncées (Tableau 2.3) correspondent aux moyennes des concentrations annoncées par chaque laboratoire expert (utilisant chacun une méthode particulière) \pm l'écart type sur la série de ces moyennes. Par contre, les valeurs mesurées annoncées correspondent aux moyennes des concentrations mesurées par le département Polluants Chimiques de l'Ifremer (toujours pas la même méthode) \pm l'écart type sur la série de ces concentrations.

Tableau 2.3: Tableau des valeurs certifiées et mesurées pour chacun des 5 métaux dans la chair de moule (Chiffolleau *et al.*, 2002; Cossa *et al.*, 2002).

Métal	Référence	Valeur certifiée (mg.kg ⁻¹)	Valeur mesurée (mg.kg ⁻¹)	Coefficient de variation	Nombre de mesures
Hg total	AIEA 142	0,126 \pm 0,016	0,120 \pm 0,006	7 %	6
	CH ₃ Hg	AIEA 142	0,031 à 0,057	0,043 à 0,051	10 %
Cd	CRM 278R	0,348 \pm 0,007	0,34 \pm 0,01	4%	54
	GBW	4,5 \pm 0,5	4,2 \pm 0,2	5%	56
	SRM 2976	0,82 \pm 0,16	0,81 \pm 0,04	5%	7
Pb	CRM 278R	2,00 \pm 0,04	1,98 \pm 0,09	5 %	56
	GBW	1,96 \pm 0,09	1,49 \pm 0,06	4 %	56
	SRM 2976	1,19 \pm 0,18	1,2 \pm 0,1	8 %	8
Cu	CRM 278R	9,45 \pm 0,13	9,2 \pm 0,2	2 %	56
	GBW	7,7 \pm 0,9	7,5 \pm 0,3	4 %	56
	SRM 2976	4,02 \pm 0,33	3,9 \pm 0,1	3 %	7
Zn	CRM 278R	83,1 \pm 1,7	82 \pm 2	2 %	54
	GBW	139 \pm 9	133 \pm 5	4 %	55
	SRM 2976	137 \pm 13	140 \pm 3	2 %	7

Les méthodes de détermination sont très reproductibles et donnent des résultats acceptables pour une large gamme de concentrations en métaux étudiés.

5 Analyses chimiques du milieu environnant

5.1 Caractéristiques physiques et physico-chimiques

Chaque semaine, la température et la salinité, les deux descripteurs de base des masses d'eau, dépendant quasi exclusivement des processus physiques ont été mesurées à l'aide d'une sonde multi paramètres (Multi-Parameter Instrument: WTW, Multi 340i). De la même façon, l'oxygène dissous et le pH ont été relevés, paramètres influencés par des processus chimiques et biologiques.

A chaque prélèvement, les échantillons d'eau sont réalisés, depuis le pont du bateau, vers 1 m de profondeur, afin d'éviter de recueillir le film de surface considérablement enrichi. Les bouteilles en verre opaque, dans lesquelles sont recueillies ces échantillons d'eau, sont rincées plusieurs fois avant d'être remplies.

5.2 Caractéristiques chimiques dissoutes

Les nutriments sont les descripteurs hydrologiques quasi systématiquement utilisés en environnement côtier. Bien qu'ils ne soient pas directement toxiques, ils sont à l'origine de nuisances telles que l'eutrophisation et l'anoxie du milieu, phénomènes engendrés par une perturbation du cycle de ces éléments, conséquence des apports extérieurs au milieu. Ainsi, lors d'études ciblant des sources déterminées (urbaines, agricoles), les composés majoritaires de ces sources doivent nécessairement être mesurés:

- rejet urbain: ammonium et phosphate ;
- rivière: nitrate, silicate et phosphate.

Dans notre étude ont été mesurés: nitrate (NO_3), nitrite (NO_2), ammonium (NH_4), phosphate (PO_4) et silicate (SiO_2).

5.3 Caractéristiques chimiques particulières

Les mesures de matières en suspension (MES) permettent d'évaluer les concentrations en matières solides présentes dans les eaux ; celles du carbone organique particulaire (COP) d'appréhender, par l'élément C, le matériel organique particulaire. Enfin, les mesures de la chlorophylle a et de ses composés de dégradation, les phéopigments, permettent d'évaluer la biomasse phytoplanctonique et son état de dégradation. C'est un paramètre clé des études en hydrologie du milieu côtier, à la fois une conséquence des apports nutritifs et une des causes de la variation de la concentration de nombreux paramètres (pH, O_2 , nutriments, MOP).

Majoritairement, les filtrations ont été réalisées dans la journée du prélèvement, en utilisant des filtres en polycarbonates (Nucléopores, $0,4 \mu\text{m}$) pour les mesures de matières en suspension et des filtres Whatman GF/F ($0,7 \mu\text{m}$) pour les mesures de COP, chlorophylle a et phéopigments. Après filtration du volume d'eau nécessaire à la saturation du filtre, les filtres sont rincés à l'eau Milli-Q de façon à éliminer les effets de sel pouvant interférer de façon d'autant plus importante dans l'estimation de la

concentration en matières que la salinité est élevée. Les filtrats sont récupérés pour les analyses de sels nutritifs.

La charge particulaire (MES) de chaque échantillon est déterminée par pesée à sec (étuve 40°C pendant 2 jours) des filtres Nucléopore (0,4 µm) après filtration. Pour les autres analyses, les filtres sont immédiatement congelés après filtration. Ils sont conservés à -18°C jusqu'au traitement chimique précédant l'analyse (chlorophylle a et phéopigments: Laboratoire DEL de l'Ifremer à La Seyne-sur-mer, sels nutritifs et COP: Laboratoire Municipal de Nice).

5.4 Analyses de la concentration en métaux dans le milieu: dissous et particulaire

La mesure des contaminants métalliques dans les eaux naturelles a longtemps été sujette à caution à cause de la contamination des échantillons durant le prélèvement, la manipulation et le stockage et du manque de méthodes analytiques adaptées. La mise en évidence de ces problèmes et l'identification des sources de contamination et d'erreur ont permis d'apporter des améliorations concernant les étapes d'échantillonnage et de traitement grâce à l'élaboration et l'application de protocoles rigoureux qui doivent être réalisées dans des conditions ultra-propres. Un soin particulier est accordé à la nature et la propreté du matériel utilisé pour le traitement des échantillons, à la qualité de l'eau, des réactifs et des gaz employés, afin de prévenir de tout risque de contamination pouvant survenir à chacune des opérations précédant l'analyse (Quémerais et Cossa, 1999).

Ainsi, à chaque station, l'échantillonnage a été réalisé, avec grande précaution, à la main (port de gants polyéthylène) à partir d'un zodiac, à une profondeur d'environ 50 cm face au courant, de façon à prévenir tout risque de contamination. Les flacons en téflon ont été enveloppés dans deux sacs en polyéthylène et stockés dans l'obscurité jusqu'à que leurs filtrations soient réalisées.

Pour la séparation des métaux dissous et particulaires, les échantillons sont filtrés sur des filtres en polycarbonates montés sur des porte-filtres en polypropylène, sous hotte à flux laminaire dans le laboratoire propre du département PC de Toulon. Cette étape se fait dans des ampoules en téflon sous pression d'azote. L'azote de qualité C utilisé est purifié par passage à travers un filtre téflon d'une porosité de 0,2 µm. Les filtres chargés sont recueillis dans des boîtes de Pétri, emballés dans un sachet en polyéthylène et conservés à -18°C jusqu'au moment de la minéralisation. Les filtrats sont recueillis dans des bouteilles en téflon prélavées à l'acide et rincées à l'eau Milli-Q. Ils sont également congelés jusqu'à l'étape de préconcentration et l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique.

Les analyses sur la phase dissoute et particulaire des métaux traces ont été réalisées au département PC de Nantes. Les concentrations en métaux (sauf mercure) sont mesurées par spectrométrie d'absorption atomique selon la méthode décrite (Chiffolleau *et al.*, 2001; Chiffolleau *et al.*, 2002), celles en mercure par spectrométrie de fluorescence atomique (Quémerais et Cossa, 1997; Quémerais et Cossa, 1999). Les précautions prises lors de la minéralisation et de l'analyse des éléments majeurs restent valables. Des blancs ainsi que des échantillons de référence sont systématiquement utilisés afin de valider la méthode d'extraction totale des métaux et les techniques analytiques.

5.4.1 Performances de la méthode d'analyse des métaux dans la phase dissoute

La sensibilité des méthodes utilisées pour l'analyse des métaux dans la phase dissoute est décrite par les deux valeurs limites de détection et de quantification (Tableau 2.4) pour des conditions routinières d'étude (prise d'essai de 50 ml pour le Hg, prise d'essai de 100 g et volume final de 5 ml pour les autres métaux).

Tableau 2.4: Limites de détection et de quantification pour des conditions routinières (prise d'essai de 50 ml) (Quémerais et Cossa, 1999; Chiffoleau *et al.*, 2002; Cossa *et al.*, 2003).

	Hg total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	CH ₃ Hg ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
Limite détection	0,02 à $0,06 \cdot 10^{-3}$	1 à $4 \cdot 10^{-6}$	0,003	0,025	0,081	0,34
Limite quantification			0,011	0,085	0,28	1,1

Du fait de l'absence d'une eau marine de référence pour la détermination du mercure dissous, la justesse de la méthode n'est pas établie avec certitude. Pour les autres métaux, les standards certifiés commerciaux pour l'eau côtière sont indiqués dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5: Liste des standards certifiés commerciaux (Quémerais et Cossa, 1999; Chiffoleau *et al.*, 2002; Cossa *et al.*, 2003).

Echantillon	Référence	Fournisseur
Eau côtière	Consensus* pour Hg CASS-1 CASS-2 CASS-3	Coding Accuracy Support System, National Research Council Canada

La participation à des exercices d'intercomparaison indique un niveau de fiabilité. Lors d'un exercice organisé avec les universités du Connecticut (Grotton, USA) et du Maryland (Solomon, USA) ainsi qu'avec Frontier Geosciences (Seattle, USA) et le Centre Saint-Laurent (Montréal, Canada), la valeur de consensus était de $1 \pm 0,08 \text{ ng.L}^{-1}$ (Quémerais *et al.*, 1998). Pour le MMHg, la justesse de la méthode n'a pu être établie.

Le tableau 2.6 donne les valeurs certifiées et mesurées pour chacun des cinq métaux étudiés. Les méthodes de détermination sont très reproductibles et donnent des résultats acceptables pour une large gamme de concentrations en métaux étudiés. Le plomb est l'élément le plus difficile par cette méthode du fait qu'il soit présent à très faible concentration dans l'environnement aquatique et que l'absorption atomique est une technique relativement peu sensible pour cet élément.

Tableau 2.6: Tableau des valeurs certifiées et mesurées pour chacun des 5 métaux dans l'eau (Quémerais et Cossa, 1999; Chiffolleau *et al.*, 2002; Cossa *et al.*, 2003)

Métal	Référence	Valeur certifiée ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Valeur mesurée ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Coefficient de variation	Nombre de mesures
Hg		$1.10^{-3} \pm 0,08.10^{-3}$	$1.10^{-3} \pm 0,08.10^{-3}$	De 5 à 15 %	6
Cd	CASS-1	$0,026 \pm 0,005$	$0,029 \pm 0,003$	10 %	13
	CASS-2	$0,019 \pm 0,004$	$0,022 \pm 0,002$	9 %	47
	CASS-3	$0,030 \pm 0,005$	$0,027 \pm 0,002$	8 %	118
Pb	CASS-1	$0,25 \pm 0,03$	$0,23 \pm 0,03$	13 %	11
	CASS-2	$0,019 \pm 0,006$	$0,020 \pm 0,007$	36 %	48
	CASS-3	$0,012 \pm 0,004$	$0,009 \pm 0,004$	40 %	51
Cu	CASS-1	$0,29 \pm 0,03$	$0,32 \pm 0,04$	13 %	7
	CASS-2	$0,67 \pm 0,04$	$0,70 \pm 0,04$	5 %	47
	CASS-3	$0,52 \pm 0,06$	$0,53 \pm 0,04$	7 %	117
Zn	CASS-1	$1 \pm 0,1$	$1 \pm 0,1$	15 %	12
	CASS-2	$2 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	9 %	34
	CASS-3	$1,2 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,2$	16 %	113

5.4.2 Performances de la méthode d'analyse des métaux dans la phase particulaire

La sensibilité des méthodes utilisées pour l'analyse des métaux dans la phase particulaire est décrite par les deux valeurs limites de détection et de quantification (Tableau 2.7) pour des conditions routinières d'étude dans des conditions de faibles/fortes quantités de MES (prise d'essai de 2/200 mg et volume final de 5/50 ml).

Tableau 2.7: Limites de détection et de quantification pour des conditions routinières (prise d'essai de 200 mg et volume final de 50 ml)(Quémerais et Cossa, 1999; Chiffolleau *et al.*, 2003).

		Hg	Cd	Pb	Cu	Zn
Limite détection ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Faible MES	0,0432	0,1	4	4	56
	Forte MES		0,01	0,4	0,4	6
Limite quantification ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Faible MES		0,4	13	13	190
	Forte MES		0,04	1,3	1,3	19

Les méthodes sont assez sensibles pour évaluer avec précision les teneurs en contaminants métalliques. Par contre, dans le cas de très faibles charges en MES, certains éléments peu concentrés (Cd) sont parfois difficiles à quantifier avec précision. Dans ces rares cas, il est conseillé de concentrer la solution finale à 2 ml. La justesse de ces méthodes d'analyse des métaux dans la phase particulaire est évaluée par l'analyse des standards certifiés commerciaux suivant (Tableau 2.8).

Tableau 2.8: Liste des standards certifiés commerciaux (Quémerais et Cossa, 1999; Chiffolleau *et al.*, 2003).

Echantillon	Référence	Fournisseur
MES	BCSS-1 MESS-1 MESS-2 MESS-3	Conseil National de Recherche du Canada (NRCC, Ottawa)

Les valeurs certifiées annoncées correspondent aux moyennes des concentrations annoncées par chaque laboratoire expert (utilisant chacun une méthode particulière) \pm l'écart type sur la série de ces moyennes. Par contre, les valeurs mesurées annoncées correspondent aux moyennes des concentrations mesurées par le département Polluants Chimiques de l'Ifremer (toujours pas la même méthode) \pm l'écart type sur la série de ces concentrations (Tableau 2.9).

Tableau 2.9: Tableau des valeurs certifiées et mesurées pour chacun des 5 métaux dans les MES (Quémerais et Cossa, 1999; Chiffolleau *et al.*, 2003).

Métal	Référence	Valeur certifiée (mg.kg ⁻¹)	Valeur mesurée (mg.kg ⁻¹)	Coefficient de variation	Nombre de mesures
Hg	MESS-1	0,171 \pm 0,014	0,183 \pm 0,024	13 %	4
Cd	BCSS-1	0,25 \pm 0,04	0,28 \pm 0,02	6 %	30
	MESS-1	0,59 \pm 0,10	0,69 \pm 0,04	6 %	50
	MESS-2	0,24 \pm 0,01	0,27 \pm 0,02	7 %	235
	MESS-3	0,24 \pm 0,01	0,25 \pm 0,01	3 %	4
Pb	BCSS-1	22,7 \pm 3,4	23 \pm 1	4 %	26
	MESS-1	34 \pm 6,1	34 \pm 2	5 %	38
	MESS-2	21,9 \pm 1,2	23 \pm 1	4 %	175
	MESS-3	21,1 \pm 0,7	23,1 \pm 0,5	2 %	4
Cu	BCSS-1	18,5 \pm 2,7	17,8 \pm 0,5	3 %	26
	MESS-1	25,1 \pm 3,8	25 \pm 2	8 %	49
	MESS-2	39,3 \pm 2	38 \pm 2	8 %	213
	MESS-3	33,9 \pm 1,6	34 \pm 1	3 %	4
Zn	BCSS-1	0,119 \pm 0,012	0,109 \pm 0,004	3 %	28
	MESS-1	0,191 \pm 0,017	0,18 \pm 0,01	5 %	44
	MESS-2	0,172 \pm 0,016	0,158 \pm 0,006	4 %	238
	MESS-3	0,159 \pm 0,008	0,16 \pm 0,01	6 %	4

Les méthodes de détermination sont très reproductibles et donnent des résultats acceptables pour une large gamme de concentrations en métaux étudiés.

5.5 Analyses de la concentration en métaux dissous « labiles »: DGT

Des mesures ponctuelles des concentrations en métaux dissous « labiles » dans la colonne d'eau ont été réalisées par l'utilisation de capteurs à gradient de diffusion (DGT: Diffusive Gradient in Thin films).

La technique de gradients de diffusion à travers des films fins est désignée pour mesurer *in situ* les cations métalliques dissous les plus « labiles » (ions hydratés, complexes minéraux, « petits » complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion du capteur. C'est le principe des capteurs chimiques passifs (Alfaro-De la Torre *et al.*, 2000). Ils ont été développés ces dernières années pour évaluer les concentrations environnementales des espèces métalliques les plus disponibles pour les organismes avec des temps de réponse très courts (quelques heures). Ils ont été proposés en complément à l'utilisation des indicateurs biologiques quantitatifs (Davison et Zhang, 1994; Zhang et Davison, 1995; Zhang *et al.*, 1995; Zhang et Davison, 1999).

Les DGT sont composés de trois couches principales (Figure 2.7):

- une couche limite diffusive (DBL) d'épaisseur Δr où le transport ne résulte que de la diffusion. Cette couche sépare ainsi le gel de la solution ;
- un hydrogel de polyacrylamide perméable aux ions comme une couche diffusive, d'une finesse définie Δg ;
- une résine cationique de type Chelex 100, imprégnée d'un agent piégeant (Davison et Zhang, 1994). Dans la couche de résine, la concentration du métal en solution est égale à zéro en raison de la capacité complexante de la résine. La concentration de la solution à l'extérieur du gel est celle qu'il convient de mesurer, C_b . (Allison *et al.*, 1995).

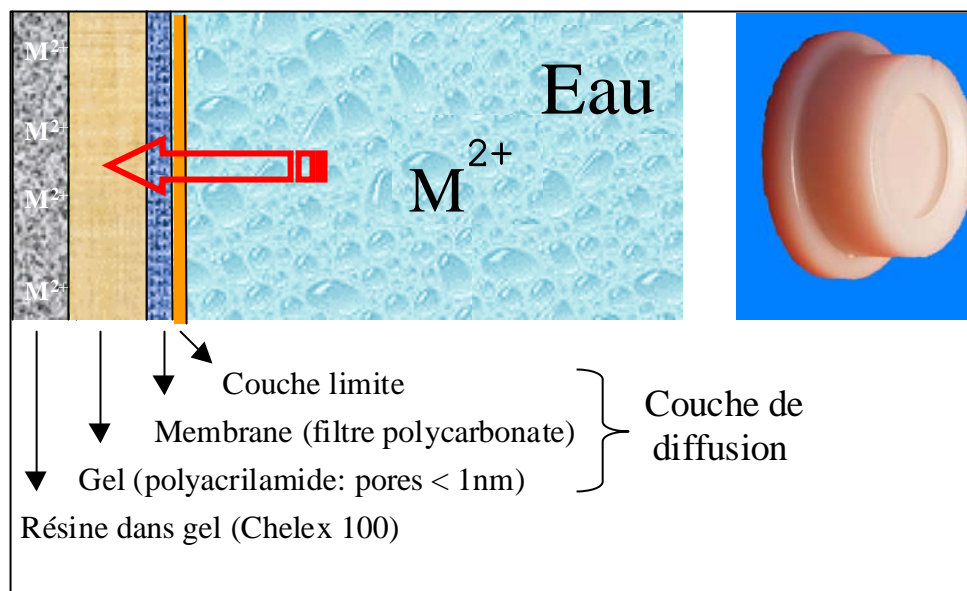


Figure 2.7: Schémas explicatifs du capteur à gradient diffusif (DGT).

Pour être transportés de la solution jusqu'à la résine, les ions doivent diffuser au travers de la couche diffusive limite d'épaisseur Δr et du gel d'épaisseur Δg . L'obtention de résultats quantitatifs sur les concentrations en ions en solution est réalisée après une période relativement courte, d'une journée à

quelques semaines. La méthode est applicable à n'importe quelle espèce chimique chargée, susceptible de diffuser à travers le gel et de se fixer sur la résine.

La concentration en métal moyen dans l'environnement, C_b , peut alors être déterminée à partir de la masse de métal fixé (M) par unité de surface de résine et par unité de temps (t) (Webb et Keough, 2002) selon:

$$C_b = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot t \cdot A}$$

Avec M : masse de métal fixé par unité de surface de résine et unité de temps ;

D : coefficient de diffusion ;

t : temps d'immersion du DGT ;

A : aire diffusive.

Les avantages de ces capteurs sont multiples: simplicité d'utilisation, intégration des niveaux de contaminants biodisponibles, information sur une partie des composés bioconcentrés (les composés dissous les plus biodisponibles), indépendants des facteurs biologiques, bonne reproductibilité (donc comparaison inter-sites), possibilité de prévoir l'effet des facteurs abiotiques. Cependant, ils ont certaines limites d'utilisation: aucune information sur les composés particulaires, possibilité de bioassure ou "fouling" pouvant réduire les processus d'échange de métaux au niveau de la surface de gel au bout d'un certain temps, réduction de la durée de déploiement limitant la période d'intégration des variations de concentration des métaux en solution.

Compte tenu de leur apparente facilité d'utilisation et des nombreuses applications, ces capteurs passifs sont susceptibles d'apporter un complément d'information à notre étude basée sur l'utilisation d'organismes transplantés et l'effet des variations du milieu (spéciation métallique et biodisponibilité). Cependant, en raison de la nouveauté de cette technique, la prudence s'impose. Ces capteurs nous renseignent uniquement sur les concentrations métalliques dissoutes en particulier les espèces chargées libres ou faiblement complexées. Il ne faut pas oublier que dans certaines situations environnementales (milieu turbide, forte teneur en MES, bloom phytoplanctonique), la voie particulaire peut être prédominante dans le processus de bioaccumulation par les moules. Réciproquement, les DGT ne peuvent être directement reliés aux résultats écologiquement pertinents, mais permettent une compréhension plus étendue de la répartition, de la disponibilité et des conséquences écologiques de certains de ces contaminants au sein de ces milieux.

De la même façon que les métaux sur les MES, les analyses sur la phase dissoute ont été réalisées au département PC de Nantes. Les concentrations en métaux labiles (sauf mercure) sont mesurées par spectrophotométrie d'absorption atomique après préconcentration par extraction selon le protocole décrit par Chiffolleau et al. (2002). Les précautions prises lors de la minéralisation et de l'analyse des éléments majeurs restent valables. Des blancs sont systématiquement utilisés afin de valider la méthode d'extraction totale des métaux et les techniques analytiques.

CHAPITRE 3

Résultats et discussions : suivis de la croissance de la moule et de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn)

Chapitre 3: Résultats et discussions: suivis de la croissance de la moule et de la bioaccumulation des métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn)

Dans ce chapitre sont présentés et analysés les résultats obtenus lors des expérimentations terrain dans le cadre de l'étude du processus de bioaccumulation de différents métaux (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur différents sites d'étude aux potentiels trophiques et aux caractéristiques chimiques différents. Tour à tour, les caractéristiques environnementales (données physico-chimiques et teneurs métalliques) de chacun des trois sites sont décrits (1), puis l'évolution physiologique (croissance) des moules bioindicatrices (2), ainsi que les cinétiques de contamination et de décontamination des cinq métaux étudiés (3). Ces trois types de données seront discutés et corrélés dans un dernier point (4).

1 Caractéristiques des sites

Pour les trois sites d'étude, les données hydrologiques et chimiques d'accompagnement obtenues incluent la température, la salinité de l'eau, les matières en suspension, le carbone organique particulaire, la chlorophylle a et les phéopigments, et les sels nutritifs (ammonium, phosphate, nitrate, nitrite et silicate).

1.1 Données physico-chimiques

1.1.1 Baie du Lazaret

Sur le site du Lazaret (Figure 3.1), la température de l'eau évolue d'un maximum de 22,9°C au début de l'expérience (13 septembre 2002) à un minimum de 11,4°C fin janvier (28 janvier 2003). A partir de cette date, la température se stabilise puis ré-augmente jusqu'à 13°C en fin d'expérience (6 mars 2003). La salinité varie très faiblement autour d'une valeur moyenne de 37,24, proche du milieu marin. Peu de désallures sont observées sur cette période d'étude (Figure 3.1).

Les variations de matière en suspension (MES) et de carbone organique particulaire (COP) sont nombreuses durant la période d'étude, avec des fluctuations plus importantes en début d'expérience. La valeur moyenne est de 2,88 mg.L⁻¹ et 1,39 mg.L⁻¹ respectivement. En parallèle, les teneurs en chlorophylle a et phéopigments montrent des variations importantes (moyenne de 0,5 et 0,82 µg.L⁻¹ respectivement), avec une période de perturbation caractéristique en octobre. Il est difficile de noter un cycle saisonnier (Figure 3.1).

En ce qui concerne les nutriments, ceux ci atteignent des valeurs élevées sur deux périodes temporelles: la première en octobre (valeurs maximales atteintes: NO₃ 3375 µg.L⁻¹, NO₂ 15 µg.L⁻¹, PO₄ 45 µg.L⁻¹ et SiO₂ 734 µg.L⁻¹) et la seconde en décembre pour le NO₃ et le NO₂ (valeurs

maximales atteintes: NO_3 $685 \mu\text{g.L}^{-1}$, NO_2 $23 \mu\text{g.L}^{-1}$) et en janvier pour le PO_4 et SiO_2 (valeurs maximales atteintes: PO_4 $105 \mu\text{g.L}^{-1}$ et SiO_2 $340 \mu\text{g.L}^{-1}$). Il est à noter un pic intermédiaire pour le NO_3 en novembre (Figure 3.1).

L'hydrologie de la baie, compte tenu de sa configuration, est tributaire des conditions météorologiques locales: notamment de forts coups de vent d'Est entraînant d'importantes remises en suspension des sédiments (période hivernale) ou encore des blooms phytoplanctoniques (période estivale).

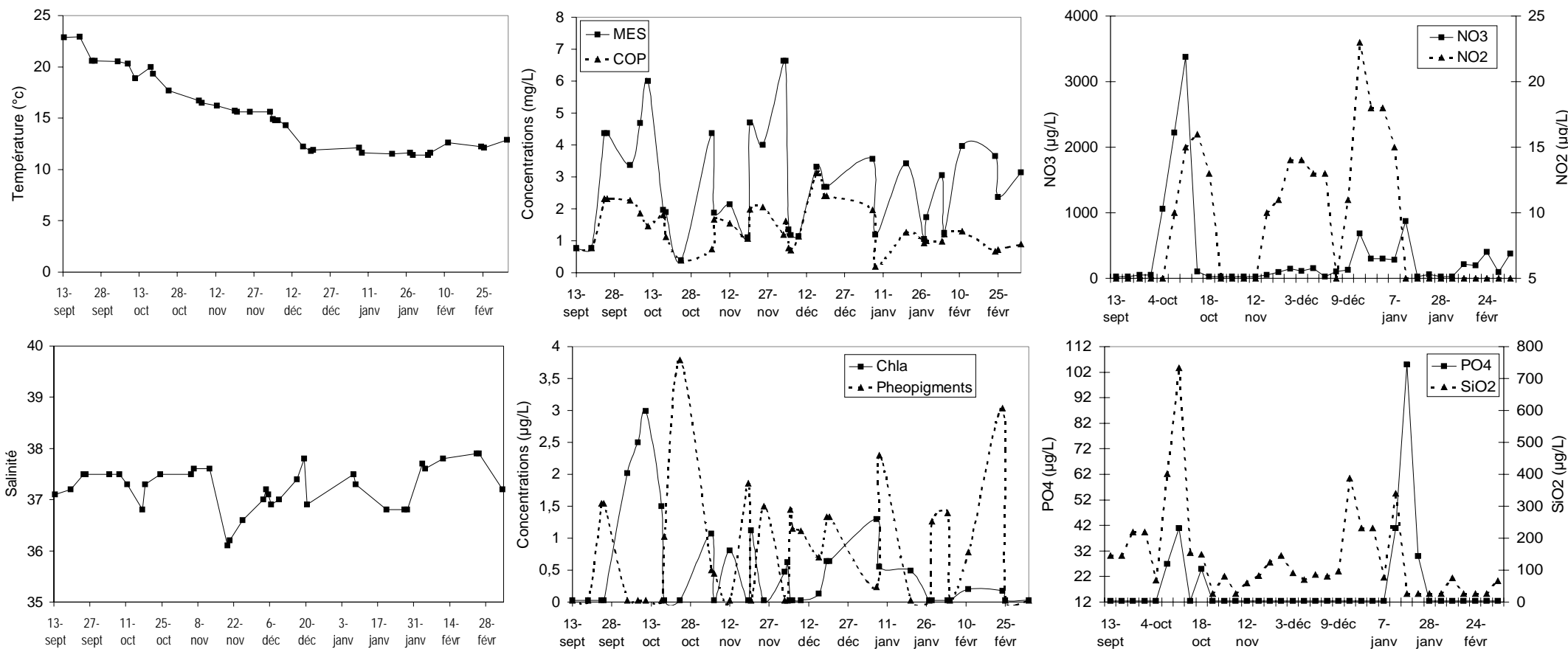


Figure 3.1: Suivi des différents paramètres environnementaux sur le site du Lazaret, lors de la période d'étude de contamination des moules: température, salinité, MES et COP, chlorophylle a et phéopigments, NO₃ et NO₂, PO₄ et SiO₂.

1.1.2 Etang de Bages

Sur l'étang de Bages (Figure 3.2), la température de l'eau évolue d'un maximum de 22,9°C au début de l'expérience (19 septembre 2002) à un minimum de 3,6°C fin janvier (9 janvier 2003). A partir de cette date, la température se stabilise puis réaugmente pour atteindre une valeur de 13,5°C en fin d'expérience (6 mars 2003). La salinité diminue durant la totalité de l'expérience, allant de 35 à 25 en fin de suivi. Cette diminution est périodique et correspond à l'entrée d'eau douce importante durant la saison hivernale par les pluies drainées sur un important bassin versant (Figure 3.2).

Les eaux de Bages montrent des pics importants (valeur maximale atteinte: MES 13,7 mg.L⁻¹ en septembre et 30,7 mg.L⁻¹ autour du 6 février), voire très importants (valeur maximale atteinte MES 64mg.L⁻¹ autour du 21 novembre) des concentrations en matières en suspension avec un niveau moyen élevé de 13,35 mg.L⁻¹ et de 2,35 mg.L⁻¹ en MES et COP respectivement (Figure 3.2). Les trois pics observés sont à chaque fois précédés par de fortes tempêtes de vent et de pluie, entraînant un apport important de matière par les bassins versants et une remise en suspension du sédiment par les vagues. Les teneurs en chlorophylle a et en phéopigments sont importantes avec une moyenne de 2,45 µg.L⁻¹ et 6,8 µg.L⁻¹ respectivement. Une augmentation est notée en fin d'expérience (Figure 3.2).

Les teneurs en NO₃ et NO₂ augmentent à partir de décembre pour atteindre une valeur importante en fin d'expérience, en particulier pour le NO₂ (valeurs maximales atteintes: NO₃ 436 µg.L⁻¹, NO₂ 26,24µg.L⁻¹). Quant au PO₄ et SiO₂, les fluctuations sont parallèles à celles des MES, (Figure 3.2), avec trois périodes de pic, atteignant des valeurs importantes, en particulier pour le SiO₂ (valeurs maximales atteintes: PO₄ 21,73 µg.L⁻¹ et SiO₂ 544 µg.L⁻¹).

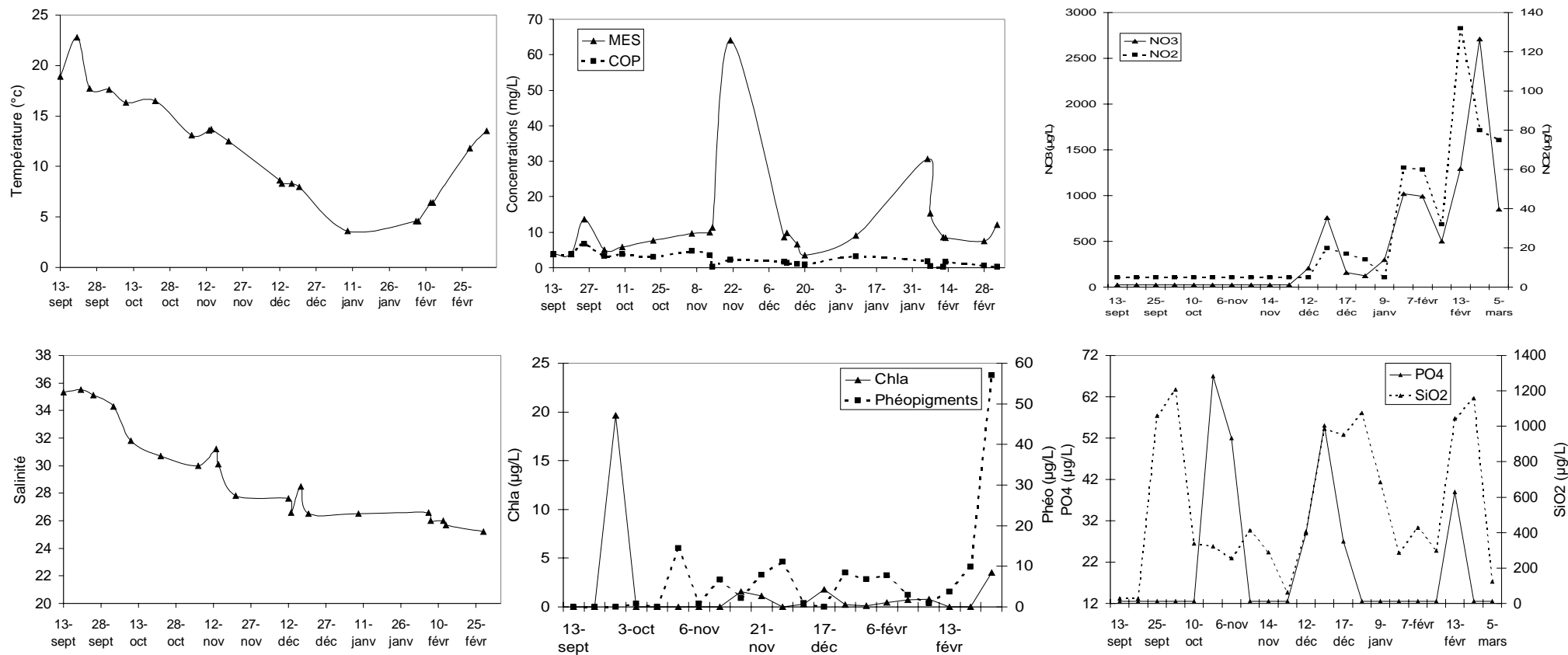


Figure 3.2: Suivi des différents paramètres environnementaux sur le site de Bages lors de la période d'étude de contamination des moules: température, salinité, MES et COP, chlorophylle a et phéopigments, NO₃ et NO₂, PO₄ et SiO₂.

1.1.3 Ile de Port-Cros

Sur l'Ile de Port-Cros (Figure 3.3), où les moules sont transplantées suite à la contamination sur le Lazaret ou sur Bages, la température ne cesse d'augmenter: de 13,5°C (mars 2003) à 23,5°C en fin d'expérience (juin 2003). La salinité fluctue autour de 37,5 avec une légère chute mi-mars à 34 (Figure 3.3).

Les niveaux en MES et COP sont faibles et plutôt constants (valeur moyenne de 1,71 et 0,78 mg.L⁻¹ respectivement). Les teneurs en chlorophylle a et phéopigments montrent un léger pic en début d'expérience (valeur maximale atteinte: 1,86 et 0,96 µg.L⁻¹ respectivement).

En ce qui concerne les sels nutritifs, un pic est observé fin mars pour le NO₃ et le SiO₂ (valeur maximale atteinte: 1075 et 146 mg.L⁻¹ respectivement) alors que les teneurs en NO₂ et PO₄ restent très faibles et constantes (5 et 21,38 mg.L⁻¹ respectivement).

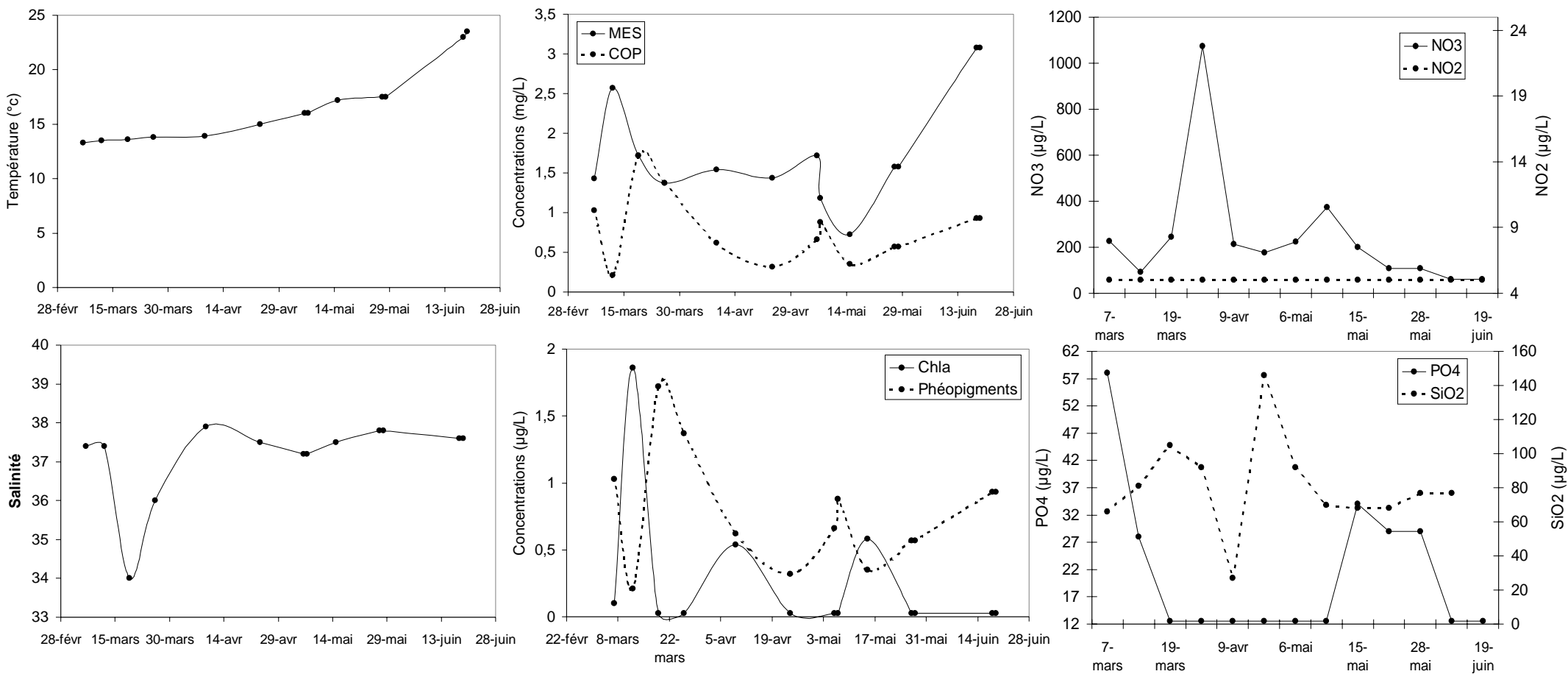


Figure 3.3: Suivi des différents paramètres environnementaux sur l'île de Port-Cros lors de la période d'étude de contamination des moules: température, salinité, MES et COP, chlorophylle a et phéopigments, NO₃ et NO₂, PO₄ et SiO₂.

1.1.4 Comparaison inter-sites

La température moyenne du Lazaret (15,46°C) est plus élevée que celle de Bages (11,75°C) (Tableau 3.1). A Port-Cros, elle est encore plus importante, la saison étant plus avancée (16,44°C) et le site se trouvant plus à l'Est. La salinité moyenne à Bages (S=29,5) est moins importante qu'au Lazaret et qu'à Port-Cros (S=37,2). C'est à Bages que les fluctuations de température et de salinité sont les plus importantes durant l'expérimentation. Ces eaux montrent les plus hauts niveaux de nutriments (incluant nitrates et phosphates) et de matière particulaire. L'île de Port-Cros est beaucoup moins riche nutritivement du fait de sa position géographique et de l'absence de bassins versants importants (Tableau 3.1).

En conclusion, la baie du Lazaret est un site oligotrophe avec des caractéristiques hydrologiques relativement stables pendant la période d'étude. L'apparition de forte turbidité a été plusieurs fois observée par forts vents d'Est, entraînant quelques pics importants des caractéristiques trophiques du milieu (augmentation brutale nutriments et MES). L'Étang de Bages est, quant à lui, un site mésotrophe lagunaire. Du fait que ce soit un milieu fermé, une variabilité importante des paramètres physico-chimiques et trophiques est observée. Compte tenu de sa configuration, l'hydrologie de cet étang est tributaire des conditions météorologiques (fortes pluies, vents importants) amplifiées par un bassin versant important. Enfin, l'île de Port-Cros est un site oligotrophe, de type mer ouverte. Lors de la période d'étude, les conditions hydrologiques sont stables et peu soumises aux variations environnementales.

Tableau 3.1: Caractéristiques physico-chimiques moyennes (Température, Salinité, MES, Chla, Pheopigments, NH₄, NO₂, NO₃, PO₄ et SiO₂) des eaux sur les trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros) pendant les expériences de transplantation.

	Lazaret			Bages			Port-Cros		
	Moyenne	Min / Max	n	Moyenne	Min / Max	n	Moyenne	Min / Max	n
Température (°C)	14,6	11,4 / 22,9	35	10,7	3,56 / 22,8	21	17,0	13,5 / 23,5	13
Salinité	37,2	36,1 / 37,9	35	29,3	26 / 36,5	21	37,1	34 / 37,9	13
MES (mg.L ⁻¹)	2,84	0,38 / 6,64	35	13,35	3,5 / 64	21	1,71	0,727 / 3,08	13
COP (mg.L ⁻¹)	1,39	0,2 / 3,12	35	2,35	0,37 / 6,7	21	0,78	0,21 / 1,72	13
Chla (µg.L ⁻¹)	0,5	0,025 / 2,99	35	1,45	0,025 / 19,65	21	0,254	0,025 / 1,86	13
Pheo (µg.L ⁻¹)	0,82	0,025 / 3,79	35	6,8	0,025 / 57,08	21	0,42	0,025 / 1,96	13
NH ₄ (µg.L ⁻¹)	0,05	0,05 / 0,05	35	0,133	0,05 / 0,56	21	0,05	0,05 / 0,05	13
NO ₂ (µg.L ⁻¹)	8,97	5 / 23	35	26,24	5 / 132	21	5	5 / 5	13
NO ₃ (µg.L ⁻¹)	334	25 / 3375,8	35	435,9	25 / 2711	21	243	61 / 1075	13
PO ₄ (µg.L ⁻¹)	18,4	12,5 / 105	35	21,73	12,5 / 67	21	21,38	12,5 / 58	13
SiO ₂ (µg.L ⁻¹)	137	27 / 734	35	544	27 / 1208	21	84,77	27 / 146	13

Tableau 3.2: Statistiques réalisées sur les concentrations métalliques (forme dissoute et particulaire) sur les trois sites d'étude.

	Lazaret			Bages			Port-Cros		
	Moyenne	Min / Max	n	Moyenne	Min / Max	n	Moyenne	Min / Max	n
[Hg] dissous (ng.L ⁻¹)	1,98	0,48 / 2,96	19	0,45	0,32 / 0,86	13	0,344	0,195 / 0,486	7
[Hg] particulaire (mg.kg ⁻¹)	1,57	0,052 / 3,82	19	1,01	0,0017 / 3,15	13	0,0737	0,001 / 0,3914	7
[Cd] dissous (ng.L ⁻¹)	8,75	5 / 14	19	35,77	6 / 55	13	6,43	6/7	7
[Cd] particulaire (mg.kg ⁻¹)	0,084	0,03 / 0,28	19	0,66	0,27 / 1,29	13	0,098	0,05 / 0,23	7
[Pb] dissous (ng.L ⁻¹)	111,44	19 / 190	19	17,54	8 / 50	13	15,44	0,1 / 26	7
[Pb] particulaire mg.kg ⁻¹)	19,43	2,32 / 65,3	19	11,38	4,1 / 20,5	13	2	2	7
[Cu] dissous (µg.L ⁻¹)	0,58	0,2 / 1,66	19	0,987	0,13 / 1,52	13	0,113	0,11 / 1,24	7
[Cu] particulaire (mg.kg ⁻¹)	43,1	10,1 / 97	19	37,04	14 / 73	13	4,18	2 / 17,3	7
[Zn] dissous (µg.L ⁻¹)	2,08	0,72 / 7,3	19	0,64	0,25 / 2,03	13	0,23	0,15 / 0,33	7
[Zn] particulaire (mg.kg ⁻¹)	80,81	28 / 283	19	66,4	28 / 152	13	28	28 / 28	7

1.2 Teneurs métalliques de chaque site

1.2.1 Baie du Lazaret

Les analyses des métaux dans l'eau, sous forme dissoute et particulaire, montrent, sur le site du Lazaret, des teneurs élevées en Hg, Pb et Zn ($1,98 \text{ ng.L}^{-1}$, $107,63 \text{ ng.L}^{-1}$ et $2,08 \text{ ng.L}^{-1}$ respectivement pour le dissous et $1,57$, $18,2$ et $80,81 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le particulaire) et des teneurs faibles en Cd ($8,44 \text{ ng.L}^{-1}$ pour le dissous et $0,084$ pour le particulaire) (Tableau 3.2 et Figure 3.4).

La concentration en Hg sous forme dissoute augmente durant la première période expérimentale puis diminue lentement. Elle passe de $0,5 \text{ ng.L}^{-1}$ au début de l'expérience à des concentrations supérieures à $2,5 \text{ ng.L}^{-1}$ fin décembre et fin janvier. L'évolution des concentrations des formes particulaires montrent une tendance générale à la baisse avec cependant de fortes oscillations de concentration (Figure 3.4).

Les concentrations en Cd, sous forme dissoute et particulaire, sont faibles, et se retrouvent à des niveaux voisins de ceux des eaux de surface océaniques (Cossa, 1989) ; elles restent stables durant la totalité de l'expérience (Figure 3.4).

La concentration en Pb sous forme dissoute diminue durant l'expérience (allant de 190 ng.L^{-1} à 25 ng.L^{-1}) alors que la concentration en Pb particulaire est perturbée à deux reprises (pic très important fin novembre 2002 et pic plus léger mi décembre 2002).

En ce qui concerne le Zn sous forme dissoute, les concentrations restent stables en deçà de $3 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ à l'exception d'un premier pic important noté fin novembre (la valeur maximale atteinte est supérieure à $7 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$) et d'un second plus léger mi décembre. Sous sa forme particulaire, l'évolution du Zn est identique à celle sous forme dissoute avec deux pics décelés à la même période (le premier moins important que le second). Enfin, les concentrations en Cu dissous sont relativement stables et généralement inférieures à $1 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ avec un pic observé mi-février. Les concentrations sous forme particulaire sont beaucoup plus variables avec un pic très important mi-octobre (autour de 100 mg.kg^{-1}), et deux pics plus légers fin novembre et mi-décembre (Figure 3.5).

1.2.2 Etang de Bages

Les analyses de l'eau de Bages montrent, comme attendu, des niveaux très élevés en Cd (36 ng.L^{-1} pour le dissous et $0,66 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le particulaire) et des niveaux faibles en Hg et Pb (respectivement $0,45$ et 18 ng.L^{-1} pour le dissous et 1 et $12,46 \text{ mg.kg}^{-1}$ pour le particulaire, Tableau 3.2 et Figure. 3.4).

La concentration en Cd sous forme dissoute reste relativement stable autour d'une valeur moyenne (36 ng.L^{-1}), à l'exception d'une forte diminution (mi-février) suivie d'une augmentation en fin d'expérience. En parallèle, deux légers pics sont observés sur l'évolution temporelle de la concentration en Cd particulaire (3 octobre et 28 février). L'évolution temporelle des concentrations en Cu (Figure 3.5), dissous et particulaire, est identique à celle du Cd.

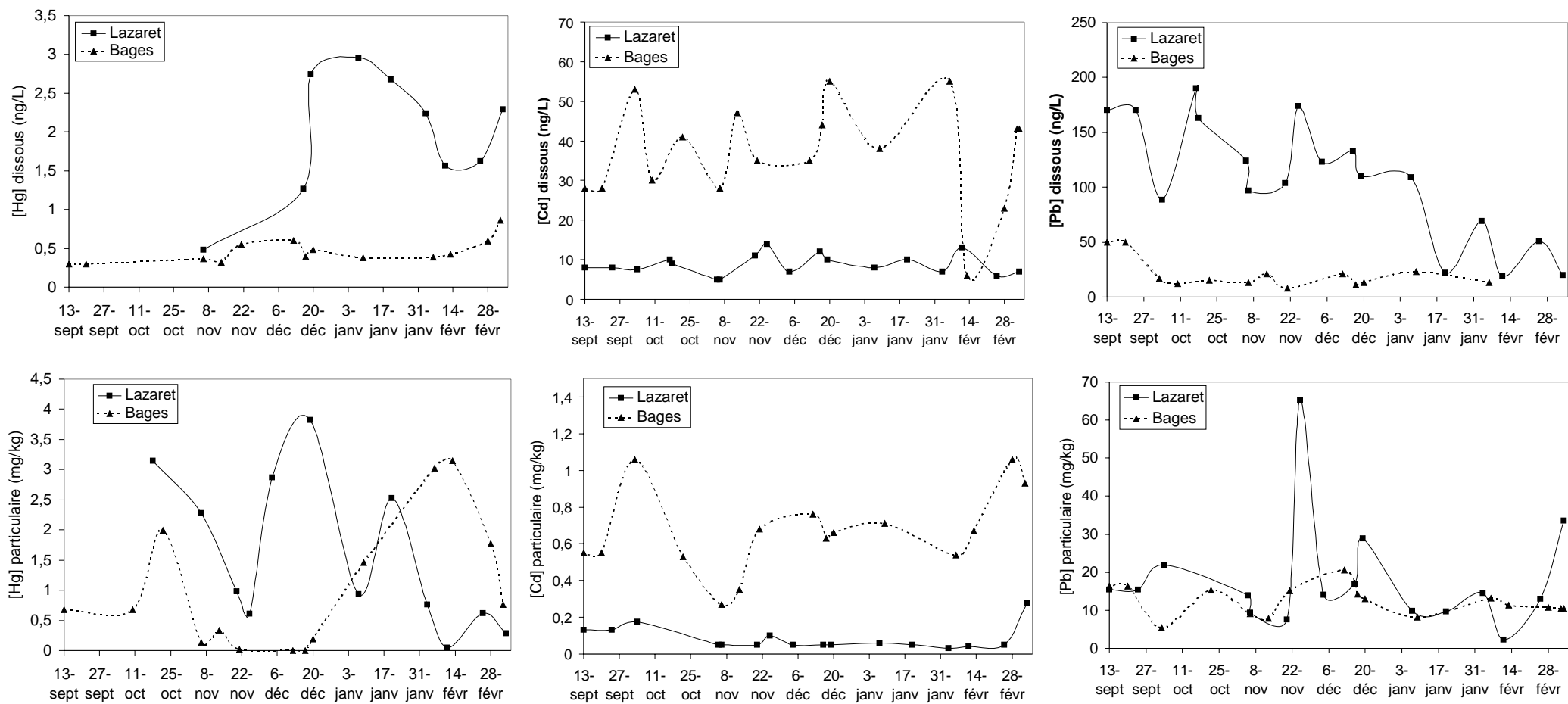


Figure 3.4: Suivi des différentes concentrations (forme dissoute et particulaire) en contaminants mesurés (Hg, Cd et Pb) sur les deux sites de contamination étudiés.

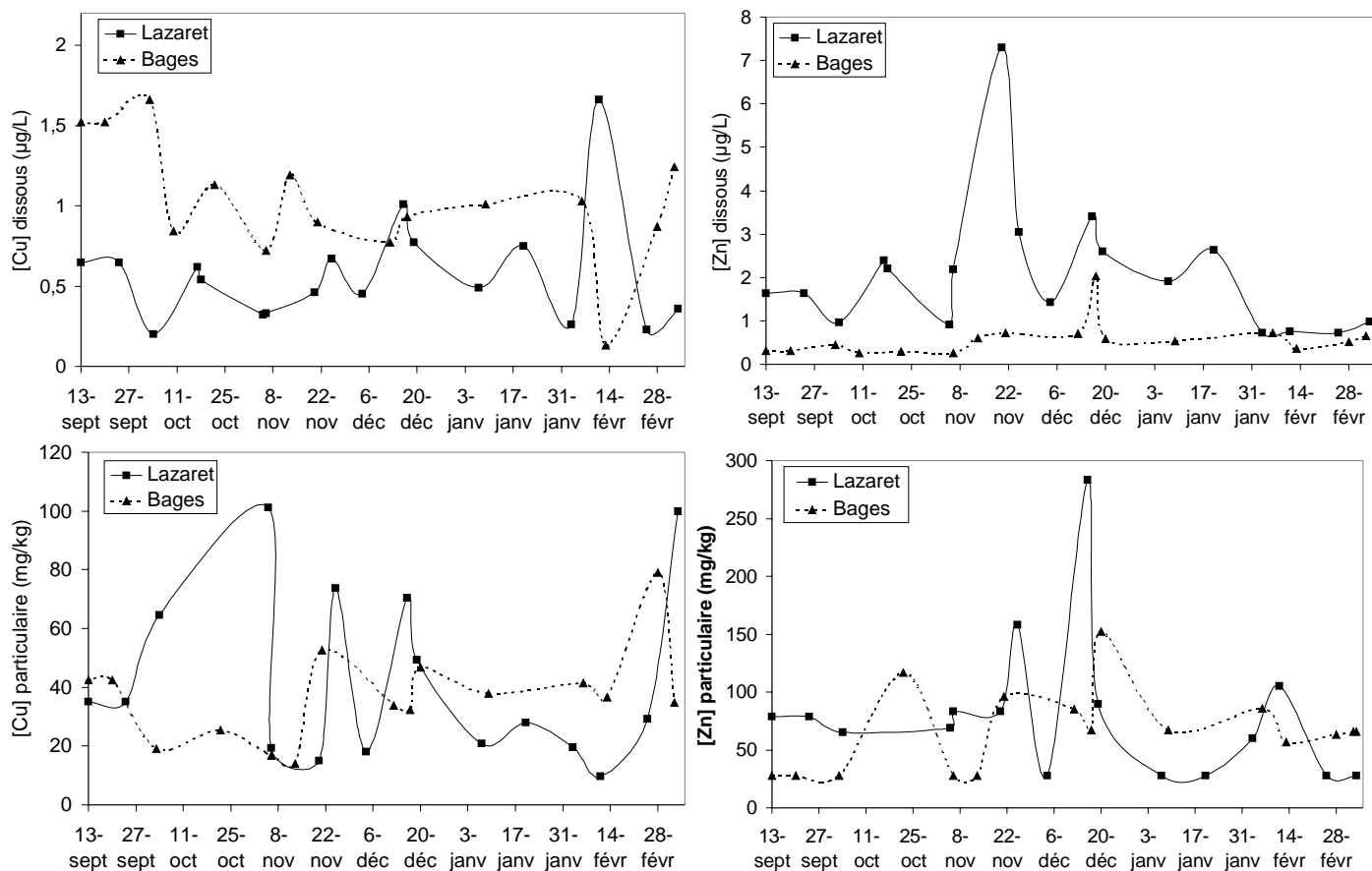


Figure 3.5: Suivi des différentes concentrations (forme dissoute et particulaire) en contaminants mesurés (Cu et Zn) sur les deux sites de contamination étudiés.

1.2.3 Ile de Port-Cros

Les niveaux des métaux traces, sous forme dissoute et particulaire, dans l'eau de l'Ile de Port-Cros, sont faibles, montrant que le site est exempt de contamination métallique notable. Seules les moyennes sont présentées pour comparaison avec les deux autres sites (Tableau 3.2).

1.2.4 Comparaison inter-sites

Le tableau 3.2 donnent les tendances statistiques centrales de chaque site. Les dosages des eaux permettent de confirmer nos hypothèses de travail déterminant le choix des sites. La contamination en Hg des eaux du Lazaret est importante (4 fois plus contaminée que celles de Bages et de Port-Cros), la contamination en Cd du site de Bages est patente (5 fois plus contaminées que celles du Lazaret et de Port-Cros), de même que celle du Pb dans les eaux du Lazaret (respectivement 5,4 et 7 fois plus contaminées que celles de Bages et de Port-Cros). La concentration moyenne en Zn au Lazaret peut être jusqu'à 3 fois supérieure à celle de l'étang de Bages, alors que pour le Cu la différence est inverse.

1.3 Teneurs métalliques dissoutes totales par la méthode des DGT: étude biodisponibilité

En parallèle aux mesures de contaminants menées dans la colonne d'eau, une évaluation ponctuelle de la biodisponibilité des métaux sous forme dissoute a été réalisée grâce à l'utilisation de DGT (Diffusive Gradient in Thin films = gradient diffusif en couche mince). Pour les trois sites expérimentaux, la comparaison des concentrations en métaux sous forme dissoute $[M]_{\text{dissoute}}$ (après filtration à $0,45 \mu\text{m}$) et des concentrations des métaux sous forme "labile" $[M]_{\text{dgt}}$ déterminées avec les DGT indique que:

- Pour le Cd et le Pb, le rapport R ($[M]_{\text{dissoute}}/[M]_{\text{dgt}}$) est proche de 1, ce qui indique que ces éléments sont essentiellement sous forme de complexes minéraux,
- Pour le Cu, ce rapport est compris entre 1,4 et 2, ce qui met en évidence que cet élément sous forme "dissoute" est présent, en proportion notable, sous forme de complexes organiques peu "labiles".

Ces résultats sont en accord avec différentes études sur la spéciation de ces éléments, en comparant différentes techniques (Odzac *et al.*, 2002; Twiss et Moffett, 2002; Dunn *et al.*, 2003; Gimpel *et al.*, 2003).

- Pour le Zn, les fortes valeurs de blanc des résines ne permettent pas d'utiliser les DGT dans des milieux peu contaminés en Zn.
- Pour le Hg, les faibles concentrations de cet élément dans le milieu (renvoyer à la partie mesures du Hg dans l'eau), après un temps d'immersion de 24 ou 48h, ne permettent pas de mesurer, dans les résines, une teneur en Hg supérieure à la limite de détection.

Les données obtenues par les DGT permettent une évaluation de la fraction dissoute la plus biodisponible. Ces données peuvent servir pour les simulations de la bioaccumulation des éléments étudiés. Par exemple, pour le Cd et le Pb, les concentrations dissoutes (après filtration) mesurées peuvent être considérées comme totalement biodisponibles. Par contre, pour le Cu, seule environ la moitié du Cu dissous mesuré peut être considérée comme biodisponible.

En conclusion, nos résultats de mesures dans l'eau confirment les observations du RNO et de RINBIO, **la baie du Lazaret** est un site contaminé par le Hg et le Pb. De plus, nous observons aussi de fortes concentrations en Zn. Il est très intéressant de noter que les pics observés pour les concentrations particulières de ces trois métaux se font exactement à la même période (fin novembre et mi décembre). Cette augmentation simultanée de métaux sous forme particulière est probablement due à une forte remise en suspension des sédiments, relarguant par-là même les métaux des eaux interstitielles. En effet, la remise en suspension des sédiments est déterminée par la houle et les courants induits par les vents. Cette remise en suspension des sédiments contaminés constitue une origine potentielle non négligeable. Ainsi, la concentration particulière passe d'un niveau peu perturbé équivalent sur les deux sites d'étude à un niveau très élevé sur celui du Lazaret (pouvant augmenter jusqu'à 10 fois son niveau de base). Au contraire, sur le site de Bages, quelque soient les conditions et quelque soit le métal, aucun pic de concentration n'est observé. Le sédiment ne serait donc pas contaminé, la remise en suspension n'aurait donc aucune répercussion sur les teneurs en métaux dans la colonne d'eau. Cette hypothèse d'une possible origine sédimentaire de la contamination est soutenue par la corrélation observée entre les teneurs en MES et les concentrations en métaux particuliers (Hg, Pb et Zn). Ainsi, la première période (fin novembre 2002) est directement corrélée avec une forte augmentation des MES et du NO₂ dans le milieu, alors que la seconde (mi décembre) est corrélée avec une légère augmentation des MES mais surtout une très forte augmentation du NO₂ et SiO₂ (Figure 3.1, 3.4 et 3.5).

Enfin, il est à noter un début d'augmentation de ces trois métaux sous forme particulière juste avant la transplantation en site peu contaminé par les éléments métalliques.

Sur le site de Bages, nos résultats confirment aussi ceux du RNO et de RINBIO: la contamination est particulièrement importante pour le Cd et légère pour le Cu, leurs évolutions temporelles étant très semblables. En ce qui concerne les formes dissoutes, l'épisode final de diminution et de re-augmentation semble induit par des variations du milieu, de la même façon que l'augmentation notée des concentrations particulières. En effet, deux pics d'augmentation des MES sont observés (Figure 3.2), mettant en évidence deux périodes de remises en suspension. La seconde entraîne, dans un bref délai, la libération et l'augmentation des sels nutritifs (Figure 3.2): en particulier dans un premier temps du NO₃ et NO₂ puis dans une moindre mesure du PO₄ et SiO₂, et libérant à la fois du Cd et du Cu sous forme dissoute et particulière (Figure 3.4 et 3.5). Cet enrichissement en nutriments est accompagné d'une augmentation des phéopigments.

Enfin, **le site de Port-Cros** est oligotrophe, stable et exempt de toutes contaminations.

Toutes ces données physico-chimiques nous permettent de cerner précisément les caractéristiques environnementales des trois sites d'étude et surtout leur évolution temporelle durant l'étude de la bioaccumulation, sachant qu'une partie de celles-ci de forcer, de façon conséquente, le système Bioindicateur - Contaminant.

2 Croissance

Les suivis de poids humide et de poids sec de chair, de poids sec de coquille, de longueur, largeur et hauteur de coquille ont été réalisés pour les trois sites d'étude et les deux types de cinétiques expérimentales (6 ou 3 mois sur le Lazaret et sur Bages puis 3 mois sur Port-Cros) (Figure 3.6 et 3.7).

2.1 Baie du Lazaret

Sur le site du Lazaret, durant le premier suivi expérimental (6 mois sur Lazaret), le poids de chair augmente très légèrement jusqu'au 9 décembre 2003. A cette date, une importante diminution du poids de chair est observée avec une perte d'environ 43 % (Figure 3.6). Ce changement brutal de l'évolution pondérale des moules est probablement dû à leur cycle reproductif, en particulier à la période de ponte. En fait, en étudiant les suivis environnementaux, une diminution de la température et un important vent d'Est sont observés à cette période. Ces deux facteurs forçant semblent être déterministes dans le déclenchement de cet événement. Ensuite, le poids de chair reste plus ou moins stable. Les autres paramètres allométriques (longueur, largeur, hauteur et poids de coquille) suivent le même type d'évolution avec l'atteinte d'un plateau d'équilibre à mi-expérience, lors de la période reproductive (Figure 3.6).

Durant le second suivi expérimental (3 mois sur Lazaret), les moules ont été transplantées sur le site début décembre, juste pendant la période reproductive, entraînant seulement une perte de 25,7 % de chair (Figure 3.6). Cette perte de poids est moins importante, probablement due au fait qu'une partie avait déjà été perdue sur le site d'origine. La période de croissance suivant la ponte est aussi plus lente lors de ce second suivi. Les paramètres coquilliers évoluent selon une allure normale avec l'atteinte d'un plateau en fin de suivi. Il est à noter que les individus sont plus petits et moins lourds que ceux du premier suivi expérimental (Figure 3.6 et 3.7).

2.2 Etang de Bages

Sur l'Etang de Bages, durant le premier suivi expérimental, le poids de chair humide augmente rapidement jusqu'au 21 novembre 2003. A cette date, une importante diminution est observée avec une perte d'environ 35,6 %, due au cycle reproductif. Ensuite, une reprise de croissance est notée (Figure 3.6).

Sur le second suivi expérimental de Bages, la transplantation a eu lieu en léger décalage par rapport au suivi du Lazaret pour des raisons climatiques, nous empêchant d'aller sur le site. Ainsi, seulement la fin de la période de ponte est observée avec une perte de 3,16 %, suivie par une importante croissance jusqu'en mars (Figure 3.6). Les paramètres coquilliers confirment ces tendances, avec bien entendu une période de stabilité pendant la ponte (Figures 3.6 et 3.7).

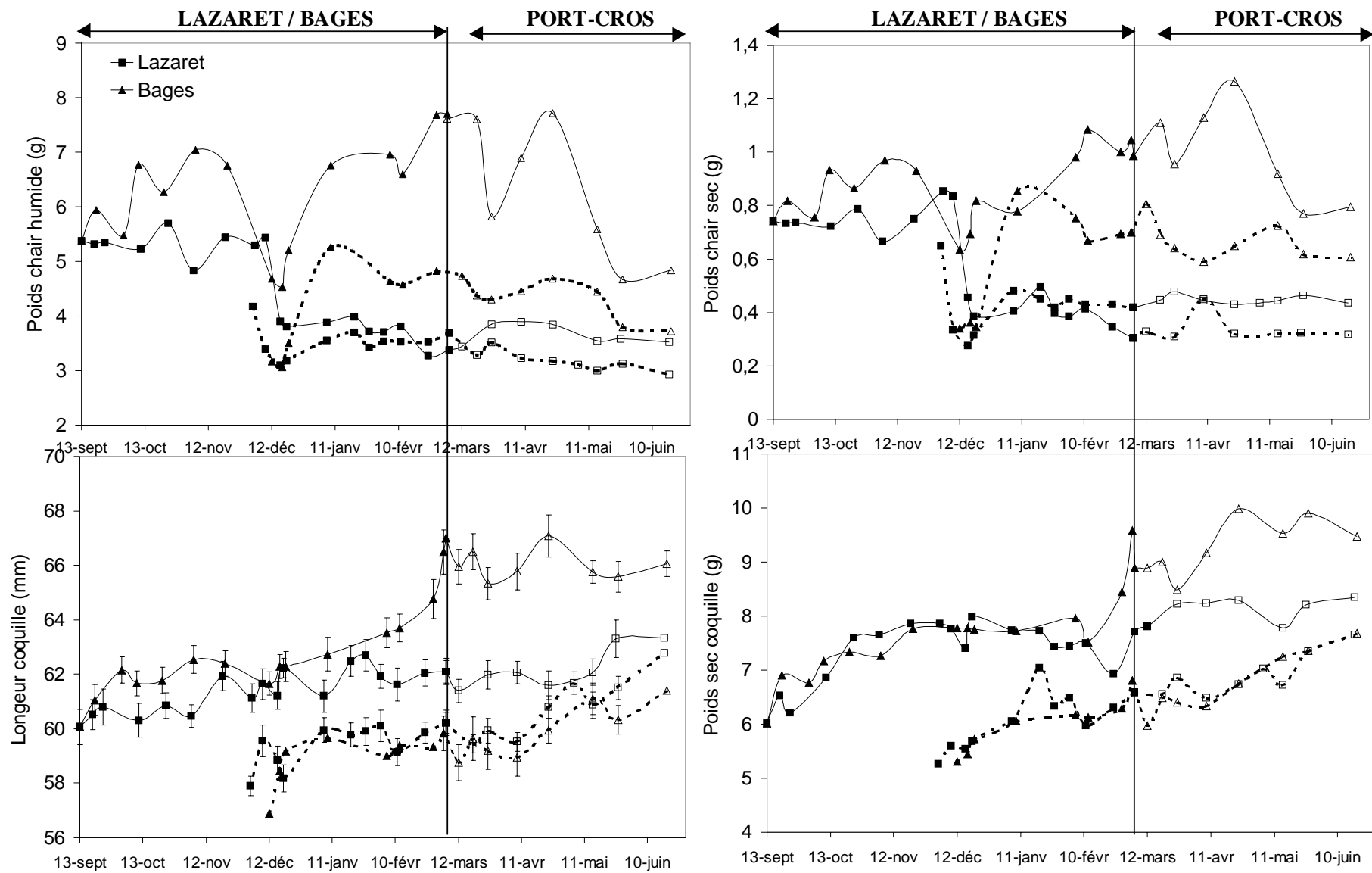


Figure 3.6: Suivi des différents paramètres allométriques: poids chair sec, poids coquille, longueur, largeur et hauteur de coquille.

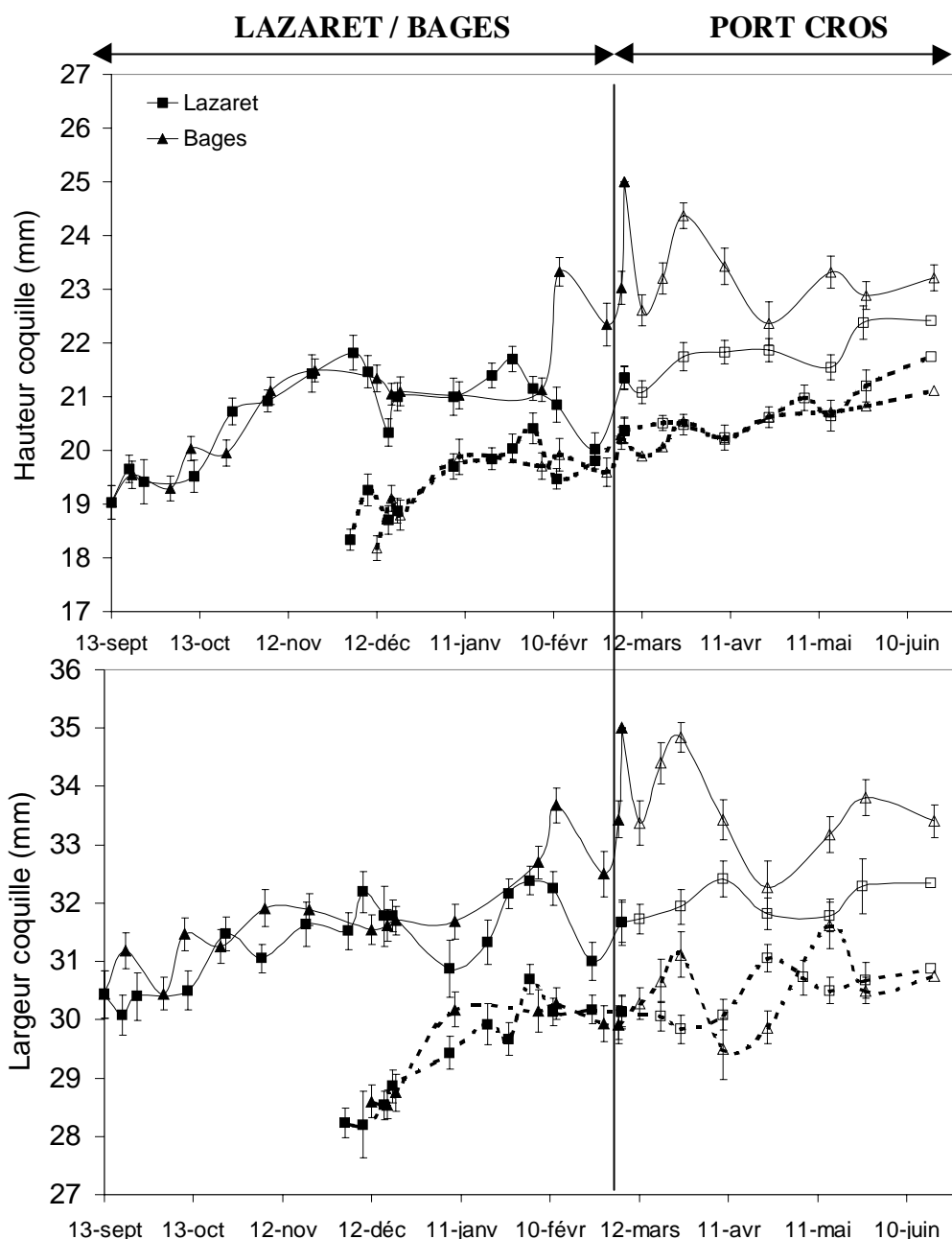


Figure 3.7: Suivi de la hauteur et largeur coquille des différents sites.

2.3 Ile de Port-Cros

Le 7 mars 2003, les cages de moules des 4 suivis (deux suivis du Lazaret et deux suivis de Bages) ont été transplantées sur un site peu contaminé par les éléments métalliques (Ile de Port-Cros) pour examiner les cinétiques de décontamination. Sur ce site, les moules originaires du Lazaret voient leur poids de chair légèrement augmenter alors que celles originaires de Bages voient leur poids rester plus ou moins constants (Figure 3.6).

En terme de croissance coquillière, les différents paramètres allométriques ont tendance à augmenter pour chacun des quatre suivis (Figures 3.6 et 3.7).

2.4 Comparaison inter-sites

Les croissances des moules originaires du même site des Aresquiers puis transplantées sur les deux sites (Lazaret et Bages) aux caractéristiques trophiques différentes ne sont pas similaires. Ainsi, les conditions environnementales observées sur l'Etang de Bages permettent une croissance tissulaire plus importante que sur le Lazaret (Figure 3.6).

En terme de croissance coquillière, les différences s'atténuent entre les différents sites, sauf pour les suivis de six mois où elles sont importantes. Ces différences se retrouvent bien entendu en terme de croissance tissulaire (Figures 3.6 et 3.7).

Enfin, la transplantation sur Port-Cros n'a pas le même effet sur les différents groupes de moules. Ainsi, la croissance tissulaire est fortement touchée pour les moules provenant de Bages alors que pour celles du Lazaret, elle ne l'est que très faiblement. En terme de croissance coquillière, les différences sont atténuées, celle-ci continuant à augmenter (Figures 3.6 et 3.7).

3 Cinétiques de contamination et de décontamination

3.1 Cinétiques de contamination

3.1.1 Cas du mercure

- **Site du Lazaret**

Contamination de 6 mois: Sur le site du Lazaret, la courbe d'évolution temporelle de la concentration en Hg dans la chair des moules montre bien la cinétique d'accumulation en asymptote, rapide dans un premier temps puis plus lente pour atteindre un plateau de saturation en fin d'expérience autour de 0,5 mg.kg⁻¹ (Figure 3.8). Cette cinétique semble régulière au cours du temps, excepté entre le 9/12/02 et le 16/12/02 où une augmentation plus rapide de la concentration (passant de 0,3 à 0,45 mg.kg⁻¹) est observée. L'atteinte d'un pseudo-équilibre semble se faire en 110 jours environ.

Contamination de 3 mois: De la même façon, la cinétique d'accumulation du Hg, sur le suivi de 3 mois, présente une allure de courbe asymptotique avec l'atteinte d'un plateau de saturation (Figure 3.8). Dans un premier temps, l'accumulation est importante puis diminue pour atteindre une concentration d'environ 0,42 mg.kg⁻¹ en environ 60 jours (Figure 3.8). Ce plateau aurait pu être atteint plus tôt, en 30 jours, mais une diminution suivie d'une augmentation est observée à ce moment (entre le 7/01/03 et le 27/01/03).

Comparaison des deux suivis: Les deux suivis ont le même type d'allure, avec l'atteinte d'un plateau de saturation à la même époque et à un niveau très proche. De ce fait, les moules du suivi de 6 mois, semblent mettre plus de temps que celles mises à mi-expérience. Il est à noter que la valeur initiale du suivi de 6 mois (0,08 mg.kg⁻¹) est légèrement inférieure à celle du suivi de 3 mois (0,11 mg.kg⁻¹). En fin d'expérimentation, les quantités de Hg par moule sont respectivement de 0,18 et de 0,15 µg.individu⁻¹ pour les suivis de 3 et 6 mois.

- **Site de Bages**

Contamination de 6 mois: Sur le site du Bages, l'évolution temporelle de la concentration en Hg dans la chair de moule ne suit pas d'allure particulière (Figure 3.8). La concentration reste plus ou moins constante, avec un léger pic à mi-expérience (0,145 mg.kg⁻¹ le 17/12/02), pour atteindre une valeur finale de 0,08 mg.kg⁻¹, égale à la valeur initiale.

Contamination de 3 mois: De la même façon, pour les moules transplantées à mi-expérience, la concentration en Hg dans la chair évolue très légèrement (Figure 3.8). Une légère diminution est observée après le 20/12/02 (de 0,17 à 0,87 mg.kg⁻¹), la valeur finale atteinte étant de 0,082 mg.kg⁻¹.

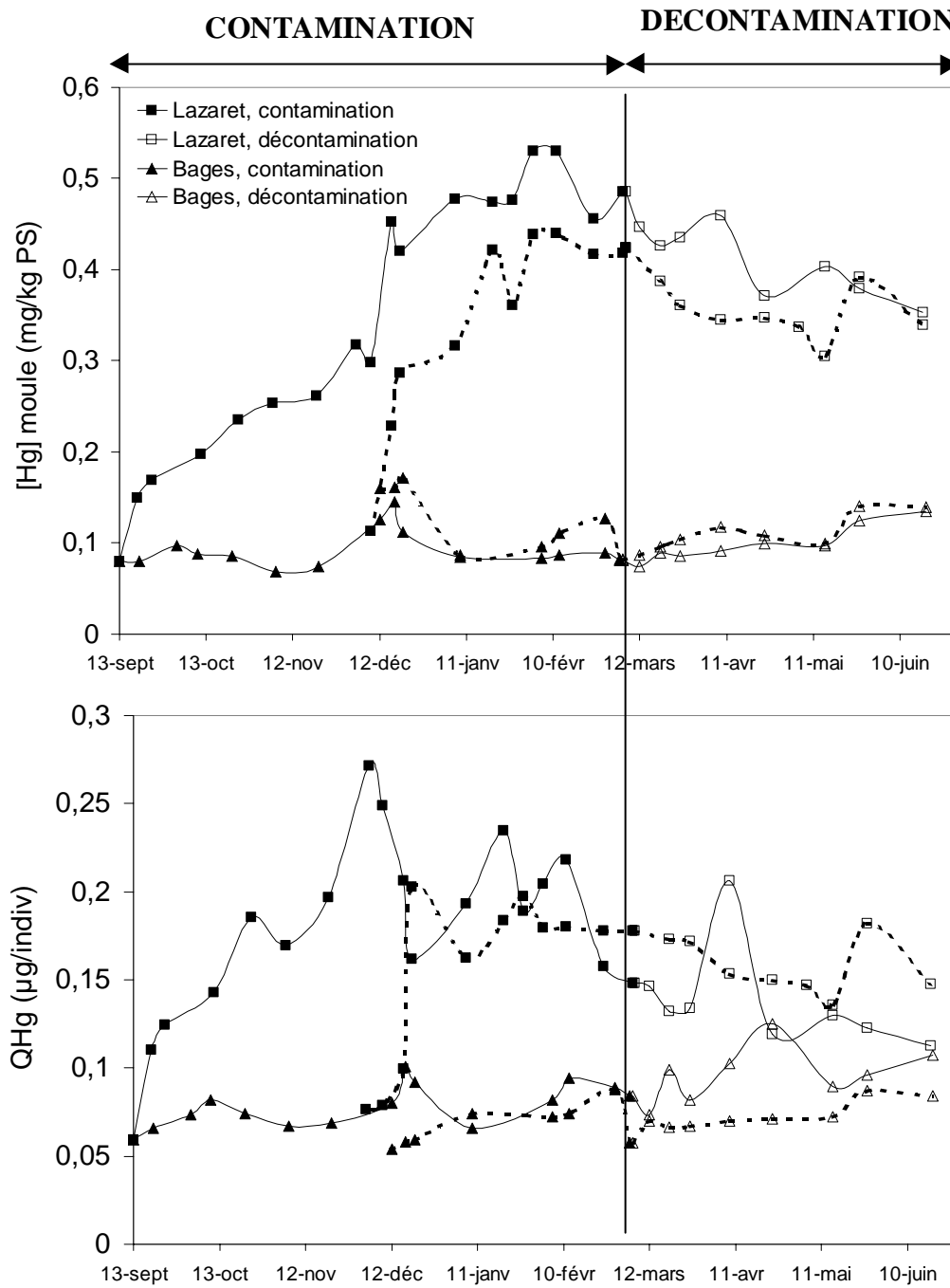


Figure 3.8: Cinétiques de bioaccumulation du mercure chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur les différents suivis réalisés. Concentrations exprimées en $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (p.s.) et quantités en $\mu\text{g}\cdot\text{individu}^{-1}$:

- Lazaret (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Lazaret (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé,
- Bages (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Bages (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé.

Comparaison des deux suivis: Les deux suivis sur Bages ont le même type d'allure avec l'atteinte d'un maximum autour du 17/12/02. Il est à noter que la valeur initiale du suivi de 6 mois ($0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$) est deux fois inférieure à celle du suivi de 3 mois ($0,16 \text{ mg.kg}^{-1}$). La valeur finale en terme de quantité par individu est plus faible sur le suivi de 3 mois que sur celui de 6 mois ($0,057$ et $0,08 \mu\text{g.individu}^{-1}$).

- *Comparaison des deux sites*

Les teneurs en Hg sur les moules transplantées dans la baie du Lazaret sont environ 5 fois supérieures à celles provenant de l'étang de Bages (Figure 3.8). La comparaison des cinétiques d'accumulation du Hg dans les moules transplantées sur deux sites de niveaux de concentration distincts est caractéristique. Dans le cas d'un milieu contaminé (Lazaret), l'accumulation est rapide jusqu'à l'atteinte d'un plateau de pseudo-équilibre ; dans le cas opposé (Etang de Bages), l'accumulation est quasi-négligeable, la concentration fluctuant autour d'une valeur moyenne.

Dans les deux situations, au temps initial, les moules transplantées pendant 3 mois sont plus contaminées que celles stabulées pendant 6 mois. Les valeurs atteintes en fin d'expérience sont pourtant équivalentes. Une cinétique d'accumulation plus rapide pour les secondes que pour les premières est observée. Enfin, une perturbation des cinétiques est bien notée pour chaque suivi, sur chaque site, autour du 17/12/02, perturbations qui ne semblent donc pas caractéristiques des sites ou des suivis mais de l'organisme lui-même (Figure 3.8).

3.1.2 Cas du cadmium

- **Site du Lazaret**

Contamination de 6 mois: La courbe d'évolution temporelle de la concentration en Cd sur le site du Lazaret montre une concentration constante autour de $0,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ les trois premiers mois, suivie d'une augmentation rapide (9/12/02) amenant à une concentration finale de 1 mg.kg^{-1} (Figure 3.9).

Contamination de 3 mois: Pour les moules transplantées à mi-expérience, la concentration en Cd dans la chair augmente rapidement dans un premier temps (9/12/02) puis fluctue autour d'une valeur de 0,85 pour arriver à $0,8 \text{ mg.kg}^{-1}$ en fin de suivi (Figure 3.9).

Comparaison des deux suivis: Les deux suivis réalisés sur le Lazaret montrent une accumulation très faible en Cd, avec une légère augmentation autour du 9/12/02. La valeur finale en terme de quantité de Cd par individu est environ équivalente pour les deux suivis ($0,3 \mu\text{g.individu}^{-1}$).

- **Site de Bages**

Contamination de 6 mois: La courbe d'évolution temporelle de la concentration en Cd sur le site de Bages montre une augmentation constante de celle ci pendant la phase de contamination, avec un premier pic très important autour du 17/12/02 (passant de $1,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ à $2,1 \text{ mg.kg}^{-1}$), puis un second pic en fin de suivi (5/03/03, allant de $1,4$ à $2,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) (Figure 3.9). En terme de quantité, la courbe d'évolution de la quantité de Cd par individu ($\mu\text{g.individu}^{-1}$) a beaucoup plus une allure asymptotique, atteignant un premier plateau en trois mois. Les moules semblaient avoir atteint un état de pseudo-équilibre mais celui-ci est perturbé avec une très forte augmentation de la quantité de Cd à partir de début février, pour atteindre une valeur de $2,3 \mu\text{g.individu}^{-1}$.

Contamination de 3 mois: La concentration en Cd sur les moules transplantées à mi-expérience augmente légèrement dans un premier temps, se stabilise pour enfin re-augmenter rapidement à partir de février pour atteindre une valeur de $1,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Figure 3.9). En terme de quantité par individu, l'allure asymptotique de la cinétique d'accumulation du Cd est beaucoup plus visible, avec l'atteinte d'un plateau en moins d'un mois. Ce dernier est ensuite fortement perturbé dès février, avec une très forte augmentation de la quantité de métaux, passant de $0,6$ à $1,2 \mu\text{g.individu}^{-1}$.

Comparaison des deux suivis: Ces deux suivis, sur le site de Bages, montrent des cinétiques de contamination fortement perturbées: avec un premier pic début décembre et un second en février. Ces deux pics semblent induits par des processus différents. En effet, en travaillant en terme de quantité par individu, seul le second apparaît de façon conséquente, montrant leurs origines différentes. Enfin, il est à noter que les moules du premier suivi sont plus contaminées que celles du second.

- **Comparaison des deux sites**

La concentration moyenne en Cd dans la chair des moules de Bages est environ deux fois supérieure à celle retrouvée sur le Lazaret. En terme de quantité par individu, un facteur variant de 3 à 7 entre les moules de Bages et du Lazaret est notée. Les cinétiques d'accumulation du Cd en terme de concentration subissent de fortes variations au cours du temps. Cependant, en raisonnant en terme de

quantité, des courbes caractéristiques sont observées, avec une stabilité de la quantité en Cd sur le Lazaret et une cinétique asymptotique sur le site de Bages, perturbée en fin de suivi.

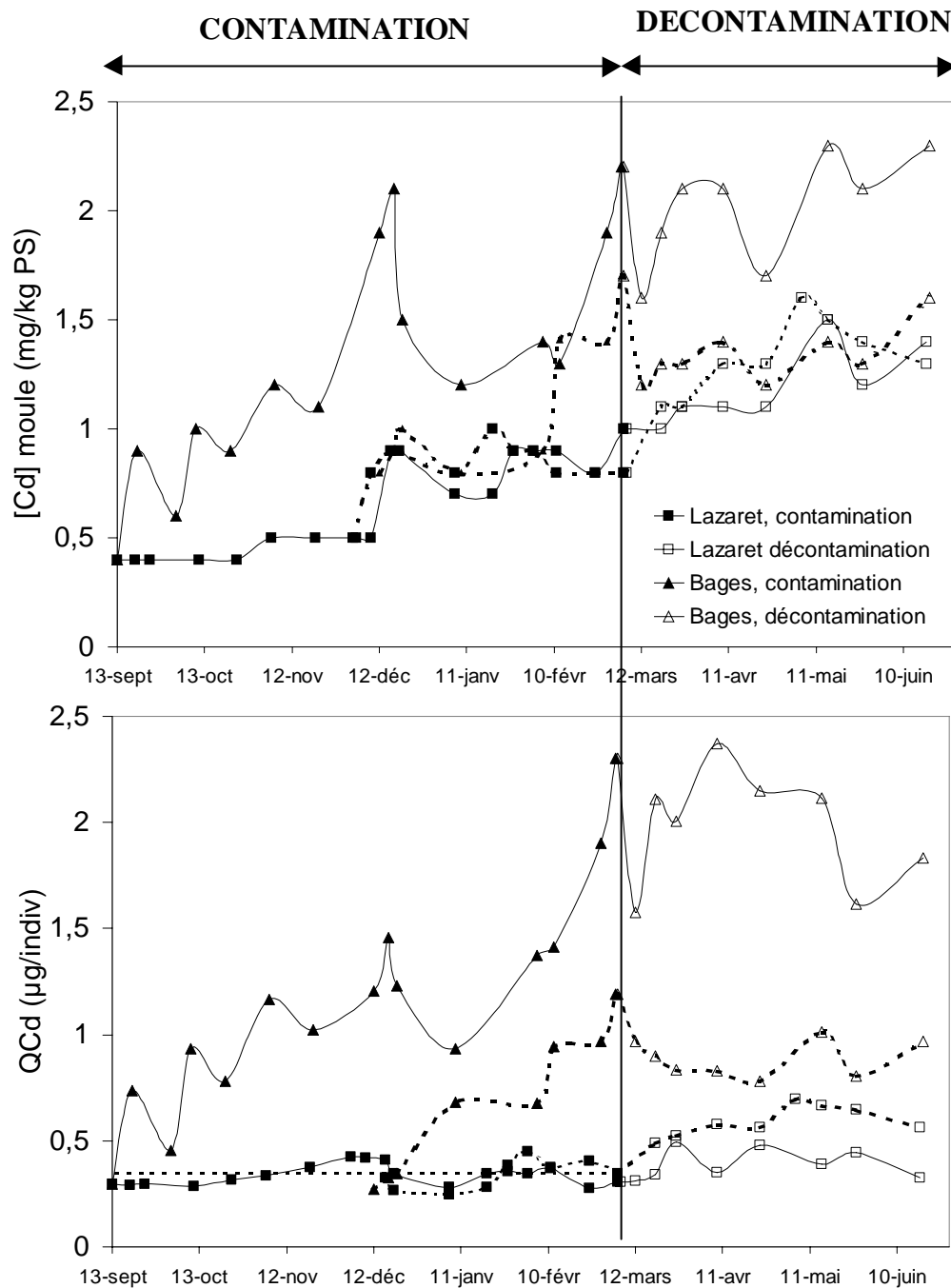


Figure 3.9: Cinétiques de bioaccumulation du cadmium chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur les différents suivis réalisés. Concentrations exprimées en $mg.kg^{-1}$ (p.s.) et quantités en $\mu g.individu^{-1}$:

- Lazaret (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Lazaret (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé,
- Bages (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein
- Bages (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé.

3.1.3 Cas du plomb

- **Site du Lazaret**

Contamination de 6 mois: Sur le site du Lazaret, la courbe d'évolution temporelle de la concentration en Pb dans la chair des moules a une allure asymptotique jusqu'au 9/12/03 où une forte augmentation est notée (allant de 4,3 à 6,9 mg.kg⁻¹) (Figure 3.10). Au-delà de cette perturbation, un nouveau plateau semble atteint, ne subissant que de faibles variations, si ce n'est une diminution lente en fin de suivi. En raisonnant en terme de quantité par individu, l'allure asymptotique est plus visible, atteignant de façon rapide un plateau qui tend vers une diminution en fin de suivi.

Contamination de 3 mois: La cinétique d'accumulation du Pb suit une courbe de type asymptotique, atteignant un plateau en 30 jours environ, avec une concentration de 6,5 mg.kg⁻¹ (Figure 3.10). Par la suite, quelques variations autour de cette valeur moyenne sont observées, notamment une diminution en fin de suivi.

Comparaison des deux suivis: Ces deux suivis, sur le site du Lazaret, montrent des cinétiques de contamination semblables avec l'atteinte d'un pseudo-équilibre de façon assez rapide (30 jours). Ce plateau sera ensuite fortement perturbé sur le premier suivi (décembre) pour atteindre un second équilibre à un niveau plus élevé. Une diminution de la concentration en Pb dans la chair des moules est observée sur les deux suivis, à partir du 27/01/03. Les moules du suivi de 6 mois auront une concentration en Pb (5,9 mg.kg⁻¹) supérieures à celles du suivi de trois mois (4,7 mg.kg⁻¹), alors qu'en terme de quantité, les teneurs sont quasi-similaires (0,63 µg.individu⁻¹).

- **Site de Bages**

Contamination de 6 mois: Sur le site du Bages, l'évolution temporelle de la concentration en Pb dans la chair de moule ne suit pas une allure asymptotique (Figure 3.10). La concentration reste plus ou moins constante, avec un léger pic à mi-expérience (1,5 mg.kg⁻¹ le 12/12/02), pour atteindre une valeur finale de 0,8 mg.kg⁻¹, légèrement supérieure à la valeur initiale (0,5 mg.kg⁻¹).

Contamination de 3 mois: De la même façon, pour les moules transplantées à mi-expérience, la concentration en Pb dans la chair évolue très légèrement (Figure 3.10). Une forte diminution est observée dès le début (de 1,5 mg.kg⁻¹ le 12/12/02 à 0,8 mg.kg⁻¹ le 9/01/03), suivie ensuite d'une augmentation puis d'une nouvelle diminution, la valeur finale atteinte étant de 0,9 mg.kg⁻¹.

Comparaison des deux suivis: Les deux suivis sur Bages ont le même type d'allure avec l'atteinte d'un maximum autour du 17/12/02. La valeur finale en terme de quantité par individu est très proche quelque soit le suivi (2 µg.individu⁻¹). Il est à noter que la valeur initiale du suivi de 6 mois (0,08 mg.kg⁻¹) est deux fois inférieure à celle du suivi de 3 mois (0,16 mg.kg⁻¹).

- **Comparaison des deux sites**

La comparaison des cinétiques d'accumulation du Pb dans les moules est très caractéristique (Figure 3.10). D'un côté, l'accumulation est rapide jusqu'à l'atteinte d'un plateau ; de l'autre, l'accumulation est quasi-négligeable, la concentration variant autour d'une valeur moyenne. Enfin, une perturbation des cinétiques est bien notée sur chaque site, autour du 17/12/02. Les concentrations en Pb dans la

chair des moules du Lazaret sont environ 5 à 7 fois supérieures à celles de Bages. La diminution de la concentration en Pb dans la chair sur les deux suivis du Lazaret ne se retrouve pas sur les suivis de Bages. Elle semble donc caractéristique du milieu.

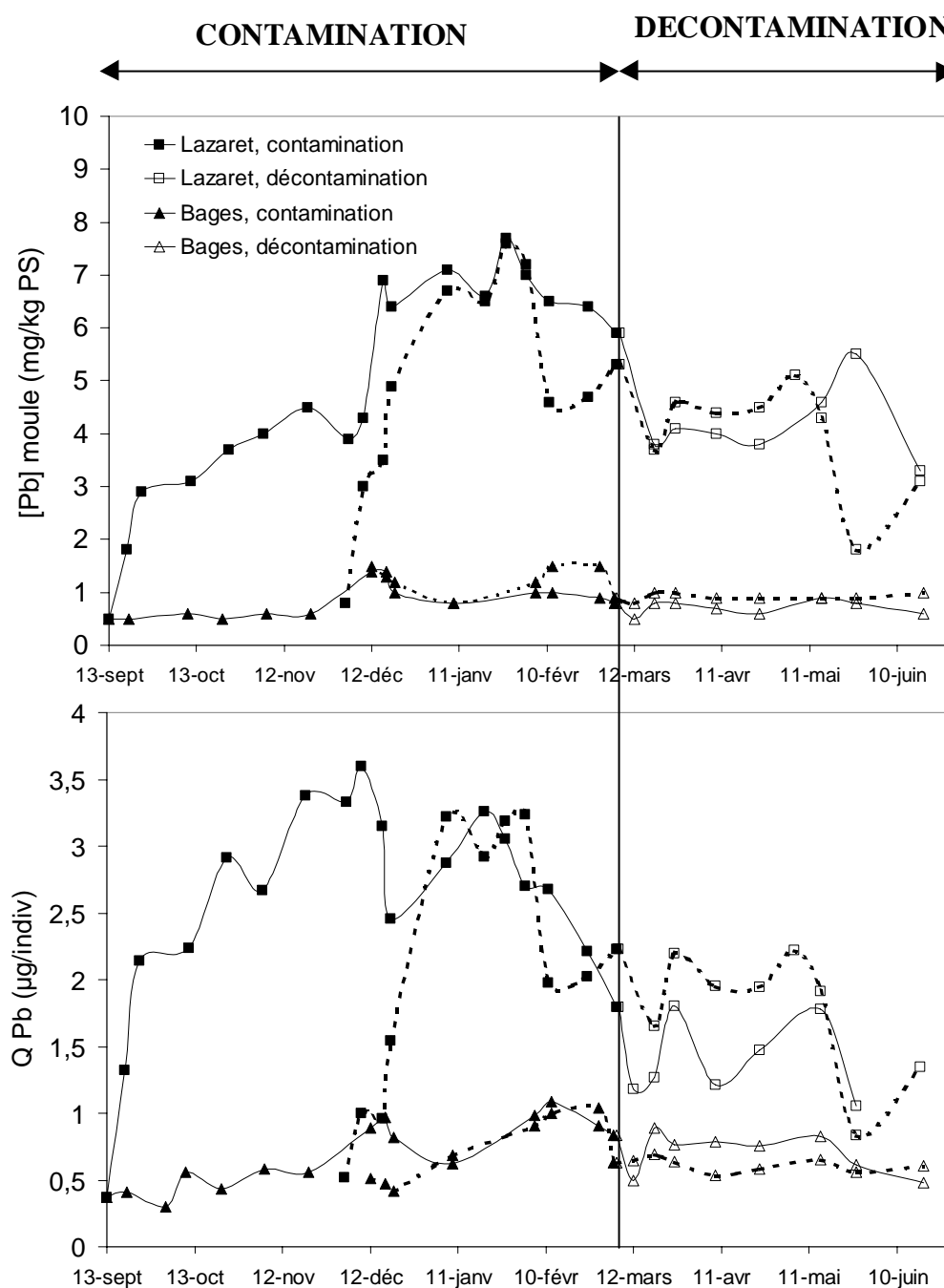


Figure 3.10: Cinétiques de bioaccumulation du plomb chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur les différents suivis réalisés. Concentrations exprimées en mg.kg^{-1} (p.s.) et quantités en $\mu\text{g.individu}^{-1}$:

- Lazaret (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Lazaret (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé,
- Bages (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein
- Bages (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé.

3.1.4 Cas du cuivre

- **Site du Lazaret**

Contamination de 6 mois: Sur le site du Lazaret, la cinétique d'accumulation du Cu dans la chair de moules ne cesse de croître pendant les 100 premiers jours, avec une première pente jusqu'à début décembre, suivie d'une seconde plus rapide (Figure 3.11). Ensuite, la concentration subit quelques variations, pour finalement diminuer en fin de suivi, arrivant à une valeur finale de $9,2 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Contamination de 3 mois: La concentration en Cu des moules augmente très rapidement en première partie du suivi, allant de $6,9$ à $14,5 \text{ mg.kg}^{-1}$ (7/01/03), puis re-diminue pour atteindre une valeur finale de $9,4 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Figure 3.11)

Comparaison des deux suivis: Ces deux suivis, sur le site du Lazaret, montrent des cinétiques communes, pour finir à une valeur de concentration en Cu du même ordre de grandeur. Il est à noter que le pic observé sur le second suivi est plus élevé que celui du premier.

- **Site de Bages**

Contamination de 6 mois: Sur le site de Bages, la cinétique d'accumulation du Cu dans la chair de moules ne cesse de croître pendant les 100 premiers jours, avec une première pente jusqu'à début décembre, suivie d'une seconde plus rapide pour atteindre une valeur de $10,3 \text{ mg.kg}^{-1}$. Cette concentration re-diminue ensuite pour atteindre un nouveau maximum avant la fin de suivi (12 mg.kg^{-1} , 28/02/03) (Figure 3.11)

Contamination de 3 mois: La concentration en Cu des moules est stable dans un premier temps puis augmente très rapidement avec un pic de $12,4 \text{ mg.kg}^{-1}$, autour du 28/02/03 (Figure 3.11).

Comparaison des deux suivis: Ces deux suivis sur le site du Lazaret montrent des évolutions communes, pour finir à une valeur de concentration en Cu égale.

- **Comparaison entre les deux sites**

La comparaison des cinétiques d'accumulation du Cu sur ces deux sites nous montrent des cinétiques identiques, avec une variation plus ou moins importante de la valeur maximale atteinte début décembre (Figure 3.11). Un second pic (28/05/03) est observé sur le site de Bages. En fin de suivi de contamination, les quatre suivis arrivent à une concentration égale de $9,5 \text{ mg.kg}^{-1}$.

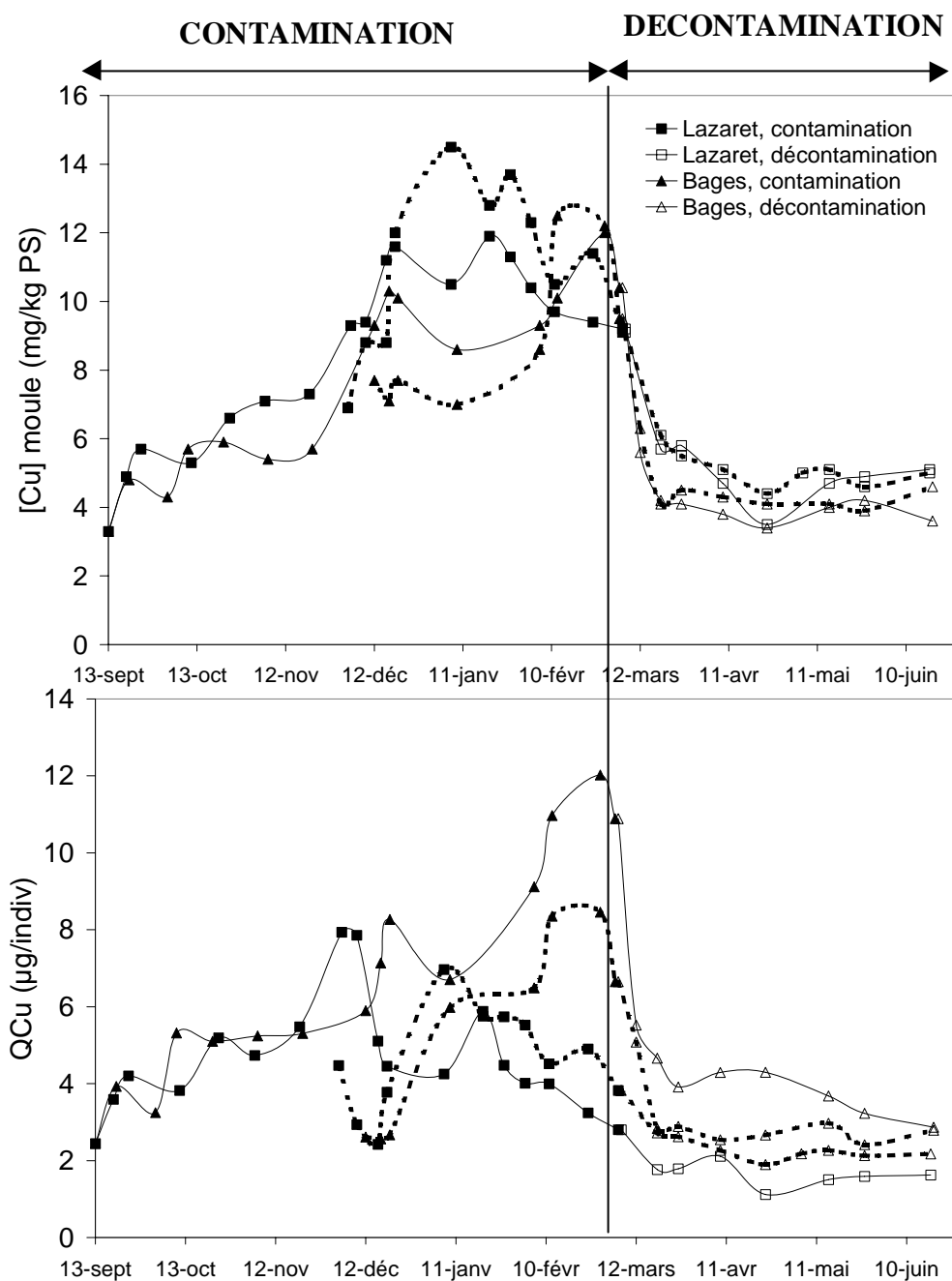


Figure 3.11: Cinétiques de bioaccumulation du cuivre chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur les différents suivis réalisés. Concentrations exprimées en mg.kg^{-1} (p.s.) et quantités en $\mu\text{g.individu}^{-1}$:

- Lazaret (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Lazaret (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé,
- Bages (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Bages (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé.

3.1.5 Cas du zinc

- **Site du Lazaret**

Contamination de 6 mois: Sur le site du Lazaret, la courbe d'évolution temporelle de la concentration en Zn dans la chair des moules est particulière (Figure 3.12). Dans un premier temps, la concentration augmente pour atteindre un plateau d'équilibre en 60 jours environ (170 mg.kg^{-1}). Ce dernier est ensuite fortement perturbé avec une importante augmentation entre le 3/12/02 et le 16/12/02, période après laquelle un nouvel équilibre semble atteint (306 mg.kg^{-1}), avec une tendance à diminuer en fin de suivi ($200\text{-}250 \text{ mg.kg}^{-1}$).

Contamination de 3 mois: La cinétique d'accumulation du Zn suit une courbe de type asymptotique, atteignant un maximum en 50 jours environ (20/01/03), avec une concentration de 274 mg.kg^{-1} (Figure 3.12). Par la suite, celle-ci diminuera pour atteindre une valeur finale de 200 mg.kg^{-1} .

Comparaison des deux suivis: Ces deux suivis sur le site du Lazaret montrent des cinétiques de contamination semblables avec l'atteinte d'un pseudo-équilibre de façon assez rapide (40 jours). Ce plateau sera ensuite fortement perturbé sur le premier suivi (décembre) pour en atteindre un second niveau plus élevé. Une diminution de la concentration en Zn dans la chair des moules est observée sur les deux suivis, à partir du 27/01/03.

- **Site de Bages**

Contamination de 6 mois: Sur le site de Bages, l'évolution temporelle de la concentration en Zn dans la chair de moule ne suit pas une allure particulière (Figure 3.12). La concentration reste plus ou moins constante, avec un premier pic en mi-expérience (190 mg.kg^{-1} le 12/12/02), suivi d'un second en fin de suivi (194 mg.kg^{-1} le 28/02/03) pour atteindre une valeur finale de 162 mg.kg^{-1} .

Contamination de 3 mois: De la même façon, pour les moules transplantées à mi-expérience, la concentration en Zn dans la chair évolue très faiblement (Figure 3.12). Une légère augmentation est observée au début avec un maximum de 243 mg.kg^{-1} (20/12/02), suivie d'une seconde en fin de suivi (187 mg.kg^{-1}) pour atteindre une valeur finale de 146 mg.kg^{-1} .

Comparaison des deux suivis: Ces deux suivis montrent exactement le même type d'évolution, avec une première augmentation autour de la mi-décembre, puis une deuxième en fin de suivi, pour finir par une légère diminution.

- **Comparaison entre les deux sites**

La comparaison des cinétiques d'accumulation du Zn dans les moules est très caractéristique (Figure 3.12). D'un côté, sur le Lazaret, l'accumulation est rapide jusqu'à l'atteinte d'un plateau ; de l'autre sur Bages, l'accumulation est quasi-négligeable, la concentration variant autour d'une valeur moyenne. Enfin, une perturbation des cinétiques est bien notée sur chaque site, autour du 17/12/02, alors que la seconde augmentation n'est observée que sur Bages. Les concentrations en Zn dans la chair des moules du Lazaret sont environ 1,6 fois supérieures à celles de Bages.

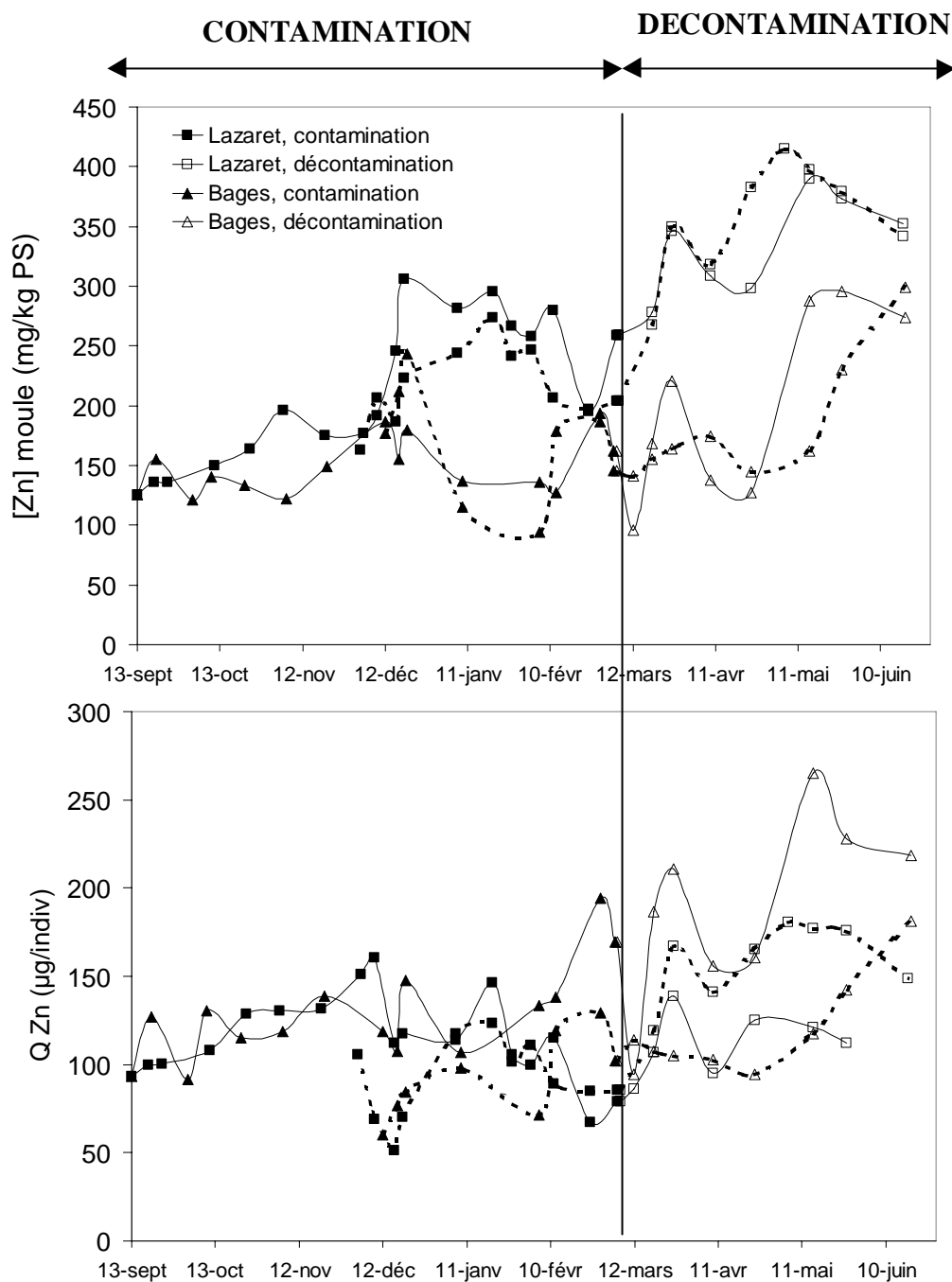


Figure 3.12: Cinétiques de bioaccumulation du zinc chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur les différents suivis réalisés. Concentrations exprimées en mg.kg^{-1} (p.s.) et quantités en $\mu\text{g.individu}^{-1}$.

- Lazaret (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Lazaret (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé,
- Bages (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Bages (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé.

3.1.6 Comparaison inter-métaux des cinétiques d'accumulation

En terme de concentration, les cinétiques d'accumulation du Hg, du Cd, du Pb et du Zn sont très semblables pour tous les sites avec l'atteinte d'un pseudo-équilibre de façon plus ou moins rapide selon le contaminant (Figure 3.8 à 3.12). Il est à noter que la cinétique du Cd n'atteint pas réellement l'équilibre. C'est aussi la seule qui voit sa concentration diminuer après la forte augmentation de mi-décembre. La cinétique du Zn est spécifique, sujette à de très fortes variations tout au long de l'expérimentation.

En terme de quantité, la comparaison confirme ces observations, en appuyant le fait que les cinétiques du Hg et du Pb sont très semblables (site du Lazaret) alors que celles du Cd et du Cu se ressemblent beaucoup avec une forte augmentation en fin de suivi (site de Bages). Il est à noter la diminution en fin de suivi de contamination pour le Hg et le Pb (Figure 3.8 à 3.12).

3.2 Cinétiques de décontamination: site de Port-Cros

3.2.1 Cas du mercure

La cinétique de décontamination du Hg des moules du Lazaret est perceptible avec une diminution de 27 % et de 20 % pour les contaminations de 6 et 3 mois respectivement (Figure 3.8). En regardant de plus près, des diminutions plus ou moins fortes des concentrations sont observées. En particulier, sur le suivi de trois mois, une augmentation de la concentration est observée avant la fin du suivi, diminuant de façon importante la cinétique de décontamination.

La transplantation des moules des deux suivis de Bages en site peu contaminé par les éléments métalliques n'a pas d'effet particulier sur la concentration en Hg trouvée dans la chair des moules (Figure 3.8). Une légère augmentation de la concentration est observée, augmentation non perceptible en travaillant en quantité de Hg par individu.

3.2.2 Cas du cadmium

Les cinétiques de décontamination des moules issues du Lazaret montrent une augmentation plus ou moins constante de la concentration en Cd dans la chair, augmentation relative de 62,5 et 40 % pour les contaminations de 6 et 3 mois respectivement sur une durée de 100 jours en site non contaminé par les éléments métalliques (Figure 3.9). Par contre, en raisonnant en terme de quantité par individu, cette augmentation est beaucoup moins importante (46 et 27 %).

La concentration en Cd des moules issues de Bages, subit des variations très importantes au cours du temps, pour finalement arriver à une valeur finale identique à la valeur initiale sur Port-Cros (Figure 3.9). En raisonnant en terme de quantité, ces variations persistent mais dans un ordre de grandeur moindre et montrent, sur la durée du suivi de décontamination, une baisse non négligeable de la teneur en Cd par individu. Il est à noter que cette diminution se fait dans un premier temps de façon très rapide (entre le 6/03/03 et le 12/03/03) puis ensuite de façon plus régulière. Sur la durée du suivi de

décontamination (100 jours), la perte de Cd en quantité est de 44 % et de 47 % pour chaque suivi de 6 et 3 mois respectivement.

3.2.3 *Cas du plomb*

Les concentrations en Pb des deux suivis du Lazaret fluctuent de façon très importante au site de Port-Cros, avec une tendance à la diminution rapide (Figure 3.10). En terme de concentration, sur la période des 100 jours de décontamination, la diminution est de 44 % et 34 % (contamination 6 et 3 mois). L'évolution des concentrations en Pb chez les moules de Bages montre une stabilité au cours du temps, qui restent à une valeur inférieure à 1 mg.kg^{-1} .

3.2.4 *Cas du zinc*

Quelque soit le site de contamination, les concentrations en Zn des moules transplantées à Port-Cros pour une durée de 100 jours augmentent de façon constante au cours du temps (Figure 3.11): 78 % et 75 % (contamination 6/3 mois Lazaret), 87 % et 84,5 % (contamination 6/3 mois Bages).

3.2.5 *Cas du cuivre*

Quelque soit leur origine (le site de contamination), les moules transplantées sur Port-Cros pour une durée de 100 jours montrent des concentrations qui diminuent au cours du temps pour arriver à une valeur finale proche de 4.5 mg.kg^{-1} (Figure 3.12). La décontamination se fait pour les quatre lots, avec une très forte diminution dans un premier temps, suivi d'une diminution plus lente. Au final, les pertes sont évaluées sur une période de 100 jours: 45 % et 46 % (contamination 6/3 mois au Lazaret), 62 % et 55,5 % (contamination 6/3 mois à Bages).

3.2.6 *Comparaison inter-métaux des cinétiques de décontamination*

En terme de concentration, les cinétiques de décontamination du Hg et du Pb des moules issues du Lazaret sont très semblables (Figure 3.8 à 3.12): elles s'effectuent de façon régulière au cours du temps. Au contraire pour le Cd et le Zn dans les moules issues de Bages, les concentrations ont tendance à augmenter alors que le site est peu contaminé (période de pseudo-décontamination). Enfin, pour le Cu, la décontamination est particulièrement forte dans un premier temps puis s'atténue avec le temps.

En terme de quantité, la comparaison inter-métaux confirment les observations faites avec les concentrations, en appuyant le fait que les cinétiques de décontamination du Hg et du Pb sont très semblables (site du Lazaret), cette dernière étant plus rapide (Figure 3.8 à 3.12). La quantité de Zn par individu continue d'augmenter alors que celle du Cd diminue finalement. La cinétique du Cu confirme l'idée d'une très forte décontamination suivie d'une perte plus lente par la suite.

3.3 Récapitulatif des cinétiques: bilan des observations de bioaccumulation

Le tableau 3.3 récapitule les différentes étapes atteintes lors des cinétiques de contamination/décontamination selon les suivis, l'importance de la contamination et les métaux. Il met l'accent sur différents points:

- Quelque soit la durée du suivi, les cinétiques du **mercure** et du **plomb** se ressemblent fortement. Ainsi, selon l'importance de la contamination, les étapes se succèdent de la même façon pour le Hg et le Pb: accumulation asymptotique, plateau équilibre, augmentation brutale puis plateau équilibre pour le site contaminé du Lazaret ; plateau saturation dès le début pour le site non contaminé, puis diminution en période de décontamination sur Port-Cros.
- Dans une moindre mesure, les cinétiques du **cadmium** se rapprochent fortement de celles du Hg et du Pb, à l'exception près que l'atteinte d'un pseudo-équilibre semble plus longue (pas de pseudo-équilibre intermédiaire atteint comme le Hg et le Pb). Aussi, la décontamination n'est pas visible en terme de concentration.
- Les cinétiques de contamination et de décontamination du **Cu** semblent plus ou moins identiques quelque soient le site et le suivi. Elles sont caractérisées par une cinétique de décontamination très rapide.
- Quant au **zinc**, ses cinétiques différent selon le site et subissent de façon successive des variations contraires. Aucune décontamination n'est observée lors de la transplantation sur Port-Cros.

Tableau 3.3: Récapitulatif des différentes étapes observées (par ordre de déroulement, de 1 à 7) lors des cinétiques de contamination/décontamination des cinq métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez les moules des différents suivis. En surligné, sites contaminés.

Suivis de 6 mois + 3 mois	Etapes	[Hg]		[Cd]		[Pb]		[Cu]		[Zn]	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide	1			1	1		1	1	1	
	Plateau saturation	2	1	1		2	1			2	1
	Augmentation brutale	3			2	3		2	2	3	2
	Diminution brutale				3						
	Plateau saturation	4			4	4		3	3	4	3
	Augmentation			2	5				4	6	5/6
	Diminution	5				5		4		5	4
Décontamination	Diminution	6				6		5	5		
	Augmentation			3	6					7	7
	Plateau saturation		2				2	6	6		

Suivis de 3 mois + 3 mois	Etapes	[Hg]		[Cd]		[Pb]		[Cu]		[Zn]	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide				1						
	Plateau saturation										
	Augmentation brutale	1			2	1		1		1	1
	Diminution brutale										2
	Plateau saturation	2	1	1		2	1		1	2	
	Augmentation								2		3
Décontamination	Diminution	3			3	4		2	3	3	4
	Augmentation			2						4	5
	Plateau saturation		2		4		2	4	4		

4 Discussions

4.1 Interprétation des variations de croissance

L'analyse des variations spatiales et temporelles de croissance et de l'ensemble des relations entre les paramètres de croissance et les paramètres environnementaux permettent l'estimation des besoins des filtreurs, pour assurer leur croissance et leur survie.

4.1.1 *Variations spatiales et temporelles: importance de la quantité nutritive du milieu*

L'effet de l'écosystème sur le déterminisme de la croissance des différentes populations de moules a été appréhendé par des mesures conjointes de croissance et de paramètres environnementaux sur les trois sites d'étude (la baie du Lazaret, l'étang de Bages et l'île de Port-Cros): physico-chimie de l'eau et estimation de la nourriture disponible.

La croissance varie en fonction de la situation géographique. Ainsi, dans notre étude, la croissance sur le site de Bages est beaucoup plus importante que sur le site du Lazaret ou de Port-Cros. La combinaison de plusieurs facteurs tels que la température et la disponibilité en nourriture causent des différences spatio-temporelles importantes selon les sites. En effet, les changements saisonniers du poids de chair résultent du stockage et de l'utilisation des réserves en relation avec l'interaction complexe entre la disponibilité nutritive et la température. De ce fait, les caractéristiques mésotrophiques de Bages permettent une croissance tissulaire et coquillière beaucoup plus importante que sur le Lazaret, site de type oligotrophe. De la même façon, la transplantation de Bages à Port-Cros provoque un arrêt soudain de la croissance tissulaire et même un amaigrissement de l'organisme alors que la croissance coquillière semble continuer. Ceci montre bien l'impact du milieu trophique, de nouveau très pauvre, empêchant le développement de l'organisme ainsi que l'indépendance entre la croissance des tissus et la croissance coquillière. Enfin, lors des suivis de trois mois, la croissance semble être freinée par rapport aux suivis de six mois ; ceci est probablement dû à la transplantation plus tardive pour les suivis courts.

4.1.2 *Variations temporelles: saisonnières: cycle de vie de l'organisme*

L'observation de la croissance des filtreurs sur les trois sites a montré une forte composante saisonnière dont la nature varie peu suivant les populations. La croissance est caractérisée par une augmentation de la taille et du poids en fonction du temps et des variables environnementales. Cependant, chez les mollusques bivalves, et en particulier chez les moules, les processus liés à la reproduction perturbent ce schéma par une accumulation temporaire de réserves importantes qui sont ensuite converties en gamètes puis expulsées lors de la ponte, occasionnant une perte brutale de poids. Ces différentes étapes du cycle biologique de la moule sont observables sur les deux sites du Lazaret et de Bages. Cette période reproductive est suivie d'un fort ralentissement, voire d'un arrêt de la croissance sur le site du Lazaret alors que sur Bages une forte reprise de croissance est observée.

Lors de la ponte, des pertes de poids de l'ordre de 40 % montrent l'importance de la gamétogénèse dans la physiologie du genre *Mytilus*. Ainsi, à certaines périodes, les cycles reproductifs dominent les saisonnalités.

4.1.3 Relations allométriques et conditions physiologiques

La condition physiologique de l'organisme peut être approchée en étudiant la répartition de poids entre les tissus et la coquille. Dans cette optique, l'indice de condition (IC) (Figure 3.13), issu du quotient entre le poids sec de chair et le poids sec de coquille peut être calculé sur la période d'étude. Cet indice est représentatif de l'état physiologique et de la croissance des échantillons.

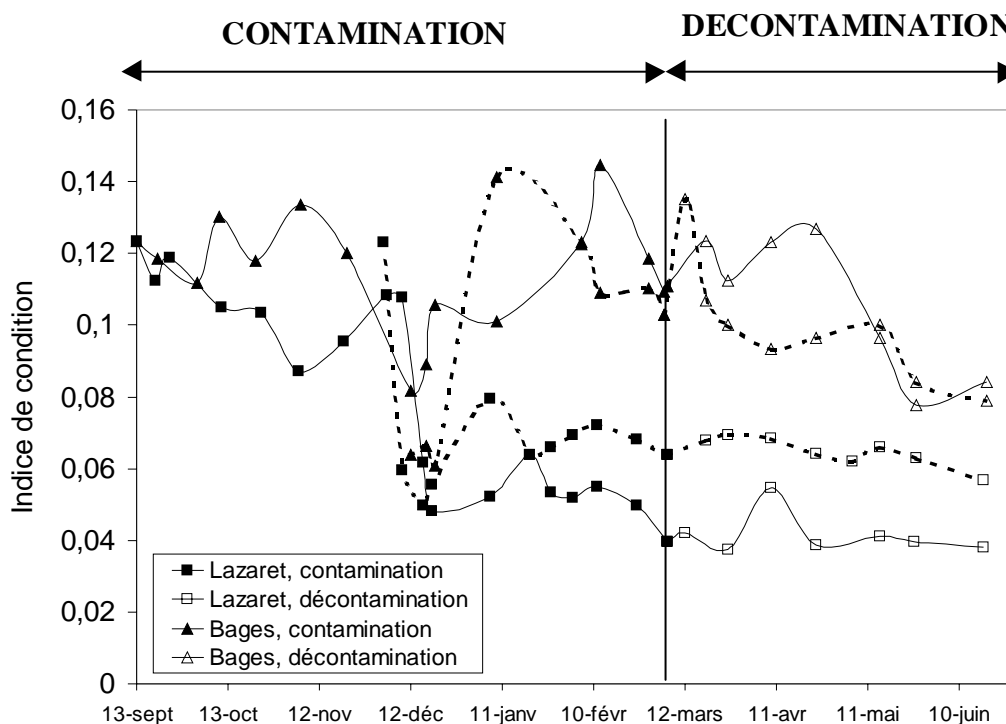


Figure 3.13: Evolution temporelle des indices de conditions (IC) des quatre suivis de contamination/décontamination:

- Lazaret (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Lazaret (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé,
- Bages (6 mois) + Port-Cros (3 mois), trait plein,
- Bages (3 mois) + Port-Cros (3 mois), trait pointillé.

Alors que l'indice de condition est identique au temps initial de chaque transplantation, les différences s'accroissent avec le temps, avec une très claire diminution de cet indice pour les individus du site du Lazaret alors que ceux de Bages gardent une valeur constante, en dehors de la période reproductive. Par la suite, une fois transplantées sur Port-Cros, l'indice de condition diminue lentement tout en restant encore supérieur à celui des individus du Lazaret.

C'est une fois qu'a lieu la ponte que les individus du site du Lazaret voient leur condition physiologique s'affaiblir et ne réussissent pas à trouver des conditions de vie suffisantes pour revenir à un niveau « moyen ».

4.2 Interprétation des variations de concentration et de quantité: essais de généralisation des observations

L'approche scientifique de la contamination des systèmes naturels se heurte à l'extrême complexité des mécanismes mis en jeu, due à la diversité des modalités et caractéristiques de la contamination et des facteurs écologiques, abiotiques et biotiques, à leurs interactions et à leurs variations quasi-permanentes, dans l'espace et dans le temps (Catsiki et Arnoux, 1987; Rainbow *et al.*, 1990; Langston et Spence, 1995; Wright, 1995; Lee et Luoma, 1998; Angelidis et Catsiki, 2002; Boisson *et al.*, 2003). De plus, des interactions entre ces différents facteurs abiotiques et biotiques peuvent exercer des effets synergiques ou antagonistes sur les voies de contamination.

4.2.1 Variations spatiales: importance de la contamination du milieu

Tout d'abord, il est clair que le processus de bioaccumulation dépend de l'importance de la contamination du milieu. L'accumulation des éléments traces dans les organismes aquatiques résulte de la balance nette des processus de capture et d'excrétion. Trois mécanismes doivent être pris en compte: la capture du métal, l'excrétion et le stockage par l'organisme.

Passant d'un milieu peu contaminé à un milieu très contaminé (situation 1, Figure 3.14), la première étape, visualisée sur les courbes d'évolution cinétiques, est l'entrée de contaminants, de façon rapide et importante. Ainsi, plus le milieu sera contaminé, plus ce processus sera important. La concentration en métaux dans la chair augmente de façon linéaire dans un premier temps où l'entrée est très importante. L'organisme indicateur absorbe les métaux à une vitesse plus grande que celle avec laquelle il les excrète. Parallèlement à cette augmentation, l'organisme se retrouve, peu à peu, en « pseudo-équilibre chimique » avec son milieu. Une fois atteint cet état, le flux d'entrée rediminue pour égaler le flux de sortie. La balance nette du procédé de bioaccumulation devient alors nulle, la concentration dans la chair atteignant une sorte d'équilibre dynamique.

Les courbes aux allures asymptotiques sont observées pour le Hg et le Pb sur le Lazaret, et pour le Cd sur Bages, montrant clairement les contaminations propres à ces deux milieux. Les courbes évolutives gardent le même type d'allure quelque soit le contaminant. Le processus reste globalement le même quelque soit la nature de la contamination.

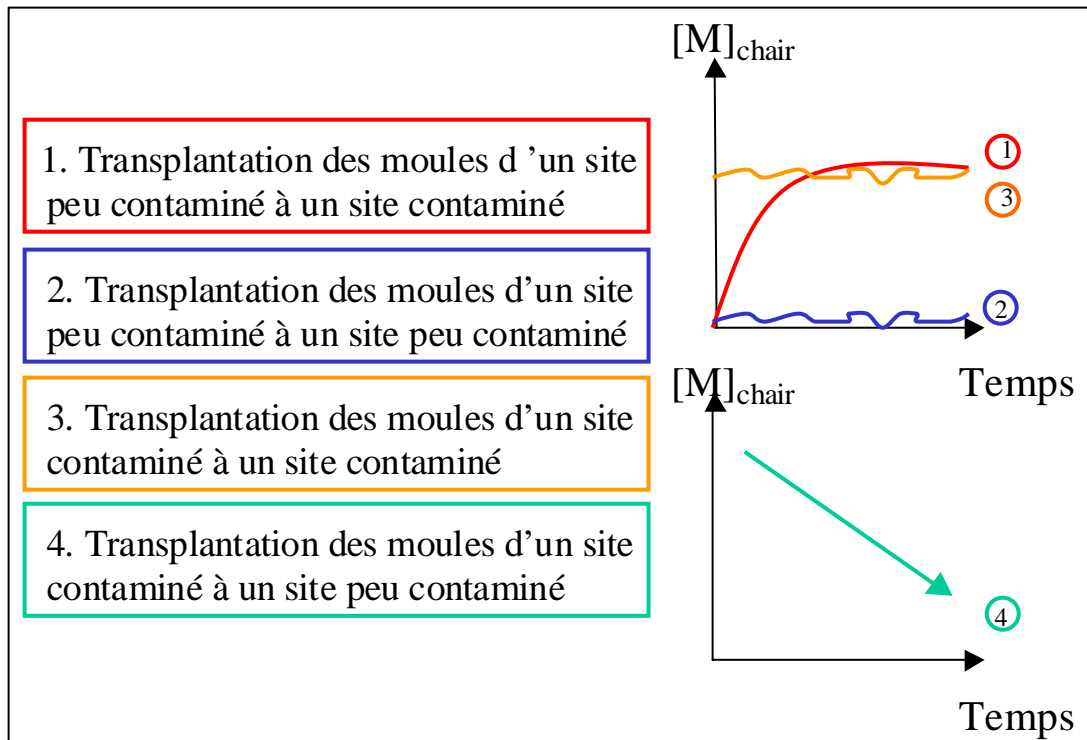


Figure 3.14: Récapitulatif de l'effet des différentes transplantations possibles sur la concentration en métal [M] dans la chair des moules.

Lorsque l'organisme est transplanté dans un milieu à contamination égale (situation 2 et 3, Figure 3.14), il se trouve déjà en état de « pseudo-équilibre chimique » pour lequel les entrées sont plus ou moins compensées par les sorties. Ceci s'observe pour le Cd sur le Lazaret et pour le Hg et le Pb sur Bages. Les courbes sont stables, sans allure asymptotique.

Enfin, passant d'un milieu très contaminé à un milieu peu contaminé (situation 4, Figure 3.14), l'organisme se retrouve en « surcharge métallique ». Le flux de contaminants va de l'organisme vers le milieu, les entrées étant inférieures aux sorties. Ceci s'observe bien sur Port-Cros, pour le Hg et le Pb des organismes issus du Lazaret et pour le Cd des organismes issus de Bages.

Cependant, en dehors de ces variations spatiales dues à l'importance de la contamination du milieu, les cinétiques de contamination et de décontamination subissent des variations saisonnières qui peuvent être causées par la combinaison de plusieurs facteurs incluant la température, la disponibilité en nourriture, la croissance, la reproduction et les variations environnementales (Cossa, 1980; Langston et Spence, 1995).

4.2.2 Variations temporelles: saisonnières: cycle de vie de l'organisme indicateur

Les changements de poids, dus au cycle reproductif de l'organisme bioindicateur, dominent les saisonnalités et comptent pour la plus grande part, de la variabilité temporelle de la bioaccumulation (Zarogian et Cheer, 1976; Boyden, 1977; Cossa *et al.*, 1980; Amiard *et al.*, 1986; Phillips et

Rainbow, 1994; Wang et Fisher, 1997; Mourgaud *et al.*, 2002). Cependant, comme les cinétiques le montrent, ces variations n'interviennent qu'à certaines périodes et conditions.

Ainsi, sur les suivis du Hg et du Pb au Lazaret, ou encore du Cd à Bages, la cinétique d'accumulation semble faiblement perturbée par les variations de poids des moules. Le milieu est fortement contaminé et la recherche d'équilibre se fait dans un premier temps sur un plan chimique. Tout de même, une forte augmentation de la concentration est observée mi-décembre, en parallèle à une forte perte de poids assimilée à une étape reproductive (Figure 3.15). Une corrélation est observée de façon très nette entre la perte de poids et l'augmentation de la concentration en Hg ($R^2=0,44$), en Pb ($R^2=0,53$), en Cd ($R^2=0,89$) et en Cu ($R^2=0,6$) (Pour le Zn, $R^2=0,14$). Le largage de matériel reproductif ne semble pas s'accompagner d'une sortie de contaminants. Ainsi, les contaminants se trouvent concentrés dans la chair de l'organisme, en recherche de pseudo-équilibre. Il y a là, typiquement, une perturbation du processus de bioaccumulation provoquée par le cycle biologique de l'organisme bioindicateur.

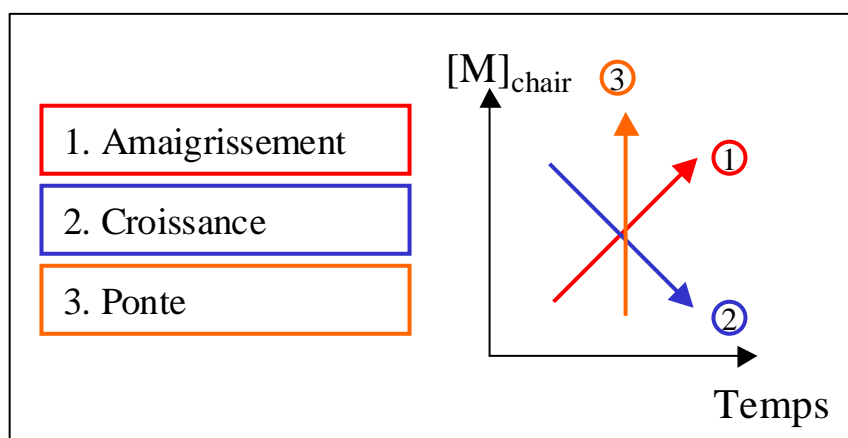


Figure 3.15: Récapitulatif de l'effet des différentes variations du poids de l'organisme sur la concentration en métal dans la chair.

Sur les suivis du Hg et du Pb à Bages, ou du Cd au Lazaret, donc en milieux peu contaminés, l'organisme est déjà en pseudo-équilibre chimique ; les entrées étant globalement compensées par les sorties. Dans ces cas là, les variations physiologiques de l'organisme interviennent directement sur la concentration en contaminants dans la chair. Une corrélation inverse s'observe de façon générale entre la concentration en contaminants et le poids de chair, par un effet dilution/concentration.

4.2.3 Variations spatio-temporelles: modifications environnementales

Au-delà des variations physiologiques de l'organisme provoquées par les conditions environnementales et nutritives du milieu, celui-ci subit les variations chimiques du milieu, en particulier les variations de concentrations en contaminants biodisponibles sous forme dissoute et particulaire. Celles-ci se font dans le temps et ont un impact plus ou moins important selon les périodes et conditions du milieu.

Théoriquement, plus la concentration du milieu est importante, plus le flux d'entrée augmente, le flux de sortie restant quasi-constant, provoquant ainsi une augmentation de la concentration en métaux dans la chair. Peu à peu, l'organisme se retrouve en équilibre, les entrées diminuant pour s'égaliser aux sorties. Par là-même, lorsque la contamination du milieu diminue, le flux d'entrée est aussi affaibli, entraînant une diminution de la concentration de l'organisme (Figure 3.16).

En observant les variations de concentrations en métaux sous forme dissoute et particulaire, une diminution de la concentration en Pb est nettement observée sur le site du Lazaret à partir de décembre 2002. En parallèle, la diminution de la concentration en Pb dans la chair des moules ne s'observe qu'à partir de février. De décembre 2002 à février 2003, cette concentration augmente. Il semble que la baisse de contamination du milieu ne se fasse pas sentir de suite. Il y a un décalage dans la réponse de l'animal aux variations du milieu. La recherche de l'équilibre avec le milieu n'est pas aboutie en février, ce qui semble atténuer l'effet des variations temporelles de contaminants du milieu.

De la même façon, la concentration en Cd diminue puis augmente fortement juste avant la transplantation de Bages à Port-Cros, début mars 2003. Cette fois, une augmentation de la concentration dans la chair est observée en parallèle sur le suivi de 6 et de 3 mois. Il semble que l'organisme a déjà atteint l'état de pseudo-équilibre avant cette augmentation dans le milieu, et subit par conséquent rapidement une augmentation du flux d'entrée.

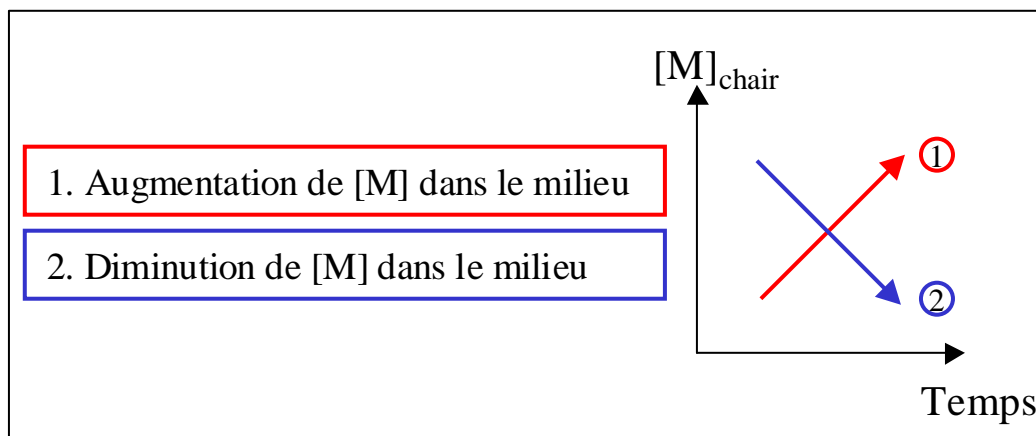


Figure 3.16: Récapitulatif de l'effet des différentes variations de la concentration en métal dans le milieu sur la concentration en métal dans la chair.

Au delà de l'effet de ces trois types de forçages (importance de la contamination du milieu, cycle de vie de l'organisme et modification environnementale), la complexité de l'étude du processus de bioaccumulation résultent de leurs interactions dans l'espace et le temps.

4.2.4 *Interactions des différents forçages, couplage et prédominance temporelle*

Comme le montrent les cinétiques, la bioaccumulation résulte d'une interaction entre les facteurs physiologiques (croissance, perte de poids, accumulation), les facteurs chimiques (transferts des métaux, spéciation, biodisponibilité) et les facteurs environnementaux (température, MES, chlorophylle, COP).

Ces différents facteurs influent et forcent, à plus ou moins court terme, le processus de bioaccumulation qui résulte de ces interactions changeantes dans l'espace et dans le temps. Le comportement systématique de l'organisme transplanté est de trouver un état d'équilibre, pour lequel l'exposition, les facteurs environnementaux et physiologiques affectant la capture et la perte les maintiennent constant pour un temps suffisamment long. Ces conditions d'état d'équilibre reflètent les limites d'un modèle cinétique quand l'accumulation est exactement balancée par les pertes.

De ces trois types de facteurs, trois forçages en résultent: le forçage propre à la contamination chimique du milieu (effet accumulation/décontamination), le forçage physiologique de l'organisme qui peut être compartimenté en deux (un pour la croissance/amaigrissement et un pour la reproduction) et le forçage chimique propre au contaminant et à son évolution temporelle (spéciation, biodisponibilité). Ceux-ci vont intervenir et interagir, de façon plus ou moins importante selon la nature du milieu sur les cinétiques d'accumulation et de décontamination.

Ainsi, en milieu contaminé, l'organisme est, dans un premier temps, soumis principalement au forçage environnemental, entraînant d'importantes entrées du contaminant jusqu'à l'atteinte d'un pseudo-équilibre chimique avec son milieu. Ce forçage est prédominant et faiblement perturbé par les forçages physiologiques et/ou chimiques. Un seul processus peut intervenir, c'est un forçage physiologique reproductif. En effet, c'est la seule étape qui a de l'impact sur le processus de bioaccumulation. De par l'importance de la perte de poids (40 %) à cette étape du cycle de vie, l'effet sur la cinétique est considérable et se couple à celui de l'accumulation, entraînant une hausse de la concentration.

Une fois le premier mois passé, d'autres forçages se font sentir et s'observer sur les cinétiques d'accumulation. Par exemple, les diminutions de poids entraînent alors une augmentation de la concentration, se couplant au processus d'accumulation. Par contre, les augmentations de poids (effet dilution) se voient peu sur la cinétique tant que le pseudo-équilibre n'est pas atteint, à moins que la croissance soit très rapide et importante. Le forçage chimique propre au contaminant et à son évolution temporelle perturbe réellement les cinétiques lorsque l'organisme atteint un état d'équilibre. En fait, les variations de concentrations en contaminants sous forme dissoute et particulaire, étant plutôt faibles, passent inaperçues face à l'importance du flux d'entrée, mais deviennent décelables par la suite, particulièrement lorsque la spéciation et la biodisponibilité changent de façon importante.

En milieu peu contaminé, l'organisme se trouve déjà en équilibre et est donc très faiblement soumis au forçage de contamination du milieu. C'est le forçage physiologique par le cycle de vie de l'organisme bioindicateur qui prime. Toutes les variations de poids ont un effet inverse sur la concentration en contaminants dans la moule.

Les cinétiques de décontamination étant beaucoup plus lentes, il n'y a pas de prédominance de la décontamination dans les premiers temps, mis à part pour le Cu où une très importante perte est notée. Pour ce métal, la décontamination se fait en deux temps, une première décontamination très rapide suivi d'une seconde plus lente. Pour les autres métaux, la décontamination est lente et donc très fortement perturbée par les forçages physiologiques.

Ces éléments d'interprétation sont à prendre avec précaution et ne semblent pas fondés pour tous les métaux. Ainsi, autant pour le Hg, le Cd, le Pb et le Cu, une bonne correspondance est notée (Tableau 3.4 à 3.7). Par contre, cela semble très différent en ce qui concerne le Zn (Tableau 3.8). Tout d'abord, la cinétique de bioaccumulation du Zn est fortement perturbée avec des fluctuations des concentrations dans les tissus mous de forte amplitude: les variations sont très importantes et chaque augmentation/diminution est suivie d'une variation inverse ramenant la concentration à une teneur moyenne. Ce schéma de comportement traduit vraisemblablement la régulation physiologique du zinc chez la moule.

Tableau 3.4: Récapitulatif des différentes étapes observées sur la cinétique du Hg pour les différents suivis, et action des différents forçages.

Suivis de 6+3 mois	Métal	[Hg]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide	1		+++++		Amaigrissement léger: ++	Croissance: --		
	Plateau saturation	2	1						
	Augmentation brutale	3							
	Diminution brutale								
	Plateau saturation	4							
Décontamination	Augmentation	5		-----		Légère croissance: -	Fort amaigrissement ++++		
	Diminution	6							
	Plateau saturation		2						

Suivis de 3+3 mois	Métal	[Hg]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant			
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages		
Contamination	Accumulation rapide	1		+++++		Fin ponte: ++	Croissance: ---	Croissance: ---			
	Plateau saturation									2	1
	Augmentation brutale										
	Diminution brutale										
	Plateau saturation										
Augmentation											
Décontamination	Diminution	3		-----		Amaigrissement léger: +	Amaigrissement léger: +				
	Augmentation										
	Plateau saturation										2

Tableau 3.5: Récapitulatif des différentes étapes observées sur la cinétique du cadmium pour les différents suivis, et action des différents forçages.

Suivis de 6+3 mois	Métal	[Cd]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide		1	+++++	Amaigrissement léger: ++	Croissance: --	Ponte ++	Ponte importante: ++++	Forte diminution Augmentation
	Plateau saturation	1							
	Augmentation brutale	2							
	Diminution brutale	3							
	Plateau saturation	4							
Augmentation	2	5	Amaigrissement léger: ++	Plateau	Croissance: -				
Diminution									
Décontamination	Diminution			-----	Légère croissance: -				
	Augmentation	3	6						
	Plateau saturation								Fort amaigrissement: ++++

Suivis de 3+3 mois	Métal	[Cd]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide			+++++	Fin ponte: ++	Croissance: ---	Croissance: ---	Forte diminution Augmentation	
	Plateau saturation		1						
	Augmentation brutale								
	Diminution brutale								
	Plateau saturation	1							
Augmentation			Plateau	Plateau					
Diminution									
Décontamination	Diminution		2	-----	Amaigrissement léger: +		Amaigrissement léger: +		
	Augmentation	2							
	Plateau saturation		3						

Tableau 3.6: Récapitulatif des différentes étapes observées sur la cinétique du cadmium pour les différents suivis, et action des différents forçages.

Suivis de 6+3 mois	Métal	[Pb]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide	1		+++++		Amaigrissement léger: ++	Croissance: --		
	Plateau saturation	2	1						
	Augmentation brutale	3							
	Diminution brutale								
	Plateau saturation	4							
	Augmentation								
Décontamination	Diminution	5		-----		Légère croissance: -	Fort amaigrissement: ++++	Diminution: ---	
	Augmentation	6							
	Plateau saturation		2						

Suivis de 3+3 mois	Métal	[Pb]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide	1		+++++		Fin ponte: ++	Croissance: ---	Croissance: ---	
	Plateau saturation								
	Augmentation brutale								
	Diminution brutale								
	Plateau saturation								
Décontamination	Augmentation	3		-----		Amaigrissement léger: +	Amaigrissement léger: +	Diminution: ---	
	Diminution	4							
	Plateau saturation		2						

Tableau 3.7: Récapitulatif des différentes étapes observées sur la cinétique du cuivre pour les différents suivis, et action des différents forçages.

Suivis de 6+3 mois	Métal	[Cu]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide	1	1	+++	++++	Amaigrissement léger: ++	Croissance: --	Augmentation	Forte diminution
	Plateau saturation								
	Augmentation brutale	2	2						
	Diminution brutale								
Décontamination	Plateau saturation	3	3	----	----	Amaigrissement léger: ++	Plateau	Augmentation	Augmentation
	Augmentation								
	Diminution	4	4						
Décontamination	Diminution	5	5	----	----	Légère croissance: -	Fort amaigrissement: +++++	Diminution	Augmentation
	Augmentation								
	Plateau saturation	6	6						

Suivis de 3+3 mois	Métal	[Cu]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant			
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages		
Contamination	Accumulation rapide	1		+++	++++	Fin ponte: ++	Croissance: ---	Augmentation	Forte diminution		
	Plateau saturation										
	Augmentation brutale										
	Diminution brutale										
Décontamination	Plateau saturation		1	---	---	Plateau	Plateau	Diminution	Augmentation		
	Augmentation		2								
	Diminution		2								
Décontamination	Diminution	3	3	---	---	Amaigrissement léger: +	Amaigrissement léger: +				
	Augmentation										
	Plateau saturation	4	4								

Tableau 3.8: Récapitulatif des différentes étapes observées sur la cinétique du zinc pour les différents suivis, et action des différents forçages.

Suivis de 6+3 mois	Métal	[Zn]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation	1		++++	+++	Amaigrissement léger: ++	Croissance: --	Augmentation Diminution partic Diminution tot.	
	Plateau saturation	2	1			Ponte ++	Ponte importante: +++++ Croissance brutale: ----		
	Augmentation brutale	3	2			Amaigrissement léger: ++	Plateau Croissance: -		
	Diminution brutale								
	Plateau saturation	4	3						
	Augmentation	6	5						
Diminution	5	4/6							
Décontamination	Diminution			---	---	Légère croissance: -			
	Augmentation	7	7				Fort amaigrissement: +++++		
	Plateau saturation								

Suivis de 3+3 mois	Métal	[Zn]		Contamination milieu		Physiologie organisme		Chimie du contaminant	
		Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages	Lazaret	Bages
Contamination	Accumulation rapide			++++	+++	Fin ponte: ++ Croissance: --- Plateau	Croissance: --- Plateau	Augmentation Diminution partic Diminution tot.	
	Plateau saturation	1	1						
	Augmentation brutale		2						
	Diminution brutale	2	3						
	Plateau saturation	3	4						
Décontamination	Augmentation			---	---	Amaigrissement léger: +	Amaigrissement léger: +		
	Diminution	4	5						
	Plateau saturation								

4.3 Etat de pseudo-équilibre et facteur de bioconcentration (FBC)

Lors de l'exposition, quand les facteurs environnementaux et physiologiques maintiennent constants pour un temps suffisamment long la capture et la perte de contaminants, les organismes peuvent atteindre un état d'équilibre. Ces conditions d'état d'équilibre reflètent les limites du modèle cinétique quand l'accumulation est exactement balancée par les pertes. L'approche traditionnelle calcule le ratio de la concentration de l'élément dans l'animal sur celle dans l'eau et/ou la nourriture. Cette méthode suppose un équilibre dans la partition du métal au sein des compartiments dissous et particulaire (eau et nourriture). Elle fournit des informations sur l'enrichissement des métaux dans l'organisme en rapport avec l'environnement mais ne permet pas de définir les conditions environnementales et physiologiques (Reinfelder *et al.*, 1998). Sous ces conditions simplifiées, l'état d'équilibre des tissus a été décrit par un facteur de bioconcentration (FBC) pour des expositions aqueuses:

$$FBC = \frac{C_{moule}}{C_{eau}}$$

Avec FBC: Facteur de bioconcentration (mL.g⁻¹),

C_{moule}: Concentration en contaminant dans l'organisme (µg.g⁻¹ p.s),

C_{eau}: Concentration en contaminant dans l'eau environnante (µg.mL⁻¹).

Le FBC représente l'équilibre dynamique entre l'organisme et les sources. Le formalisme du FBC est impraticable quand les concentrations des sources sont inconnues et variables ou encore quand les phases solides, les sédiments et la nourriture contribuent significativement à la capture. Dans ces cas, l'accumulation à l'état d'équilibre est toujours référencée à la source nourriture ou sédimentaire, plus qu'à la source aquatique:

$$FB = \frac{C_{moule}}{C_{nourriture}}$$

Avec FB: Facteur de bioaccumulation (mL.g⁻¹),

C_{moule}: Concentration en contaminant dans l'organisme (µg.g⁻¹),

C_{nourriture}: Concentration en contaminant dans la nourriture ingérée (µg.mL⁻¹).

Dans notre étude, les concentrations en nourriture et en contaminants sous forme particulaire variant de façon importante, les facteurs de bioconcentration ont été calculés seulement avec la source dissoute pour chaque suivi et chaque contaminant (Tableau 3.9). Ainsi, trois FBC sont calculés à différents temps: le premier après 3 mois de contamination (pour les deux types de suivi), le second après 6 mois de contamination, et le troisième après 3 mois de décontamination sur Port-Cros. La valeur de la concentration en métal sous forme dissoute observée a été prise à l'instant t (3 et/ou 6 mois), conjointement à la valeur de la concentration dans la chair mesurée.

Tableau 3.9: Facteurs de bioconcentration (FBC) calculés pour chacun des suivis et pour les 5 métaux étudiés.

Métal	Site contamination	Suivi	Contamination		Décontamination
			FBC 3 mois	FBC 6 mois	FBC 3 mois
Hg	Lazaret	6+3 mois	$3,6.10^5$	$2,12.10^5$	1.10^6
		3+3 mois	$1,85.10^5$		$1,09.10^6$
	Bages	6+3 mois	2.10^5	1.10^5	$3,75.10^5$
		3+3 mois	1.10^5		$3,86.10^5$
Cd	Lazaret	6+3 mois	$7,5.10^4$	$1,4.10^5$	2.10^5
		3+3 mois	$1,14.10^5$		$1,86.10^5$
	Bages	6+3 mois	$5,4.10^4$	$5,12.10^4$	$3,29.10^5$
		3+3 mois	$3,95.10^4$		$2,29.10^5$
Pb	Lazaret	6+3 mois	$5,2.10^4$	3.10^5	$1,27.10^5$
		3+3 mois	$2,65.10^5$		$1,19.10^5$
	Bages	6+3 mois	$6,7.10^4$	$7,27.10^4$	$2,31.10^4$
		3+3 mois	$8,18.10^4$		$3,85.10^4$
Cu	Lazaret	6+3 mois	$1,1.10^4$	$2,56.10^4$	$4,5.10^4$
		3+3 mois	$2,53.10^4$		$4,55.10^4$
	Bages	6+3 mois	$1,2.10^4$	$8,39.10^3$	$3,27.10^4$
		3+3 mois	$7,66.10^3$		$4,18.10^4$
Zn	Lazaret	6+3 mois	$7,24.10^4$	$2,64.10^5$	$2,4.10^6$
		3+3 mois	2.10^5		$2,28.10^6$
	Bages	6+3 mois	$2,6.10^5$	$2,49.10^5$	$1,83.10^6$
		3+3 mois	$2,25.10^5$		$2,10^6$

- Pour le mercure, sur le suivi de 6 mois, pour les deux sites, le $FBC_{6, cont.}$ est inférieur au $FBC_{3, cont.}$. Or, normalement, plus la concentration dans la chair augmente pour se rapprocher d'un plateau de saturation, plus le quotient entre la chair de l'organisme et l'eau augmente, et plus le FBC est important. Ainsi, lors d'une cinétique de contamination, la valeur du FBC aura tendance à augmenter avec le temps. Dans le cas du Hg, il semble que la valeur à 6 mois est plus faible que celle à 3 mois. En observant de plus près les FBC à différents pas de temps, des variations importantes sont observées tout au long de l'étude, nous empêchant d'en déduire l'atteinte de l'équilibre.

Aussi, le suivi de 3 mois a un $FBC_{3, cont.}$ égal au $FBC_{6, cont.}$ du suivi de 6 mois, montrant une accumulation accélérée du suivi de 3 mois pour rattraper le suivi de 6 mois. Tous les $FBC_{cont.}$ du Lazaret sont supérieurs aux $FBC_{cont.}$ de Bages: normalement, les FBC de Bages étant en équilibre devraient avoir des valeurs plus importantes que celles du Lazaret. Dans notre cas, c'est le contraire, montrant que le formalisme nécessaire au calcul du FBC n'est pas respectée, les variations de la concentration en Hg dans l'eau et physiologiques étant importantes et influant la valeur de ce paramètre.

De plus, quelque soient les suivis, le $FBC_{décont, Lazaret}$ est supérieur au $FBC_{décont, Bages}$. Nous sommes alors en conditions de décontamination, la concentration dans la chair diminue, entraînant une diminution du FBC. Les moules de Bages sont alors plus proches de cet équilibre que celles du Lazaret. Il est à

noter que le $FBC_{\text{décont.}}$ a la même valeur quelle que soit la durée de contamination et est inférieur au $FBC_{\text{cont.}}$, montrant la transplantation à un site moins contaminé dans tous les cas.

- Pour le cadmium, sur le suivi de 6 mois de Bages, le $FBC_{6, \text{cont.}}$ est égal au $FBC_{3, \text{cont.}}$. L'atteinte de l'équilibre est rapide et semble atteinte en 3 mois seulement. De plus, il est à noter que le suivi de 3 mois est proche du niveau du suivi de 6 mois, confirmant l'hypothèse d'une accumulation rapide du Cd. Par contre, sur le site du Lazaret, non contaminé en Cd, les FBC varient de façon importante montrant des conditions variables sur ce milieu, non favorable au calcul en condition d'équilibre.

En période de décontamination, les FBC sont au même niveau selon la durée de la contamination, et sont toujours plus élevés sur Bages que sur le Lazaret.

- Pour le plomb, sur le suivi de 6 mois du Lazaret, le $FBC_{6, \text{cont.}}$ est supérieur au $FBC_{3, \text{cont.}}$. L'atteinte de l'équilibre est longue et n'est pas encore atteinte en 3 mois. Au contraire, la valeur du $FBC_{3 \text{ et } 6}$ sur Bages est la même, le site étant peu contaminé et stable.

Sur le suivi de 3 mois, le niveau atteint correspond à celui atteint en six mois de la même façon que pour le Hg ; une accélération de la cinétique est donc observée. Les FBC du Lazaret sont tous supérieurs à ceux de Bages.

Enfin, en décontamination sur Port-Cros, les FBC sont plus importants sur les moules issues du Lazaret que sur celles issues de Bages, ce qui semble normal au vu de leurs origines.

- Pour le cuivre, les FBC sont plus faibles sur Bages que sur le Lazaret où l'équilibre ne semble pas totalement atteint, lors de la contamination. En période de décontamination, les FBC gardent le même ordre de grandeur. La décontamination est très importante et parallèle à la diminution du Cu dans l'eau.

- Pour le zinc, lors de la contamination, les FBC sont très semblables quelque soit le site. L'atteinte de ce niveau est plus lente sur le Lazaret, plus contaminé, avec un intermédiaire moins élevé à 3 mois. Pour la décontamination, les FBC augmentent d'un facteur 10, du à la baisse de concentration dans l'eau, sans décontamination en parallèle.

Cette étude des facteurs de bioconcentration met l'accent sur les précautions à prendre lors de l'approche traditionnelle de concentration. En effet, le formalisme du FBC est impraticable quand les concentrations des sources sont inconnues et variables et les facteurs environnementaux et physiologiques variables. Cependant, elle nous informe sur la vitesse des cinétiques d'accumulation et de décontamination, spécifiques à chaque métal. La valeur du FBC n'est pas constante mais varie selon l'état physiologique de l'organisme étudié.

CHAPITRE 4

Généralités sur les modèles de bioaccumulation

Quels outils ? Quelles utilisations ?

Chapitre 4: Généralités sur les modèles de bioaccumulation : Quels outils ? Quelles utilisations ?

Pendant des années, la description des organismes et des systèmes était la principale méthode appliquée par les biologistes et les naturalistes. Ainsi, après une série d'observations judicieuses, les organismes et leur comportement étaient décrits, résultats d'expériences après un éventuel filtrage statistique. Une autre voie d'approche est la méthode scientifique de critique rationaliste, à savoir la formulation d'hypothèses de telle manière qu'elles peuvent être désapprouvées si elles sont fausses et l'expérience adéquate pour refuser ces hypothèses. Dès que les systèmes marins sont approchés, les échelles d'espace et de temps associées aux processus sont tellement diverses et complexes que la modélisation s'est avérée un outil complémentaire indispensable. Un modèle mathématique est une formulation graphique, symbolique ou numérique d'une série d'hypothèses établies de telle façon qu'elles puissent être traitées par des opérations mathématiques.

Une fois validé, un modèle permet de réaliser des simulations pour établir l'importance relative de ces différents processus. Un modèle mathématique d'un écosystème peut être développé en quantifiant les interactions biogéochimiques en équations mathématiques et en mettant en relation ces équations par des programmes informatiques. Ce sont des outils importants pour formaliser les connaissances et pour valider des hypothèses incorporées dans celles-ci. Ils nous aident à comprendre un processus en testant des théories mécanistiques. Est-ce que notre théorie (traduite en équations mathématiques) est suffisante pour décrire le phénomène observé dans la réalité ? Le compromis entre la complexité et le réalisme du modèle est central pour tout exercice de modélisation. La plupart des modèles complexes peuvent être très réalistes, mais du fait de la considération de paramètres non-connus, il devient impossible de les valider. De tels modèles fournissent une légère compréhension du processus étudié mais ne permettent pas d'augmenter la confiance en une théorie. En effet, ils sont souvent confrontés à un manque de connaissances concernant les processus biologiques clés et leurs mécanismes qui ne peuvent pas être remplacés par des expertises mathématiques (Kuiper, 1984). Le dilemme en modélisation est de décrire le plus grand nombre de processus sans en sacrifier le réalisme et l'applicabilité.

Dans ce chapitre, une étude bibliographique sur les modèles de bioaccumulation est présentée afin de faire une synthèse des différentes approches de modélisation, d'en dégager les structures de base ainsi que les principaux processus considérés et de définir les questions auxquelles ils permettent de répondre. Les modèles cinétiques suivent les substances chimiques dans les organismes, les réseaux trophiques ou les écosystèmes (Veith *et al.*, 1979; Ernst, 1980; Zaranko *et al.*, 1997). Plusieurs modèles thermodynamiques ont été proposés pour évaluer la distribution des composés entre les compartiments de l'environnement: air, eau, sédiment et organisme (Gobas, 1993). Les modèles décrivant la cinétique

du contaminant peuvent être divisés en deux classes: les modèles cinétiques à compartiments, les modèles cinétiques à base physiologique ou énergétique (Landrum *et al.*, 1992).

1 Les modèles cinétiques à compartiments

1.1 Généralités

L'approche dominante de modélisation en écotoxicologie se fait *via* les modèles à compartiments. Mais leurs limitations et leur conditions d'usage ne sont pas toujours bien connues. Ce paragraphe tente d'expliquer la nature basique du modèle à un compartiment et de ses taux constants quelque soit la situation et explore ce qu'il se passe lorsque les hypothèses de régime stationnaire du milieu environnant ne sont pas respectées.

Beaucoup d'études en biologie ou écotoxicologie peuvent être réalisées en utilisant des modèles à compartiments. Au fond, l'analyse commence par l'identification des compartiments, qui peuvent être n'importe quelle entité traitée de façon homogène au regard d'une entité transportée à partir ou vers ce compartiment. Pour être plus explicite, la focalisation se fait sur un problème écotoxicologique où les compartiments peuvent être une part de l'environnement (comme un lac ou un site expérimental), ou un organisme (comme un poisson ou un bivalve) ou une partie spécifique d'un organisme (comme l'estomac ou le soma). L'entité transportée est dans ce cas le contaminant. Le choix du compartiment ne dépend pas seulement du système décrit mais surtout de l'échelle spatiale et/ou temporelle du problème étudié. Par exemple, pour décrire le transfert de contaminants à travers une chaîne trophique, le poisson pourra être décrit comme un compartiment unique. Quand il s'agit des cinétiques de contamination dans un organe spécifique, il est nécessaire d'ajouter plus de compartiments pour décrire le système.

1.2 Concept et formulation du modèle

Les modèles cinétiques compartimentaux décrivent les flux des contaminants entre les compartiments. Un compartiment est un milieu homogène contenant un composé qui transite à travers ses limites avec simplement un taux d'entrée (k_u) et un taux d'élimination (k_e) (Lake *et al.*, 1987; Walker, 1990; Landrum *et al.*, 1992; Péry *et al.*, 2001; Péry *et al.*, 2002).

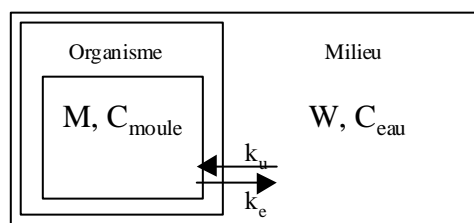


Figure 4.1.: Schéma conceptuel type d'un modèle de bioaccumulation d'un organisme représenté par un seul compartiment.

La moule est donc représentée par un unique compartiment où l'accumulation et les pertes sont liées à la concentration en contaminant présent dans le milieu, indépendamment de l'état physiologique de cet organisme bioindicateur (Figure 4.1). Ainsi, l'équation d'évolution temporelle de la concentration en contaminant est:

$$\frac{dC_{moule}}{dt} = k_u C_{eau} - k_e C_{moule}$$

avec C_{moule} : concentration en contaminant dans l'organisme ($\mu\text{g.g}^{-1}$);
 C_{eau} : concentration en contaminant dans l'eau ($\mu\text{g.mL}^{-1}$);
 k_u : taux d'entrée du contaminant *via* l'eau (h^{-1});
 k_e : taux de sortie du contaminant (h^{-1}).

La concentration en contaminant dans l'organisme (C_{moule}) résulte de la balance nette de la capture de contaminant *via* l'eau ($k_u C_{eau}$) et de l'élimination à partir de l'organisme ($k_e C_{moule}$). L'organisme est ainsi vu comme un compartiment unique homogène. A l'entrée sous forme dissoute peut être ajoutée une entrée du contaminant sous forme particulaire ($k_p C_{nourriture}$) (avec k_p : taux d'entrée du contaminant *via* les particules, et $C_{nourriture}$: concentration en contaminant sur les particules).

$$\frac{dC_{moule}}{dt} = k_u C_{eau} + k_p C_{nourriture} - k_e C_{moule}$$

1.3 Hypothèses d'application

La résolution de cette équation différentielle implique un certain nombre d'hypothèses pour être appliquée:

- Le compartiment est supposé homogène au vu de la concentration en contaminant, dont la répartition au sein de l'organisme est instantanée.
- La capture et l'élimination sont le résultat d'un processus passif; les flux sont proportionnels à la concentration en contaminant du milieu donneur.
- La concentration d'exposition est constante et non influencée par la capture au sein de l'organisme.
- Le compartiment récepteur a un volume constant, donc l'organisme ne grandit pas et ne maigrit pas.
- Les taux sont constants en temps et en concentration.

1.4 Etat d'équilibre

Lorsque l'exposition, les facteurs environnementaux et physiologiques affectant la capture et la perte de contaminants, les maintiennent constants pour un temps suffisamment long, les organismes peuvent atteindre un état d'équilibre. Ces conditions d'état d'équilibre reflètent les limites du modèle cinétique quand l'accumulation est exactement balancée par les pertes. L'approche traditionnelle de concentration (modèle de partition d'équilibre) évalue la concentration en éléments traces dans

l'organisme sur la base de ceux dans l'environnement extérieur, utilisant le ratio de la concentration de l'élément dans l'animal sur celle dans l'eau et/ou la nourriture. Cette méthode suppose un équilibre dans le partitionnement du métal au sein des compartiments variés (eau et nourriture). Elle fournit des informations sur l'enrichissement des métaux dans l'organisme avec le respect de l'environnement ambiant mais ne permet pas de définir les conditions environnementales et physiologiques (Reinfelder *et al.*, 1998). Sous ces conditions simplifiées, l'état d'équilibre des tissus a été décrit par un facteur de bioconcentration pour des expositions aqueuses:

$$FBC = \frac{C_{moule}}{C_{eau}}$$

avec FBC : facteur de bioconcentration (mL.g^{-1});
 C_{moule} : concentration en contaminant dans l'organisme ($\mu\text{g.g}^{-1}$);
 C_{eau} : concentration en contaminant dans l'eau environnante ($\mu\text{g.mL}^{-1}$).

Le FBC représente l'équilibre dynamique entre l'organisme et les sources. Le formalisme du FBC est impraticable quand les concentrations des sources sont inconnues et variables ou encore quand les phases solides, les sédiments et la nourriture contribuent significativement à la capture. Dans ces cas, l'accumulation à l'état d'équilibre est toujours référencée à la source nourriture ou sédimentaire, plus qu'à la source aquatique:

$$FB = \frac{C_{moule}}{C_{nourriture}}$$

avec FB : facteur de bioaccumulation (mL.g^{-1});
 C_{moule} : concentration en contaminant dans l'organisme ($\mu\text{g.g}^{-1}$);
 $C_{nourriture}$: concentration en contaminant dans la nourriture ingérée ($\mu\text{g.mL}^{-1}$).

1.5 Extension du concept: les modèles cinétiques à plusieurs compartiments

L'interprétation de l'accumulation de contaminants dans les organismes biologiques peut être réalisée en utilisant des modèles à plusieurs compartiments (Tessier *et al.*, 1993). En effet, les contaminants, sous forme libre ou complexée, accèdent à différents compartiments internes de l'organisme. Les processus d'accumulation dans les tissus sont extrêmement complexes.

Les contaminants dispersés dans l'environnement pénètrent dans un compartiment récepteur au sein duquel ils vont entrer en contact avec des interphases et membranes de sous-compartiments (organes). La répartition du contaminant dans les différents organes (A, B), de poids respectifs α_1 et α_2 , peut alors être simulée (Ruzic, 1972). Bien évidemment, certains paramètres peuvent être négligés, simplifiant ainsi le modèle à deux compartiments (Figure 4.2).

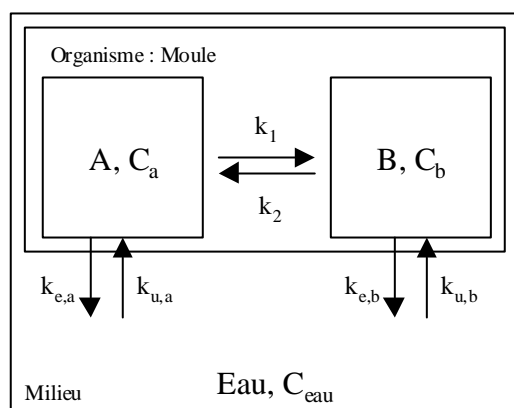


Figure 4.2.: Schéma conceptuel d'un modèle de croissance de la moule à deux compartiments: $k_{u,a}$ et $k_{u,b}$ taux d'entrée du contaminant pour chaque compartiment (A et B), $k_{e,a}$ et $k_{e,b}$ taux de sortie du contaminant pour chaque compartiment, et k_1 et k_2 taux d'échange entre les deux compartiments.

$$\frac{dC_a}{dt} = \frac{k_{u,a}C_{eau}}{\alpha_1} + \frac{k_2C_b}{\alpha_1} - (k_1 + k_{e,a}) \cdot C_a$$

$$\frac{dC_b}{dt} = \frac{k_{u,b}C_{eau}}{\alpha_2} + \frac{k_1C_a}{\alpha_2} - (k_2 + k_{e,b}) \cdot C_b$$

Le degré de complexité peut devenir très important pour suivre, par exemple, la dynamique des contaminants au sein de plusieurs organes d'un individu afin d'en expliquer l'organotropisme. Ainsi, la nature et l'étendue des processus de partition pour chaque contaminant sont variables selon le compartiment et l'organe et sont déterminées par un nombre important de propriétés physico-chimiques correspondantes à chaque sous-unité (Esser, 1986).

Par exemple, la production de gamètes par l'organisme peut former une voie d'élimination supplémentaire pour les contaminants. Les femelles vont perdre une fraction de leur poids à travers la ponte, dépendant de l'effort de reproduction de chaque espèce. En même temps, le poids des femelles diminue pendant la reproduction. En supposant que les œufs ou jeunes ont la même composition corporelle (à savoir quantité lipidique) et la même concentration chimique que leur parents, la balance nette est nulle. Dans ce cas, la reproduction peut alors être comparée à une dilution de croissance: c'est une production de nouvelle biomasse. Par contre, si la progéniture ou gamètes sont plus grasses que leurs parents, cette voie peut alors affecter les cinétiques. Si les contaminants se sont pas transférés, la reproduction affecte alors le poids de la femelle, en concentrant le contaminant restant. Le problème avec ce type de processus est que, pour beaucoup d'espèces, la reproduction n'est pas continue. De plus, ce processus est un procédé dépendant du temps et des conditions nutritives. L'effet de la reproduction sur la concentration corporelle nécessite donc un couplage avec un modèle de croissance et de développement de l'organisme.

2 Les modèles cinétiques à base physiologique

2.1 Généralités

Dans la représentation des processus apparaissent des paramètres. Ceux-ci sont souvent mal connus et leur détermination « in situ » est quasi impossible. C'est dans cette optique que s'est développée, parallèlement aux modèles à compartiments, une autre stratégie à base physiologique. En effet, seules des expériences menées en laboratoire permettent de donner des représentations approchées des lois et une évaluation des paramètres nécessaires, d'où leur utilisation dans les modèles. Cependant, ces lois biologiques sont déterminées pour des temps caractéristiques (jours, mois, saisons) souvent inférieurs à celui du modèle (années) et dans des conditions particulières. La transposition des résultats d'une expérience menée en laboratoire dans des modèles doit donc se faire avec une extrême prudence.

La bioaccumulation est fonction des flux entrants et sortants contenus dans les phases dissoutes et particulaires (Wang *et al.*, 1995 et 2000 ; Roditi & Fisher, 1999 ; Wang & Fisher, 1999). Les paramètres cinétiques d'accumulation (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) ont un rôle prédominant dans le processus de bioaccumulation. C'est sur ceux-ci qu'il faut se pencher afin de définir exactement leur signification tant biologique que chimique.

Les modèles cinétiques à base physiologique ont été développés pour évaluer la bioaccumulation des contaminants. En plus de traiter les transferts, ils tiennent compte de la physiologie de l'individu. Ils nécessitent des connaissances sur les efficacités de capture à partir de l'eau et de la nourriture (efficacité d'absorption et d'assimilation), sur les taux de filtration, d'ingestion, de croissance et d'élimination.

Ces modèles sont très flexibles et applicables à des environnements variés. Ils peuvent être utilisés dans l'interprétation de données de surveillance et pour prédire les niveaux de contamination des individus (Depledge et Rainbow, 1990; Roditi et Fisher, 1999). Ce sont les vitesses de ces mécanismes physiologiques qui déterminent la dynamique de la bioaccumulation dans le cas de la moule (Fisher *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1996; Wang et Fisher, 1997a; Roditi *et al.*, 2000), de la perche (Norstrom *et al.*, 1976) ou dans le cas de réseaux trophiques lacustres ou marins (Thomann et Connoly, 1984; Thomann, 1989; Connoly, 1991; Loizeau et Ménesguen, 1993; Loizeau et Cugier, 2002).

2.2 Concept et formulation du modèle

La bioaccumulation *via* plusieurs cheminements indépendants peut être décrite avec un modèle simple à un compartiment (Landrum *et al.*, 1992; Thomann *et al.*, 1992; Thomann *et al.*, 1995; Wang et Fisher, 1999).

Les bivalves marins sont exposés aux éléments traces par l'intermédiaire de la phase dissoute (filtration) et de la phase particulaire (ingestion):

$$\frac{dC_m}{dt} = [(\alpha_w FR \cdot C_w) + (EA \cdot IR \cdot C_p)] - [(k_e + g)C_m]$$

avec C_m : concentration en contaminant dans l'organisme ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$);
 C_w : concentration en contaminant dans l'eau ($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$);
 C_p : concentration en contaminant dans la nourriture ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$);
 α_w : efficacité d'assimilation *via* l'eau (s.u);
FR : taux de filtration (h^{-1});
EA : efficacité d'assimilation *via* la nourriture;
IR : taux d'ingestion (h^{-1});
 K_e : taux d'élimination (h^{-1});
g : taux de croissance de l'organisme (h^{-1}).

2.3 Extension possible à différents types de nourriture

Par la suite, ce modèle peut prendre en compte différents types (k) de nourriture (Norstrom *et al.*, 1976; Thomann *et al.*, 1995):

$$\frac{dC_m}{dt} = \left[(\alpha_w FR \cdot C_w) + \left(\sum_{j=1}^k EA_j IR_j C_{fj} \right) \right] - [(k_e + g)C_m]$$

Les extensions peuvent avoir lieu sur les paramètres impliqués (EA et IR), chacun pouvant être hautement dépendants des conditions physiologiques et environnementales.

2.3.1 Les paramètres d'entrée: voies dissoute et particulaire

Les deux paramètres d'entrée du contaminant sous forme dissoute et particulaire (respectivement r_{da} et r_{pa}) résultent d'un couplage de paramètres biologiques (taux de filtration, taux d'ingestion) et chimiques (efficacité d'assimilation du contaminant sous forme dissoute, efficacité d'assimilation du contaminant à partir des particules ingérées) (Wang & Fisher, 1997 et 1999). Ils vont ainsi définir les deux voies

$$r_{da} = \alpha_w FR$$

$$r_{pa} = EA \cdot IR$$

d'entrée *via* l'eau et *via* la nourriture.

avec r_{da} : taux d'entrée du contaminant sous forme dissoute ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$);
 r_{pa} : taux d'entrée du contaminant sous forme particulaire ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$);
 α_w : efficacité d'assimilation du contaminant à partir de l'eau filtrée (%);
EA : efficacité d'assimilation du contaminant à partir des particules ingérées (%);
FR : taux de filtration (clearance rate) ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$);
IR : taux d'ingestion ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{jour}^{-1}$).

Ainsi, les processus de nutrition interagissent avec les processus d'assimilation des contaminants (Arai *et al.*, 2002).

2.3.1.1 Taux de filtration

- Dépendance du poids

La filtration est la première réponse physiologique du mollusque face aux variations de son environnement. Celle-ci dépend de la surface des branchies (Vahl, 1973 ; Forster-Smith, 1975 ; Mohlenberg & Riisgard, 1979 ; Tran *et al.*, 2001) qui est elle-même liée à la taille de l'individu (Pessatti *et al.*, 2002). Il existe donc une très grande quantité de travaux concernant la relation entre le taux de filtration et le poids du corps chez les bivalves marins. Cette relation est généralement décrite comme une simple fonction allométrique (Bayne & Newell, 1983 ; Ren & Ross, 2001) avec une puissance variant entre 0,4 et 0,8 (Barillé, 1996 ; Morono *et al.*, 2001).

$$FR = aW^b$$

avec FR : taux de filtration (g.L^{-1}) ;

W : masse somatique (g).

En théorie, Kooijman et Metz (1984) argumentent le fait que la capture pourrait être proportionnelle à l'aire de surface de l'appareil nutritif. Assumant que le poids de structure est proportionnel au volume, et que le volume est proportionnel à la longueur. Le taux de filtration devient donc proportionnel à la longueur (L) (Ross & Nisbet, 1990).

- Dépendance de la matière organique particulaire (MOP)

Certains auteurs ne font varier la filtration qu'en fonction de la taille ou du volume de l'animal (V), indépendamment des conditions trophiques (Ross & Nisbet, 1990 ; van Haren & Kooijman, 1993). D'autres prennent en compte la quantité de matière organique particulaire totale (Smaal & Sholten, 1989 ; Bayne *et al.*, 1993). Le taux de filtration se traduit alors mathématiquement par une équation du type:

$$FR = a \cdot MOP^b V^c$$

- Dépendance de la température

Widdows et Bayne (1978) constatent que la filtration reste constante entre 5 et 20°C. Widdows (1978, 1979) enregistre une augmentation de la filtration entre 0 et 10°C, une nette diminution à 25°C et un arrêt complet à 28°C. Pour des températures extrêmes, un facteur de correction (TC) de la filtration en fonction de la température peut s'avérer nécessaire (ex. Q_{10}):

$$CR = a \cdot MOP^b V^c TC$$

2.3.1.2 Taux d'ingestion

L'ingestion réelle est égale à la consommation si celle-ci est plus petite que le seuil maximal d'ingestion. Si la ration fournie est trop importante, l'ingestion est réduite au seuil d'ingestion maximale et le surplus est évacué sous forme de pseudo-fèces.

$$IR = \text{MIN}(IR_{\text{max}}, \text{CONSO})$$

La consommation est donc égale à la filtration multipliée par la concentration particulaire. Elle s'exprime donc en fonction du taux de filtration, lui-même dépendant ou pas du poids de tissu somatique, du facteur de correction induit par la température et de la concentration en matière particulaire.

$$\text{CONSO} = \text{FR} \cdot \text{MPT}$$

avec CONSO : taux de consommation (g.h^{-1});
FR : taux de filtration (L.h^{-1});
MPT : matière particulaire totale (g.L^{-1}).

Ainsi, Ross et Nisbet (1990) décrivent le taux de filtration en fonction de la concentration en seston total (Se , mg.L^{-1}) et de la concentration nutritive (X , mg.L^{-1}):

$$IR = \text{FR} \cdot \frac{\text{Se}}{(\text{Se}_{1/2} + \text{Se})} \cdot \frac{X}{\text{Se}}$$

Ces deux concentrations varient de façon temporelle, évolution pouvant être reproduite par une fonction trigonométrique temporelle (avec t : temps, a, b et t_x ou t_s paramètres non significatifs).

$$X = a_x - b_x \cos 2\pi(t - t_x)$$

$$\text{Se} = a_s - b_s \cos 2\pi(t - t_s)$$

D'autres expriment le taux de filtration en fonction de la concentration en carbone organique particulaire (Björk & Gilek, 1997) ou encore de la concentration en matière organique particulaire (Grant & Bacher, 1998).

2.3.2 Les efficacités d'assimilation

Deux types d'efficacité d'assimilation du métal sont distinguées: une à partir de la voie dissoute et une à partir de la voie particulaire.

- efficacité d'assimilation *via* la phase dissoute: elle correspond au pourcentage de métal ingéré à partir de l'eau filtrée.

- efficacité d'assimilation *via* la phase particulaire: elle correspond au pourcentage de métal ingéré à partir de la nourriture consommée. La physiologie de la digestion conditionne en grande partie les

efficacités d'assimilation. En effet, l'assimilation des particules nutritives résulte de l'absorption de nutriments à travers l'épithélium stomacal selon les processus digestifs. Elle représente un processus de premier ordre physiologique et peut être comparée selon les différents métaux et espèces à différentes conditions. De nombreuses études ont permis d'estimer quantitativement la biodisponibilité des métaux à partir de l'ingestion (Fisher *et al.*, 1995 ; Reinfelder & Fisher, 1991; Luoma *et al.*, 1992 ; Reinfelder *et al.*, 1997 et 1998) et les efficacités d'assimilation et de séparation des différentes phases digestives (Decho & Luoma, 1991 et 1994). Ces efficacités d'assimilation des métaux correspondent finalement au produit de l'efficacité d'assimilation de la matière organique et de l'efficacité de rétention du métal sur cette matière absorbée.

2.3.3 *Le paramètre de sortie: dissous et particulaire*

L'efficacité d'absorption correspond au pourcentage de matière organique ingérée qui est absorbée. La partie qui n'est pas absorbée est rejetée sous forme de fèces. L'assimilation est égale à l'absorption diminuée de l'excrétion. Ce paramètre r_{ad} correspond donc à un taux global (dissous + particulaire) d'élimination du contaminant.

2.4 Limites d'application et complexité croissante

Un inconvénient du modèle cinétique à base physiologique est qu'il exige une évaluation de nombreux paramètres qui sont hautement dépendants des conditions physiologiques des animaux et des conditions environnementales. Il n'y a pas de valeurs génériques (spécifiques) pour chaque combinaison métal - espèce.

De plus, lorsque l'organisme change de volume, par exemple pendant la croissance, sa surface change aussi. Par conséquent, les taux d'entrée et de sortie évoluent avec la taille de l'organisme. Le fait que le ratio surface/volume détermine le taux constant, implique qu'il devient difficile de comparer les taux constants entre différentes espèces (ou entre juvéniles et adultes de la même espèce), quoique cela peut être partiellement contourné en utilisant des relations allométriques (par l'intermédiaire des taux de filtration et d'ingestion).

Le changement de volume de l'organisme a un autre effet sur la concentration dans l'organisme. Comme la quantité est divisée par le volume, le contaminant est « dilué » quand l'organisme croît et « concentré » quand il maigrit. Ceci peut être inclus dans l'équation différentielle comme un terme affectant la concentration (terme g constant). Cette formulation ne fait alors aucune hypothèse sur la façon dont va croître l'animal. Dans la situation où l'organisme grandit de façon exponentielle, le taux relatif de croissance est un facteur constant qui a les mêmes dimensions et effets que le taux d'élimination. De ce fait, un taux d'élimination total ($g + r_{da}$) est mentionné dans certaines études écotoxicologiques, qui résulte de ces deux termes. Cependant, le fait que ce taux change avec le volume est rarement intégré dans ce type de modèle.

3 Les modèles cinétiques à base énergétique: couplage croissance bioaccumulation: les modèles DEB (Dynamic Energy Budget Model: modèle de budget énergétique dynamique)

3.1 Importance du couplage

Face aux avantages et limites des modèles cinétiques à compartiments et des modèles cinétiques à base physiologique, vient un troisième concept intermédiaire, plus récent et moins répandu, qu'est celui des modèles cinétiques à base énergétique.

La plupart des études concernant les cinétiques de capture et d'élimination suppose implicitement des conditions d'état d'équilibre pour les autres processus physiologiques de l'organisme. Les données expérimentales sont le plus souvent analysées avec un modèle de capture et d'élimination comprenant un seul compartiment. Ces modèles ne donnent pas toujours de résultats convenables, en particulier quand l'organisme voit ses conditions physiologiques varier (taille, cycle reproductif et réserves d'énergie) d'un ordre de grandeur comparable à celui des taux de capture et d'élimination du contaminant (van Haren *et al.*, 1994).

Le modèle de capture et d'élimination, proposé par Kooijman et van Haren (Kooijman et van Haren, 1990), a été conçu pour quantifier les changements de conditions physiologiques (nutrition, lipides) de l'organisme. Il repose sur un modèle de budget énergétique dynamique qui décrit la croissance, la dynamique d'énergie et la reproduction comme fonction de la taille de l'organisme (Kooijman, 1986a; Kooijman, 1986b; Kooijman, 1988; Kooijman, 1993). Ainsi, la capture de contaminant se fait *via* la nourriture et/ou directement à partir de l'environnement alors que l'élimination se fait *via* la reproduction (gamètes) et/ou directement dans l'environnement. Les taux de capture et d'élimination dépendent de la quantité lipidique qui change avec le temps. Ainsi, la charge corporelle de contaminant dans l'organisme peut changer dans le temps même si la concentration dans le milieu reste constante (Kooijman et van Haren, 1990).

3.2 Théorie des modèles DEB

Leur objectif est de formuler un modèle de bioénergie qui aide à connecter les différents niveaux d'organisation: de la molécule aux écosystèmes. Le cœur de la théorie est un modèle énergétique individuel qui évolue au cours du cycle de vie. Ceci implique que le modèle ne doit pas être spécifique à l'espèce et qu'il pèse les différents critères avec respect du réalisme et de la simplicité (Kooijman, 1993). L'organisation métabolique des organismes suit des lois quantitatives simples basées sur des principes chimiques et physiques. Les courbes de croissance des organismes aussi différents que les mollusques ou les oiseaux peuvent fortement se ressembler, alors que les différences dans leur systèmes de régulation hormonale sont connues. Ce type d'observations suggère que les systèmes de régulation sont une part des mécanismes utilisés par les organismes pour contrer des lois générales de bilan de masse et d'énergie. La théorie des modèles DEB a pour but d'identifier la série de lois

quantifiant la capture et l'utilisation de substrats que tous les organismes (micro-organismes, plantes et animaux) semblent avoir en commun (Kooijman, 2001). Elle intègre l'impressionnante biodiversité par la différence de valeurs des paramètres. Pour cela, les individus sont considérés comme des systèmes dynamiques qui suivent des modèles prévisibles durant leur cycle de vie.

Les modèles DEB ont été développés pour évaluer la croissance de l'organisme de façon beaucoup plus précise que les modèles simples de type von Bertalanffy. En plus de prédire l'évolution allométrique de l'organisme entier, ils tiennent compte de la biologie de l'individu en le compartimentant et suivent l'évolution énergétique de différentes composantes tels que le volume structural, les gonades ou les réserves. Ainsi, ils étudient les flux d'énergie entre les différents organes en proposant un bilan énergétique général. Les processus clés sont la nutrition, la digestion, le stockage, la maintenance, la croissance, le développement, la reproduction et la vieillesse.

Ces modèles de budget énergétique dynamique décrivent les taux auxquels un organisme individuel acquiert l'énergie et l'utilise pour des processus physiologiques de maintenance, de croissance et de reproduction. Ils sont basés sur des hypothèses concernant les taux d'acquisition de l'énergie à partir de l'environnement, et des lois qui décrivent comment l'énergie acquise est distribuée entre la maintenance, la croissance et la reproduction. L'hypothèse fondamentale du modèle DEB est qu'une série de variables d'état physiologique (âge, taille, réserves d'énergie) et de variables environnementales (densité nourriture, température) déterminent pleinement l'histoire de vie des individus (Kooijman, 1993).

Les modèles DEB constituent une base pour développer des modèles physiologiques structurés (Metz et Dikmann, 1986; Tuljapurkar et Caswell, 1997) dont le but est de lier la physiologie de l'individu au niveau de la population par exemple. Ils sont aussi utilisés pour l'application en toxicologie (Norstrom *et al.*, 1976; Kooijman et van Haren, 1990; Landrum *et al.*, 1992; van Haren *et al.*, 1994; Kooijman et Bedaux, 1996) et en biotechnologie (Nisbet *et al.*, 2000; Péry *et al.*, 2002). Les modèles DEB sont appropriés à l'étude de la vie depuis que les organismes sont largement reconnus comme entité sur laquelle la sélection naturelle opère.

Une large variété de formulations des modèles DEB a été développée, variant de modèles génériques à des modèles incluant plus de détails biologiques et pouvant être spécifiques à un taxon. De tels détails dépendent de l'objectif de l'étude particulière. Par exemple, un modèle à paramétrisation générale est désirable lors de comparaisons inter-espèces (Cardoso *et al.*, 2001; van der Veer *et al.*, 2001; Velasco et Navarro, 2003). La plupart des modèles DEB trouvés dans la littérature font partie de deux familles: les modèles de production nette (Nisbet *et al.*, 1996; Gurney et Nisbet, 1998; Lika et Nisbet, 2000; Nisbet *et al.*, 2000) et les modèles d'assimilation nette (Kooijman, 1993; van Haren et Kooijman, 1993). Les deux groupes de modèles diffèrent principalement dans leurs hypothèses concernant l'allocation d'énergie à la reproduction (modèle de production nette quand l'acquisition d'énergie est directement minorée de l'énergie nécessaire à la maintenance ; modèle d'assimilation nette quand l'énergie nécessaire à la maintenance est issue de l'énergie stockée) (Lika et Nisbet, 2000).

3.3 Concept et hypothèses

Le concept du modèle cinétique à base énergétique repose sur l'application d'un modèle DEB à un problème toxicologique (Norstrom *et al.*, 1976; Kooijman et van Haren, 1990; Landrum *et al.*, 1992; van Haren *et al.*, 1994; Kooijman et Bedaux, 1996).

L'idée globale est présentée dans la figure 4.3. Les hypothèses sont les suivantes:

- L'organisme est considéré selon deux stades: un stade juvénile non reproductif et un stade adulte reproductif. Le corps est divisé en cinq parties: la fraction aqueuse (sang) et l'estomac qui sont les deux compartiments de transferts énergétiques ; la composante structurale du corps (soma), les réserves de stockage d'énergie et la composante reproductive.
- L'organisme est supposé être décomposé en biomasse structurale (i.e. une certaine combinaison de carbohydrates, de protéines et de lipides) et en biomasse de réserves (i.e. une autre combinaison de carbohydrates, de protéines et de lipides) principalement fonction des réserves d'énergie.
- Il est supposé avoir le contrôle de sa composition chimique, de telle façon que sa biomasse structurale et ses réserves ne changent pas en composition, une propriété connue sous le nom d'homéostasie.
- Le partitionnement du contaminant entre la fraction aqueuse, les carbohydrates, les protéines et les lipides est supposé rapide, comparé à l'échange de contaminant entre la fraction aqueuse et l'environnement. Ainsi, ces composés riches en énergie sont supposés être remplacés par de l'eau quand les conditions nutritives deviennent faibles. Ceci a été démontré pour les moules par Pieters *et al.*, (1979) et pour les escargots par Zonneveld & Kooijman (1989) (Pieters *et al.*, 1979; Zonneveld et Kooijman, 1989). Ainsi, l'animal reste en isomorphie pendant son développement, ce qui signifie que chaque organe occupe une fraction fixe de la structure.
- La capture *via* la nourriture et l'échange avec l'environnement sont censés être des processus linéaires de premier ordre, avec un taux proportionnel à l'aire.

Cette série d'hypothèses nous mène plutôt à des cinétiques simples pour le contaminant. Ces hypothèses doivent être complétées par d'autres concernant la dynamique d'énergie, applicables approximativement à une large variété d'espèces:

- Il y a trois stades de vie: les embryons qui ne se nourrissent pas, les juvéniles qui ne se reproduisent pas et les adultes.
- La capture de nourriture dépend hyperboliquement de la densité nutritive.
- La densité des réserves, *i.e.* le ratio entre la quantité des réserves et le volume corporel suit un processus linéaire de premier ordre avec un temps de relâchement proportionnel à la taille du corps.
- Une fraction fixée de l'énergie utilisée est allouée à la croissance et à la maintenance. Le reste est pour la reproduction et le développement.
- Les coûts de maintenance sont proportionnels au volume corporel.

- La taille de l'embryon est négligeable et la densité des réserves à la couvée (« hatching ») est égale à celle de la mère lors de la production des œufs.

La combinaison des hypothèses d'isomorphie, d'homéostasie et de partitionnement instantané est un caractère robuste permettant le travail de modélisation. Le schéma conceptuel de la bioaccumulation est alors la résultante d'un schéma de croissance auquel est couplé un modèle cinétique de bioaccumulation (Figure 4.3). Une fois dans la fraction aqueuse de l'organisme, les contaminants sont répartis dans les compartiments corporels selon leur affinité chimique.

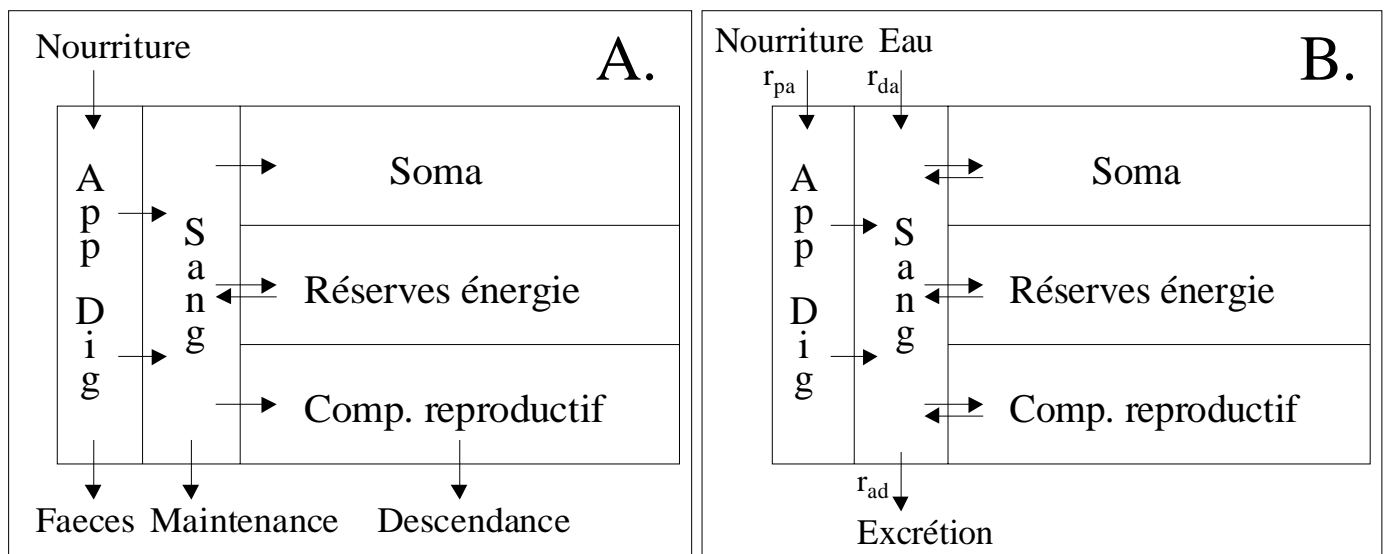


Figure 4.3: Représentation schématique des différents compartiments et flux de l'individu (A.) et du processus de bioaccumulation (B.) (d'après van Haren & Kooijman, 1994). r_{da} et r_{pa} : taux d'entrée du contaminant sous forme dissoute et particulaire, r_{ad} : taux d'élimination du contaminant.

3.4 Un exemple de modèle de bioaccumulation du cadmium: van Haren *et al.*, 1994

Le modèle de bioaccumulation de van Haren *et al.*, 1994, est réalisé de la façon suivante. La capture, aussi bien que l'élimination, sont supposées être proportionnelles à la surface de l'organisme isomorphe. Ainsi, l'évolution temporelle de la concentration en Cd présent dans l'organisme se fera selon l'équation différentielle suivante:

$$\frac{dC_m}{dt} = \frac{r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p}{\alpha_e d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r) \cdot V^{1/3}} - C_m \left(\frac{r_{ad}}{\alpha_e h V^{1/3}} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \right)$$

$$h = \gamma + (P_{ea} - 1)e + P_{ea}r$$

- Avec C_m : concentration en Cd dans l'organisme ($\mu\text{g.g}^{-1}$ p.s.) ;
 C_d : concentration en Cd dans l'eau, sous forme dissoute ($\mu\text{g.cm}^{-3}$);
 C_p : concentration en Cd dans la nourriture ($\mu\text{g.cm}^{-3}$) ;
 r_{da} : taux d'entrée du Cd via l'eau (cm.jour^{-1}) ;
 r_{pa} : taux d'entrée du Cd via la nourriture ($\text{cm.jour}^{-1}.\text{g.cm}^{-3}$) ;
 r_{ad} : taux d'élimination du contaminant (cm.jour^{-1}) ;
 P_{ea} et γ : coefficients de partition du Cd entre les différents compartiments (s.d.) ;
 $fnut$: réponse fonctionnelle de nutrition ;
 d_s : densité spécifique des tissus mous (g.cm^{-3}) ;
 α_e : ratio du volume maximum de réserves sur le volume de structure (s.d.) ;
 e : densité de stockage (réserves d'énergie/réserves maximales) (s.d.) ;
 V : volume de structure (cm^3) ;
 r : rapport du volume des gonades et des gamètes sur le volume de structure (s.d.).

3.5 Discussion

Ces modèles peuvent être classifiés dans les modèles à cinétique linéaire de premier ordre avec des coefficients variables. La variation de ces coefficients dépend des changements de taille, des réserves, du taux de nutrition et de la reproduction. Quand la période d'exposition est suffisamment courte, le modèle représente une extension d'un modèle cinétique de premier ordre avec des coefficients constants.

Le modèle présenté ci dessus est basiquement un modèle simple à un compartiment:

$$\frac{dC_m}{dt} = r_{da}C_d - r_{ad}C_m$$

Où r_{da} et r_{ad} sont respectivement des variables de capture et d'élimination, C_m est la concentration interne en contaminant et C_d la concentration environnementale en contaminant.

Le facteur de bioconcentration est alors:

$$BCF = \frac{C_m}{C_d} = \frac{r_{da}}{r_{ad}}$$

L'équation du modèle DEB, présentée ci-dessus, diffère du modèle simple par la considération de différentes voies de capture changeant avec le contenu lipidique et donc avec la taille de l'organisme. Ces différences en déduisent que les coefficients du modèle à un compartiment ne restent pas fixes mais variables avec le temps. Le FBC n'est pas une valeur constante mais varie avec les modifications des conditions physiologiques. C'est là la richesse de ce type de modèle couplant la bioénergie de l'organisme indicateur à la cinétique du contaminant, celle-ci étant fortement influencée par les conditions physiologiques de l'organisme.

Ces modèles ne sont pas contraints aux hypothèses d'équilibre thermodynamique (équilibre/partitionnement) et sont donc plus capables de prédire l'accumulation des contaminants en considérant plusieurs voies et des expositions variantes (Landrum *et al.*, 1992). Certains facteurs environnementaux (température, nourriture) exercent leurs influences directement sur la physiologie alors que d'autres modifient la chimie du contaminant, qui en retour modifie les cinétiques. La capture et l'élimination varient avec la taille de l'organisme (Landrum, 1988; Tarr *et al.*, 1990; Landrum et Stubblefield, 1991; Fisher *et al.*, 1992).

Ce type de modèle peut aussi permettre d'évaluer l'effet des contaminants sur la croissance, la reproduction, la respiration ou la nutrition, par l'action d'une fonction dépendante de la concentration en contaminants dans les tissus (Kooijman, 1991a). En effet, il peut être couplé à des modèles de transport, de spéciation chimique, de dynamique de population et de bioaccumulation de réseaux trophiques et ainsi avoir des perspectives plus larges en écotoxicologie (Kooijman *et al.*, 1987).

4 Les modèles cinétiques de réseaux trophiques

L'objectif des modèles de bioaccumulation à l'échelle de réseaux trophiques est d'estimer les concentrations en contaminants dans des organismes variés de la chaîne trophique à partir des concentrations chimiques dans l'eau, la nourriture et/ou les sédiments. Ainsi, une combinaison entre un modèle cinétique de contaminant et un modèle de dynamique trophique est nécessaire (Gobas, 1993). En effet, elle joue un rôle important dans le transfert des contaminants à travers les chaînes trophiques et dans l'accumulation des contaminants dans les organismes.

De la même façon que pour les modèles individuels de bioaccumulation, les modèles de réseaux trophiques pourront être divisés en deux grands ensembles:

- les modèles cinétiques permettant de suivre les substances chimiques dans les réseaux trophiques ou les écosystèmes (Veith *et al.*, 1979; Ernst, 1980; Walker, 1987; Walker, 1990; Zaranko *et al.*, 1997);

- les modèles cinétiques à base énergétique ou à base physiologique développés pour évaluer la bioaccumulation des contaminants à travers les réseaux trophiques lacustres ou marins (Thomann et Connoly, 1984; Walker, 1987; Thomann, 1989; Connoly, 1991; Thomann *et al.*, 1992; Loizeau et Ménesguen, 1993; Tuljapurkar et Caswell, 1997; Nisbet *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2000; Loizeau et Cugier, 2002).

La seule différence avec les modèles individuels est le nombre de niveaux trophiques. Ainsi pour chaque niveau trophique supplémentaire, une équation différentielle est créée, celle-ci dépendant des niveaux trophiques inférieurs et supérieurs.

Limites de la modélisation: Idéalement, un modèle devrait être un modèle quadri-dimensionnel (3 variables spatiales et le temps) et devrait comporter une infinité de variables d'état. Ce modèle cependant ne serait rien d'autre que la nature elle-même. Cependant, n'oublions pas que le principe même de la modélisation est la sélection d'un ensemble limité de variables d'état. Elles doivent être en nombre suffisamment grand pour décrire le comportement du système de façon adéquate et en nombre suffisamment réduit pour que les équations d'évolution soient accessibles à l'analyse avec les impératifs de la calibration, du calcul et de l'interprétation. Les cas où les modèles à un compartiment sont suffisants et où les modèles à 4 dimensions sont nécessaires ne sont pas fréquents.

5 Stratégie de modélisation choisie au vu des objectifs de l'étude

L'étude bibliographique réalisée sur les modèles de bioaccumulation permet de synthétiser les différentes approches de modélisation, de dégager les structures de base ainsi que les principaux processus considérés et de définir les questions auxquelles ils permettent de répondre.

L'objet de cette étude est la modélisation de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule *Mytilus galloprovincialis* afin de pouvoir l'utiliser dans différentes zones où les paramètres du milieu sont connus. Pour cela, l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes écotoxicologiques et l'interprétation de la bioaccumulation et des transferts à travers les chaînes trophiques.

Les objectifs de la thèse sont de:

- comprendre la signification de la concentration mesurée à l'instant t , par l'étude des cinétiques d'accumulation et de décontamination, et le suivi de la physiologie de l'organisme et des caractéristiques environnementales du milieu ;
- comprendre et prédéfinir les principales voies de contamination des moules, à partir de l'eau et/ou de la nourriture, et les voies de décontamination ;
- comprendre et quantifier l'impact de l'état physiologique et des différentes étapes du cycle biologique de l'organisme bioindicateur sur le processus de bioaccumulation: nutrition, croissance, amaigrissement, reproduction ;

- comprendre et quantifier l'effet des variations environnementales tant chimiques (nature et importance de la contamination du milieu, variation du partitionnement dissous/particulaire, impact de la spéciation et de la biodisponibilité) que biologiques et environnementales (température, conditions trophiques), qui interviennent dans le processus de contamination ;
- relier, par une méthode explicative, les concentrations dans l'organisme vivant à celles du milieu environnant ;
- comprendre et évaluer la contamination chimique effective des sites quelles que soient les conditions trophiques rencontrées dans le golfe du Lion, en s'affranchissant des différences physiologiques dues au trophisme ;
- comparer les différentes stratégies de bioaccumulation des cinq métaux étudiés: métaux régulés et non régulés.

Compte tenu du propos de l'étude et des observations réalisées, le modèle de bioaccumulation suivra le concept d'un modèle cinétique à base énergétique. En effet, le couplage accumulation-croissance permet de répondre aux objectifs de l'étude de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule, en y intégrant l'effet de la croissance et de l'état physiologique de l'organisme bioindicateur ainsi que l'effet des variables environnementales; la croissance représentant la connexion entre l'écophysiologie et la bioaccumulation. Les différentes voies de capture changent avec le contenu lipidique et donc avec la taille de l'organisme. Ces différences en déduisent que les entrées du modèle ne restent pas fixes comme ceux du modèle cinétique à compartiment mais variables avec le temps. Le FBC n'est pas une valeur constante mais varie avec les modifications des conditions physiologiques. C'est là la richesse de ce type de modèle couplant la bioénergie de l'organisme indicateur à la cinétique du contaminant, celle-ci étant fortement influencée par les conditions physiologiques de l'organisme.

En plus de traiter de l'accumulation des métaux traces à partir de la voie dissoute et de la voie particulaire, il tient compte de la biologie de l'individu par la simulation du budget énergétique dynamique (croissance, ponte, alimentation, respiration) et permet de mieux comprendre et quantifier l'effet de ces différentes interactions Environnement - Hôte - Contaminant. Le concept du modèle cinétique à base énergétique repose sur l'application d'un modèle DEB à un problème toxicologique et correspond complètement au propos de l'étude.

Ainsi, pour fonctionner, le modèle de bioaccumulation requiert la formulation d'un modèle de croissance robuste et générique sur l'exemple des modèles DEB (Chapitre 5), applicable à des environnements variés. Une fois celui-ci établi et appliqué aux observations, les cinétiques de contamination et de décontamination permettront d'adapter et d'ajuster le modèle cinétique à base énergétique à l'étude expérimentale réalisée (Chapitre 6).

CHAPITRE 5

**Modélisation de la croissance de la moule,
Mytilus galloprovincialis, en milieu méditerranéen**

Chapitre 5: Modélisation de la croissance de la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen

1 Choix du modèle de croissance: niveaux de complexité

1.1 Les modèles de croissance

Les moules sont cultivées à l'échelle mondiale et ont un intérêt économique grandissant. Cependant, les contraintes, quant à l'exploitation des ressources de moules sauvages, nécessitent l'utilisation d'outils pour améliorer la gestion de la culture de moule, en augmentant la production. L'approche actuelle de modélisation se fait dans l'optique d'une utilisation comme outil de gestion. Deux types de modèle de croissance existent: les modèles simples empiriques dont le but unique est de décrire et prédire l'évolution temporelle du poids en considérant l'organisme comme un compartiment unique, du type von Bertalanffy ; et les modèles plus complexes mécanistiques, tels que les modèles DEB (Dynamic Energy Budget model: modèles de budget énergétique dynamique) établissant, de façon précise, la dynamique du budget énergétique de la moule déterminant l'état vital de l'organisme tels que la croissance, le développement et la reproduction. Les modèles DEB ont le plus grand potentiel dans ce domaine. En effet, le terme dynamique fait référence au contraste avec les modèles statiques utilisés fréquemment, où les caractéristiques de l'individu ne changent pas explicitement dans le temps.

1.2 Hypothèses générales des modèles DEB

Ce type de modèle de croissance décrit, selon la théorie des modèles DEB, les flux d'énergie à travers un animal durant sa durée de vie, à des densités nutritives et des températures différentes. Leur objectif est de formuler un modèle en bioénergie qui aide à connecter les différents niveaux d'organisation: de la molécule aux écosystèmes. Le cœur de la théorie est un modèle énergétique individuel, qui évolue au cours du cycle de vie. Ces objectifs impliquent que le modèle ne doit pas être spécifique à l'espèce et qu'il pèse les différents critères avec respect du réalisme et de la simplicité (Kooijman, 1993; van Haren et Kooijman, 1993).

Les modèles bioénergétiques ont été développés pour évaluer la croissance de l'organisme de façon beaucoup plus précise que les modèles simples de type von Bertalanffy. En plus de prédire l'évolution allométrique de l'organisme entier, ils tiennent compte de la biologie de l'individu en le compartimentant et suivent l'évolution énergétique de différentes composantes. Les processus clés sont la nutrition, la digestion, le stockage, la maintenance, la croissance, le développement, la reproduction et la vieillesse. Le point central de cette théorie des modèles DEB est le rôle fondamental des ratios surface / volume et des réserves. A partir de ce point, les relations entre processus

physiologiques et écologiques sont dérivés d'une voie systématique (Kooijman, 2000; Kooijman, 2001). Trois compartiments principaux sont distingués: la composante structurale du corps, les réserves de stockage d'énergie et la composante reproductive. L'homéostasie pour chaque compartiment est assumée, c'est à dire la capacité de garder la composition chimique constante malgré le changement de composition dans l'environnement (Figure 5.1).

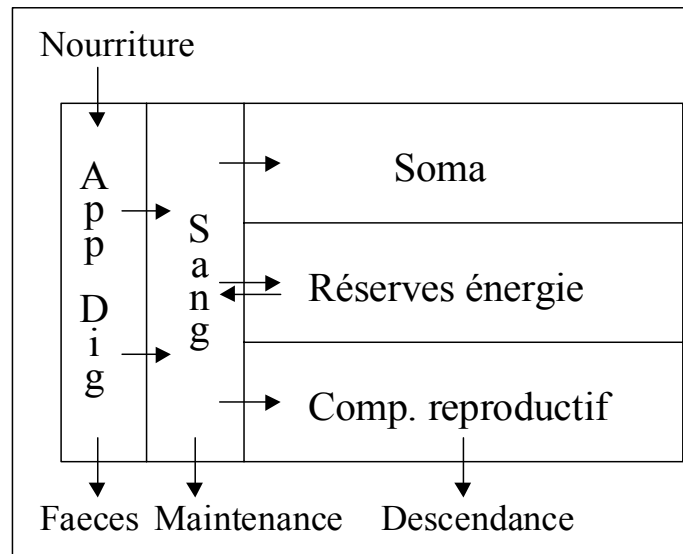


Figure 5.1: Représentation schématique des différents compartiments corporels de l'individu, d'après (van Haren *et al.*, 1994).

Le bilan énergétique de l'organisme représente l'intégration de tous les processus en liaison avec les gains et les pertes d'énergie, ce qui permet la détermination de la quantité d'énergie disponible pour sa croissance et reproduction, (Bayne et Newell, 1983). Ce renseignement physiologique, en plus d'être un indicateur du taux de croissance (Bayne *et al.*, 1979; Riisgard et Randlov, 1981) est aussi considéré comme un bon indicateur de la condition physiologique de l'organisme (Widdows, 1985), du fait de sa grande sensibilité aux changements environnementaux et de son haut degré de précision (Grant, 1996).

1.3 Modèles de croissance individuelle

1.3.1 Les différents types de modèles DEB existants: comparaison

Il existe de nombreux modèles DEB, spécifiquement désignés pour la croissance de la moule (Tableau 5.1 et 5.2). Chacun d'entre eux la représente comme le bilan entre plusieurs composantes de nutrition, de respiration et de reproduction. A l'intérieur de chaque modèle, ces processus sont décrits avec différents niveaux de complexité physiologique de l'organisme et par l'inclusion de différents facteurs physiques et biologiques. Ces différences entre les modèles sont le résultat d'approches prises durant le développement de celui ci et sont dépendantes des objectifs spécifiques du modèle (Beadman *et al.*, 2002).

Le plus sophistiqué, en terme de complexité physiologique, est celui de Scholten et Smaal (1998). Ce modèle a été développé pour simuler la croissance et la reproduction d'une moule subtidale incorporant toutes les connaissances écophysiologiques disponibles (Scholten et Smaal, 1998). Les points spécifiques de ce modèle sont le détail des processus allant de la filtration à l'ingestion, de l'absorption incorporant un modèle nutritionnel optimal de (Willows, 1992), de la respiration et de l'excrétion. Les flux d'énergie sont représentés par des flux de carbone et d'azote, entre 5 compartiments principaux: le sang, le soma, les réserves, les tissus reproductifs (gamètes + ponte) et le compartiment organique de la coquille. La croissance et la reproduction sont issues de taux et d'efficacités des processus physiologiques qui varient avec les variations saisonnières de température, avec la qualité et la quantité nutritive, et avec les demandes métaboliques. L'incorporation de toutes ces connaissances disponibles sur l'écophysiologie de la moule a résulté à un modèle surparamétré et hautement complexe, avec une forte difficulté pour le calibrer. Cette complexité rend le modèle difficilement identifiable, avec des hypothèses ambiguës et redondantes au sein du modèle, et ceci doit être approché avant un développement sérieux. Cependant, Scholten et Smaal (1998) établissent, en l'état actuel des choses, une insuffisance des connaissances de l'écophysiologie pour rectifier la situation. Néanmoins, ce modèle prédit bien la croissance pour le site pour lequel il a été calibré et modérément bien sur des sites au niveau de seston élevé. Pour des sites intermédiaires où le niveau de seston et l'entrée de nourriture sont faibles, la prédiction de la croissance n'est pas bonne. Ceci peut être le résultat d'une adaptation des moules à leur environnement à faible matière particulaire totale (TPM). Ce problème peut être maîtrisé par une calibration séparée selon les teneurs en TPM de l'environnement, ou par une complexité plus importante avec une fonction variable et adaptée à faible TPM (Beadman *et al.*, 2002).

Tableau 5.1: Modèles de budget énergétique dynamique (DEB) de moules adapté de (Beadman *et al.*, 2002).

Références	Objectifs	Conclusions	Limites
(Kooijman, 1986a)	Concevoir un modèle général de nutrition, de stockage, de croissance et de reproduction des ectothermes, dépendant de la densité nutritive à température constante	Bonne reproduction des données disponibles de nutrition, de respiration, de croissance et de reproduction de <i>Daphnia magna</i> . Application peu satisfaisante sur les données <i>Mytilus</i> (Ross, 1989).	Non prise en compte de l'effet concentration du seston. Incapacité de produire des courbes de croissances sigmoïdales.
(Ross et Nisbet 1990)	Développer des modèles pour représenter la croissance et la reproduction d'une population de moule	Bonne prédiction de la croissance et de la reproduction des populations tests. Variabilité des populations expliquée par les différences de dynamique du seston et de la nourriture	Simplification de la nutrition: efficacité assimilation constante et aucune sélection. Relation hypothétique entre la ponte et le poids.
(Grant <i>et al.</i> , 1993)	Déterminer la capacité de transport le long d'une ferme aquacole de moule	Modèle physico-biologique produit, spécifique au site.	Budget énergie moule trop peu détaillé. Pas de sélection spécifique et de production pseudofécès. Pas de reproduction.

(van Haren et Kooijman, 1993)	Appliquer un modèle DEB (utilisé sur une variété d'espèces), à la moule bleue	Taux de croissance variable sur le terrain, décrit par des changements de la densité nutritive, de la qualité et de la température.	Hypothèses importantes sur la physiologie. Rétention totale des POM, pas de pseudofécès
(Dowd, 1997)	Prédire la croissance de bivalves en culture par une approche de modèle en boîte	Prédiction globale sur les sites tests.	Forte sensibilité aux paramètres physiologiques. Budget énergie moule trop peu détaillé. Effet ponte approximé.
(Campbell et Newell, 1998)	Sélectionner des sites de culture dans le Maine pour leur capacité de transport	Importance de la qualité et quantité de nourriture sur la croissance. Identification des capacité de transport optimum par le modèle.	Pas tous les détails de la physiologie. Ponte pas entièrement incluse (pas calibration validation). Non transférable.
(Grant et Bacher, 1998)	Tester l'utilisation d'un modèle simple statistique par rapport à un modèle mécanistique pour simuler la croissance de la moule	Applicabilité du modèle statistique limité aux environnements turbides. Prédiction satisfaisante du modèle mécanistique	Modèle mécanistique très simplifié au regard de la bioénergie. Non considération de la croissance coquillière. Efficacité absorption non variable.
(Scholten et Smaal, 1998)	Concevoir un modèle écophysio-logique de la moule pour l'utiliser comme un outil de gestion et d'identification des processus clés manquants	Complexité du modèle écophysio-logique développé. Mauvaise prédiction de la croissance sous certaines conditions. Identification des points obscurs.	Modèle trop complexe et difficilement identifiable
(Scholten et Smaal, 1999)	Estimer l'effet des différents nutriments sur la croissance et la reproduction des moules, en utilisant un modèle d'écophysio-logie	Simplification du modèle précédent. Bonne prédiction de la croissance et de la reproduction sous certaines conditions nutritives.	Sous-estimation de l'adaptabilité des moules à des conditions nutritives pauvres
(Kooijman, 2000; Kooijman, 2001)	Décrire les flux d'énergie et leurs variations avec la densité nutritive et la température. Modèle global mécanistique.	Concept de base, applicables à tous les organismes hétérotrophes.	Hypothèses générales de capture, stockage et utilisation d'énergie.
(Cardoso <i>et al.</i> , 2001)	Prédire la croissance de 4 espèces de bivalves par l'approche du modèle de Kooijman (2000). Comparaison inter-spécifiques.	Différences reflétées dans les valeurs des paramètres: fraction allouée à reproduction, taux d'ingestion. Limitation importante par la nourriture, en particulier pour les espèces de grande taille.	Non considération du poids des réserves dans le poids total de l'organisme. Pas d'amaigrissement possible.

Les modèles de Scholten et Smaal (1998) ont, par la suite, été développés afin d'examiner la réponse écophysio-logique des moules à différents régimes nutritifs inorganiques (Scholten et Smaal, 1998; Scholten et Smaal, 1999). Pour cela, des simplifications ont été réalisées. Le nombre de compartiments a été réduit de 5 à 4 avec la suppression du compartiment sanguin. La complexité du mécanisme reproductif a été réduite, en enlevant le mécanisme de réabsorption des gamètes et le lien entre la respiration et la ponte. Le nombre de paramètres d'entrée a été réduit de 39 à 30. Le modèle en résultant prédit adéquatement la croissance sous différents régimes de nutriments inorganiques, bien qu'à certaines fréquences (valeur minimales et maximales des simulations) il y ait de fortes

incertitudes. Le modèle apparaît aussi inadéquat sous conditions nutritives faibles, même si un mécanisme spécifique a été inclus pour adapter le modèle à ces conditions.

Les modèles de Scholten et Smaal (1998, 1999) ont pour intention d'intégrer les connaissances acquises, mais cette approche d'inclure toute l'information écophysologique disponible de la moule a pour conséquence d'en faire un modèle complexe. Les auteurs ont reconnu le problème identifié par Beck (1987) d'un modèle compréhensif qui fait des prédictions correctes avec faible précision, comparé à un modèle simple avec des prédictions incorrectes mais une forte précision (Beck, 1987). Les avantages de modèles plus simples ont été investis par Kooijman (1986), Ross et Nisbet (1990), van Haren et Kooijman (1993) et Grant et Bacher (1998).

Dans le modèle de Kooijman (1986), l'utilisation de la nourriture assimilée se fait *via* un compartiment de stockage qui est supposé être en pseudo-équilibre avec le sang (Kooijman, 1986a). Une conséquence à cette hypothèse est qu'après un temps suffisant de nourriture constante, le stockage est proportionnel à la fonction nutritionnelle et au poids. La maintenance se fait au dépens de la croissance, montrant une compétition naturelle des mêmes cellules somatiques pour l'utilisation de l'énergie. Quand la croissance cesse, la reproduction est partiellement sacrifiée pour répondre à la demande métabolique. La mort de l'organisme se présente quand le taux d'utilisation d'énergie G est insuffisant pour la maintenance. Kooijman dérive sa fonction d'utilisation en supposant que la croissance à nourriture constante peut être décrite par une loi de croissance von Bertalanffy. Le modèle, sous sa forme originelle, a été testé sur des données *Mytilus* (Ross, 1989) et semble peu satisfaisant pour deux raisons: il ne prend pas compte de l'effet concentration du seston et est incapable de produire des courbes de croissance sigmoïdales. Cependant, il est possible de développer une forme modifiée de ce modèle de Kooijman applicable à *Mytilus*, avec une nouvelle fonction d'utilisation et des hypothèses d'assimilation et de maintenance.

Ross et Nisbet (1990) ont développé deux modèles de moules, dont un avec une version légèrement modifié du modèle développé par Kooijman (1986) et l'autre avec une version nouvelle (Kooijman, 1986a; Ross et Nisbet, 1990). Les deux modèles diffèrent dans le partitionnement de l'énergie entre la croissance, la reproduction et la maintenance. Dans le modèle de Kooijman modifié, l'énergie assimilée par les moules part directement dans le compartiment de stockage et est ensuite partagée entre la reproduction et la croissance, la maintenance étant une dépense directe de la croissance (Figure 5.2). Comme alternative au modèle de Kooijman, un nouveau modèle d'allocation d'énergie a été développé dans lequel les hypothèses ont été basées sur des données et des observations qualitatives spécifiques à *Mytilus edulis*. Le nouveau modèle diffère sur le fait que la maintenance est prise directement de l'énergie assimilée avec un surplus d'énergie issu du stockage quand l'énergie assimilée est insuffisante. L'énergie restante, en terme de production, est ensuite divisée entre la croissance, les frais généraux et le stockage. L'allocation de reproduction est issue du stockage mais seulement quand ce dernier a atteint un niveau prédéterminé. Les deux modèles prédisent la croissance à un niveau acceptable sur trois sites test, malgré la simplification de l'écophysologie de la moule au

niveau de l'efficacité d'assimilation constante et de la non sélection des particules nutritives. Aucun des deux modèles n'est capable de prédire la reproduction totale observée sur le site où ils ont été calibrés et ne prédit la date de déclenchement de la ponte observée. Celle-ci est liée au poids de tissus. Elle est acceptée comme un point faible des modèles.

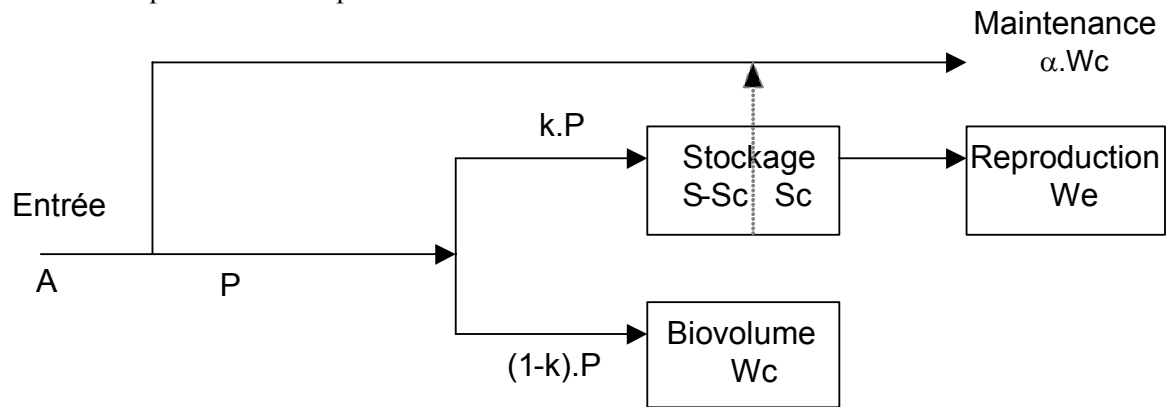


Figure 5.2: Schéma conceptuel du modèle DEB de Ross et Nisbet (Ross et Nisbet, 1990; Lika et Nisbet, 2000). Représentation schématique des flux d'énergie dans les compartiments corporels de l'individu.

Les modèles de Ross et Nisbet (1990) ont pour principale conclusion que la dynamique du seston et de la nourriture sont la clé de la croissance et de la reproduction. Ils ont identifié l'interaction entre la nutrition et la concentration de nourriture (seston) comme un point précis nécessitant davantage de perfectionnement.

Van Haren et Kooijman (1993) combinent un modèle pour représenter la croissance et la reproduction de la moule en modifiant un modèle appliqué à d'autres espèces (Figure 5.3) (van Haren et Kooijman, 1993). La relation entre la concentration seston / nourriture a été simplifiée en supposant la rétention complète de la matière organique particulaire (POM) et aucune perte de matériel par les pseudofécès. Cette hypothèse a le potentiel de surestimer le niveau de matière organique assimilé par la moule et donc sa croissance.

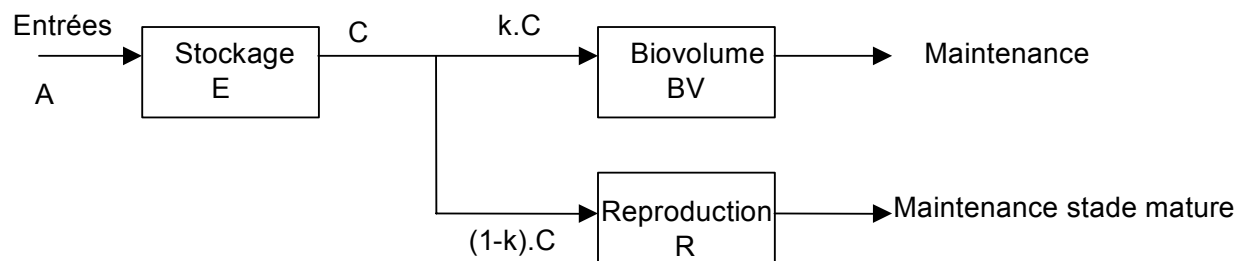


Figure 5.3: Schéma conceptuel du modèle DEB de van Haren et Kooijman (1993). Représentation schématique des flux d'énergie dans les compartiments corporels de l'individu (van Haren et Kooijman, 1993; van Haren *et al.*, 1994).

D'autres modèles démontrant des simplifications dans les fonctions physiologiques sont ceux de Grant et Bacher (1998) qui ont développé deux modèles (Figure 5.4): un modèle statistique et un modèle bioénergétique mécanistique, pour comparer les prédictions en terme de taux de croissance (Grant et Bacher, 1998).

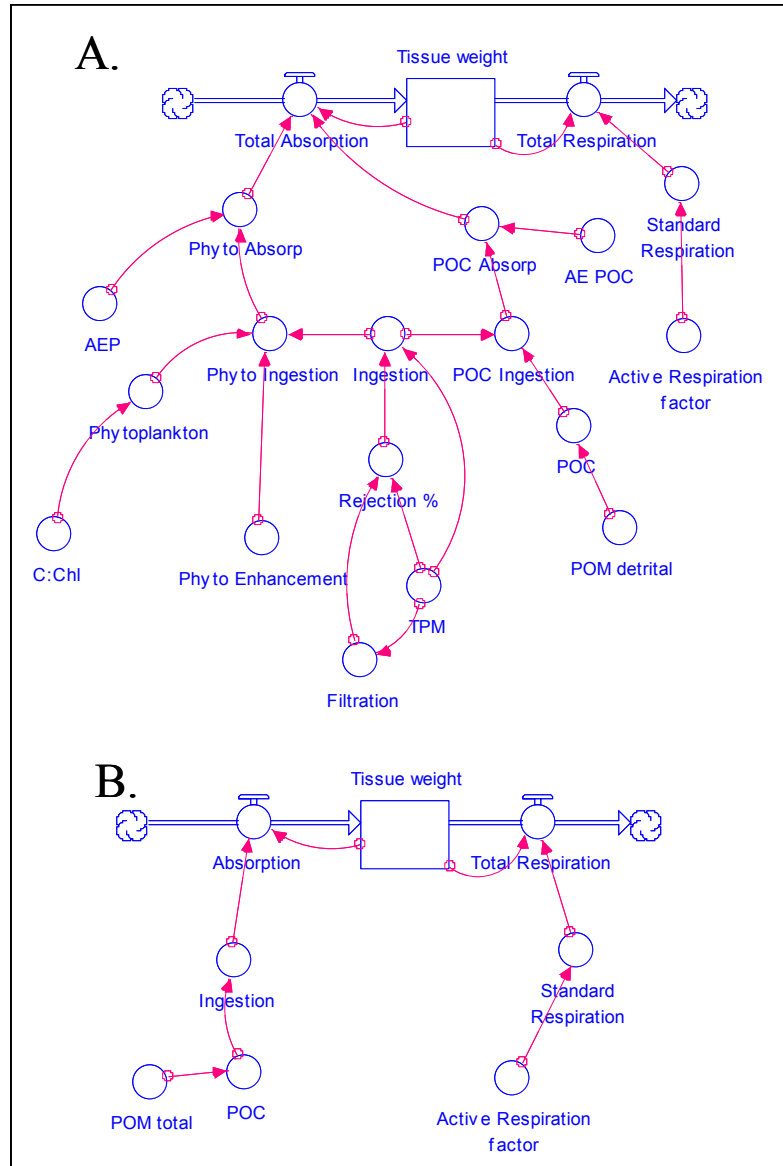


Figure 5.4: Schéma conceptuel des deux modèles développés (Grant et Bacher, 1998): A. Modèle bioénergétique mécanistique utilisé pour prédire la croissance de la moule, incluant deux types d'alimentation (phytoplancton et matière organique particulaire détritique POM convertie en carbone organique particulaire POC) et une description complète des processus de nutrition. B. Modèle bioénergétique statistique, incluant une source de nourriture simple (total POM exprimé en POC) et une voie simplifiée de nutrition impliquant seulement l'ingestion nette et l'absorption.

Dans le modèle statistique, le taux d'ingestion est lié à une composante simple de nourriture (POM) convertie en COP. Le taux d'absorption est ensuite calculé en utilisant une efficacité d'absorption constante. Le modèle statistique est sans succès pour prédire la croissance sur les sites à turbidité élevée et est très sensible à l'efficacité d'absorption. Le modèle mécanistique, plus simple que celui de Scholten et Smaal (1998) est plus complexe et performant que le modèle statistique. Deux composantes nutritives sont utilisées, le phytoplancton et le COP détritique. Les taux de filtration et d'ingestion sont liés à la turbidité et à la disponibilité des types nutritifs. Cependant, le modèle est sensible à l'efficacité d'absorption à deux valeurs fixes pour chacune des deux sources nutritives. Il est spécifiquement développé avec une insistance sur la nutrition, et pour cette raison n'inclue pas la reproduction. La croissance est seulement prédite pour les moules juvéniles, ce qui signifie que l'application du modèle à des moules « commerciables » est limitée du fait de la présence de gonades. Les termes de respiration sont identiques entre les deux modèles pour faciliter la comparaison des comportements de nutrition.

Tableau 5.2: Variables sélectionnées incluses dans les modèles DEB de moule (Beadman *et al.*, 2002).

	Ross et Nisbet 1990	Grant <i>et al.</i> 1993	van Haren et Kooijman 1993	Dowd 1997	Campbell et Newell 1998	Grant et Bacher 1998a	Grant et Bacher 1998b	Scholten et Smaal 1998	Scholten et Smaal 1999	Kooijman 2000 20001	Cardoso <i>et al.</i> 2001
Caract. physiques											
Température		X	X	X	X			X	X	X	X
Profondeur eau					X						
Flux eau		X		X	X						
Particules de l'eau											
TPM	X	X	X	X	X		X	X	X	X	
POM						X		X			
POC			X			X	X	X	X		
PON								X	X		
Phytoplancton	X	X	X	X	X		X	X	X		
Param. Physiol.											
Efficac. sélection			X	X			X	X	X		
Taux ingestion	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X
Efficac. absorption	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Prod. pseudofécés	X		X		X		X	X	X	X	X
Respiration	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Resp. active/ basale				X	X	X	X	X	X		
Partition. Energie											
Soma	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Réserves	X							X	X	X	
Coquille					X			X	X	X	X
Reproduction	X		X					X	X	X	X
Autres											
Prédation				X	X						
Mortalité		X		X	X						
Densité moules		X		X	X						

a modèle statistique, b modèle mécanistique.

TPM: matière particulaire totale, POM: matière organique particulaire, COP: carbone organique particulaire, NOP: azote organique particulaire.

1.3.2 Choix d'un modèle de croissance: schéma conceptuel

Dans la même optique que van Haren et Kooijman (Kooijman, 1993; van Haren et Kooijman, 1993), différentes équipes travaillent sur l'application d'un modèle générique sur différentes espèces (van Haren et Kooijman, 1993; Nisbet *et al.*, 2000; Cardoso *et al.*, 2001; Ren et Ross, 2001; van der Veer *et al.*, 2001; van der Veer *et al.*, 2003). C'est ce modèle de croissance qui a été sélectionné dans cette étude, de par la considération des principaux processus physiologiques, de l'impact de l'environnement mais aussi de ses propriétés de généricité et des possibilités de l'adapter et de le coupler à d'autres problématiques telle que la bioaccumulation.

Le concept de base a été largement décrit par Kooijman (Kooijman, 2000; Kooijman, 2001). Ce modèle de croissance décrit, selon la théorie des modèles DEB (modèles de budget énergétique dynamique), les flux d'énergie à travers un animal durant sa durée de vie, à des densités nutritives et des températures différentes. Trois compartiments sont distingués: la composante structurale du corps, les réserves de stockage d'énergie et la composante reproductive. L'homéostasie pour chaque compartiment est assumée, c'est à dire la capacité de garder la composition chimique constante malgré le changement de composition dans l'environnement. Cependant, la contribution de ces trois fractions change avec le temps. L'organisme peut alors être représenté sous la forme suivante (Figure 5.5).

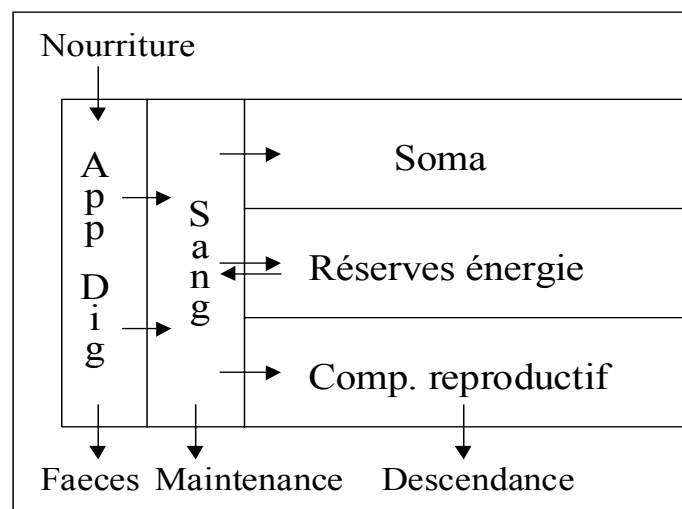


Figure 5.5: Représentation schématique des différents compartiments corporels de l'individu, d'après (van Haren *et al.*, 1994).

La capture de nourriture suit une réponse fonctionnelle de type II selon Holling (1959) ; ce qui signifie que le taux dépend hyperboliquement de la densité de nourriture. L'entrée d'énergie, proportionnelle à la surface de l'organisme, se fait lors de la nutrition et part directement dans le compartiment des réserves, convertie avec une efficacité constante. La variation de l'énergie des réserves dépend donc de l'apport d'énergie *via* la nourriture et de sa sortie *via* la croissance et la reproduction. C'est du compartiment des réserves que se fait ensuite l'allocation d'énergie aux deux autres compartiments pour assurer les processus de croissance, de maintenance et de reproduction. Conceptuellement, les transferts énergétiques peuvent être représentés schématiquement selon la figure 5.6 suivante.

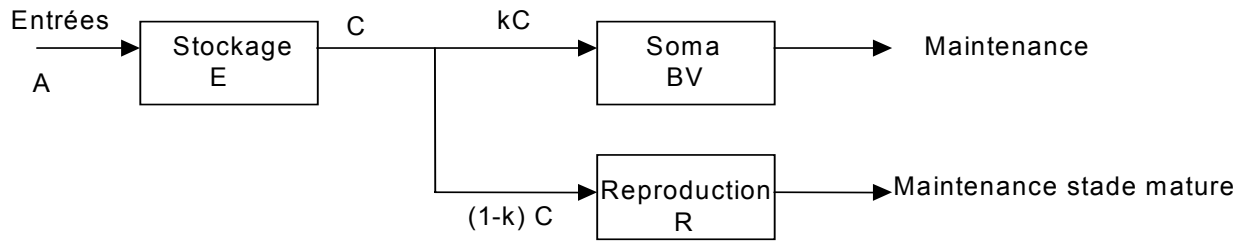


Figure 5.6: Représentation schématique des flux d'énergie dans les compartiments corporels de l'individu, d'après (van Haren *et al.*, 1994).

L'énergie stockée est utilisée à partir de ces réserves et allouée à la croissance, la maintenance et la reproduction. Une fraction fixe de l'énergie (k) est allouée à la maintenance du soma et à la croissance ; le reste ($1-k$) est allouée à la maintenance de la maturation, au développement et à la reproduction. La maintenance a la priorité sur la croissance, celle-ci cessant quand la densité nutritive est trop faible. Les coûts énergétiques pour la maintenance sont proportionnels à la quantité structurale. A densité nutritive constante, les réserves d'énergie sont proportionnelles au compartiment de structure. Par conséquent, la croissance du soma est donnée par la différence pondérale entre l'aire de surface et le volume. Le flux d'énergie, attribué au développement des embryons et des juvéniles, est alloué à la reproduction chez les adultes. Cette énergie est stockée temporairement dans un « compartiment tampon » qui est vidé lors de la reproduction (Figure 5.7).

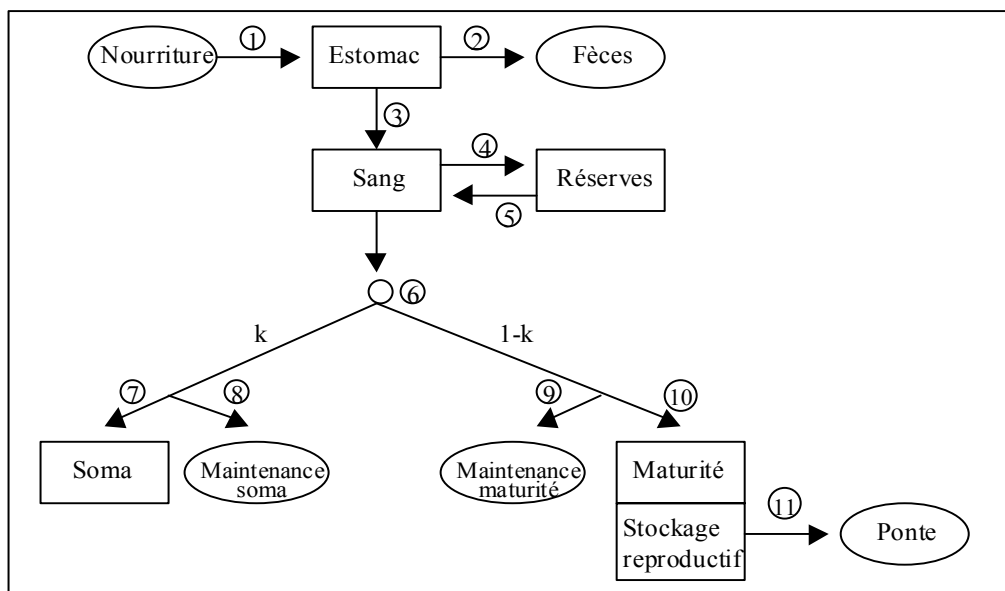


Figure 5.7: Autre type de schéma conceptuel avec répartition énergie (van Haren, 1995; Kooijman, 2000; van der Veer *et al.*, 2001). Taux: 1. Ingestion (capture), 2. défécation, 3. assimilation, 4. mobilisation d'énergie dans les réserves, 6. utilisation, 7. croissance, 8. maintenance, 9. maintenance maturité, 10. maturation, 11. reproduction. Les ovales encadrés indiquent les sources ou puits, les rectangles indiquent les variables d'état.

Ainsi, différents flux d'énergie sont distingués: le flux d'entrée de nourriture (taux assimilation, taux utilisation), le flux de croissance, le flux de maintenance et le flux reproductif.

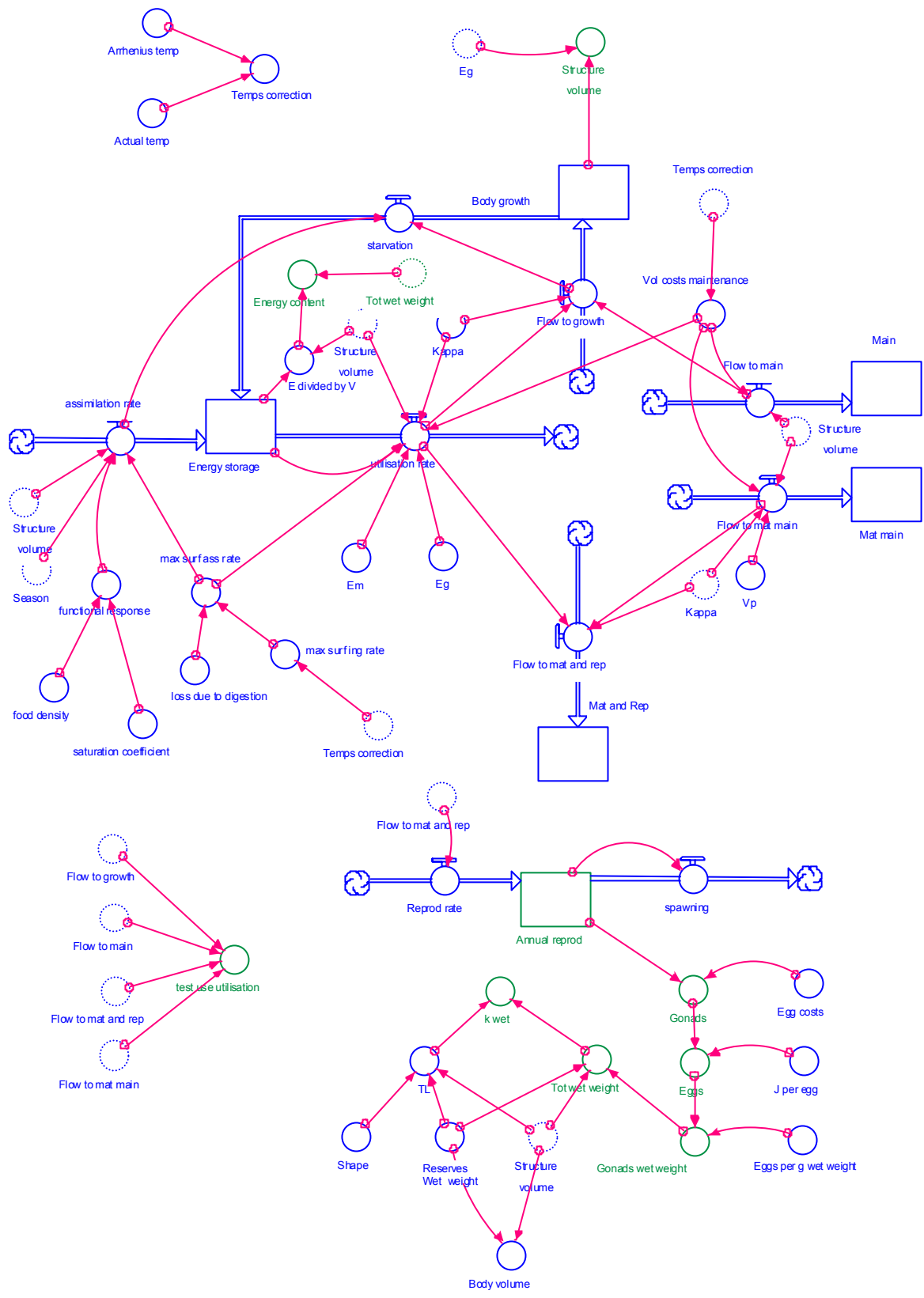
1.4 Simulations du modèle

Basées sur les hypothèses précédentes, cinq équations déterminent la nutrition, la croissance, la survie et le comportement de reproduction (cf. Kooijman, 2000, p 120-123). Ces équations sont codées sous MATLAB. Les différentes variables et paramètres sont listés dans le tableau ci dessous (Tableau 5.3). Les notations et symboles de ce rapport suivent ceux de Kooijman et les principales règles sont appliquées:

- Les variables sont indiquées par des symboles et des sous-symboles apparentés au grade supérieur.
- Les quantités peuvent être exprimées par unité de volume avec des crochets [], par unités de surface avec des parenthèses () et par unité de masses avec des angles < >.
- Les taux pointés indiquent la dimension par unité de temps. En principe, les paramètres sont exprimés en unité internationale. Pour prévenir les confusions, les unités les plus fréquemment utilisés sont données.

Tableau 5.3: Variables et paramètres utilisés dans le modèle DEB, avec unités et signification.

Symboles	Dimensions	Signification
Variables d'état		
t	Temps	Temps
E	Energie	Energie du compartiment de réserves
V	Longueur ³	Volume de structure
R	Energie	Energie du compartiment reproductif
Variables environnementales		
T	Kelvin	Température
X	Poids.Longueur ⁻³	Densité nourriture
Variables de sortie		
W	Poids	Poids total de chair de l'organisme
TL	Longueur	Longueur coquille
Paramètres I^{aires}		
V _p	Longueur ³	Volume à l'état reproductif initial
(P _{Xm})	Energie.Longueur ⁻² .Temps ⁻¹	Taux ingestion maximum surface-spécifique
(P _{Am})	Energie.Longueur ⁻² .Temps ⁻¹	Taux assimilation maximum surface-spécifique
[E _m]	Energie.Longueur ⁻³	Densité de stockage maximum
[P _m]	Energie.Longueur ⁻³ .Temps ⁻¹	Coût de maintenance volume-spécifique par unité de temps
[E _G]	Energie.Longueur ⁻³	Coût croissance volume-spécifique
k		Fraction de l'énergie utilisé, dépensée pour maintenance et croissance
δ _m		Coefficient Shape
Paramètres II^{aires}		
T _A	Kelvin	Température d'Arrhenius
T ₀	Kelvin	Température de référence
f _{nut}		Fonction nutritionnelle
X _K	Poids.Longueur ⁻³	Coefficient de saturation
t _{ponte}	Temps	Date de ponte



2 Paramétrisation des processus physiologiques

2.1 Relation volume/longueur: Shape

Le coefficient Shape d'un individu détermine la relation spécifique entre la mesure de la longueur et du volume. Ainsi, le volume individuel (V_w , m^3) peut être calculé à partir du poids humide selon la formule:

$$W_w = d_w V_w$$

Où d_w est la masse volumique (densité spécifique: $kg.m^{-3}$). Pour les espèces marines vivant dans un milieu de salinité 34, elle est de $1025 kg.m^{-3}$ à $5^\circ C$ (Lalli et Parsons, 1993). A plus hautes températures et plus basses salinités, cette valeur approche de $1000 kg.m^{-3}$. C'est pour cette raison que dans tous les calculs, une valeur de $1000 kg.m^{-3}$ a été prise. Il est ainsi supposé que la densité spécifique de la structure, des réserves et de la masse reproductrice est proche de 1.

Du fait de la structure de l'organisme en soma, réserves et stockage reproductif, la mesure de la taille en liaison avec la quantité de structure est dépendante de la biologie de l'organisme. Ainsi, pour l'interprétation de la relation quantité de structure/taille, deux conditions sont essentielles. La structure du compartiment reproductif est supposée faible. Donc, la longueur est quantifiée par le compartiment de structure et le compartiment des réserves. De plus, du fait du changement de la forme de l'organisme durant sa croissance, la surface est supposée proportionnelle à la longueur au carré. Une mesure appropriée de la longueur (TL) peut être alors convertie en volume par multiplication de celle ci par le coefficient Shape ($Volume^{1/3}.Longueur^{-1}$) et en élevant le tout à la puissance trois. Ce coefficient Shape est propre à l'espèce et dépend de la façon dont est mesurée la longueur. Le coefficient Shape sera donc:

$$V_c = (\delta_m TL)^3$$

Où tous les volumes sont exprimés en poids humide total moins la masse des gonades, qui n'est pas considérée dans cette relation avec la taille, contrairement à la masse du corps structurel ou aux réserves. Dans la littérature, différentes valeurs de Shape ont été trouvées concernant *Mytilus edulis* et non *Mytilus galloprovincialis*, valeurs résumées dans le tableau 5.4:

Tableau 5.4: Tableau récapitulatif des valeurs du coefficients Shape trouvées dans la littérature.

Espèces	Coefficient Shape	Remarques	Références
<i>Mytilus edulis</i>	0,333	Volume intra-coquillière	(Pieters <i>et al.</i> , 1979)
	0,333		(Borchardt, 1985)
	0,333		(van Haren et Kooijman, 1993)
	0,394		(Kooijman, 1988)
	0,285		(Cardoso <i>et al.</i> , 2001)

2.2 Effet de la température

Au delà d'un effet spécifique à l'espèce, la température a un effet sur les taux physiologiques. Dans les modèles DEB, la description proposée par Arrhenius (1889), basée sur l'équation de Van't Hoff a été proposée pour décrire ses effets. Ainsi, la relation d'Arrhenius, utilisant des températures absolues (en Kelvin) est la suivante:

$$\dot{k}(T) = \dot{k}(T_1) \cdot \left[\frac{T_A - T_A}{T_1 - T} \right]$$

Où k et k_1 sont les taux physiologiques k à température (T ou T_1), T la température ambiante (K), T_1 la température de référence choisie (K) qui est dans ce manuscrit de 283 K (=10°C) et T_A est le coefficient spécifique à l'espèce appelé température d'Arrhenius (K). Ainsi, la relation entre $\ln(k)$ et T^{-1} est linéaire avec une pente égale à la valeur de T_A . La température d'Arrhenius peut être comparée au conventionnel Q_{10} , selon la relation suivante:

$$\frac{1}{10} \ln Q_{10} = \frac{T_A}{T_1(T_1 - 10)}$$

Il existe une certaine variabilité de ces paramètres selon les espèces mais aussi selon les différentes estimations (Widdows et Bayne, 1971; Widdows, 1973a; Widdows, 1973b; Sprung, 1984; Nielsen, 1988) (Tableau 5.5).

Tableau 5.5: Température Arrhenius moyenne (Kelvin) pour *Mytilus edulis*, trouvée dans la littérature.

Espèce	T_A (K)	Particularités	Travaux de:	Références
<i>Mytilus edulis</i>	7579	Croissance larvale	(Sprung, 1984)	(van Haren et Kooijman, 1993)
	7600	Croissance adulte	(Sprung, 1984)	(van Haren et Kooijman, 1993)
	8460	Croissance larvale	(Sprung, 1984)	(Kooijman, 2000)
	7164	Croissance juvénile	(Nielsen, 1988)	(Cardoso <i>et al.</i> , 2001)
	3032	Consommation oxygène	(Widdows, 1973a)	(Cardoso <i>et al.</i> , 2001)
	3988	<i>Idem</i>	(Widdows et Bayne, 1971)	(Cardoso <i>et al.</i> , 2001)
	3602	<i>Idem</i>	(Widdows, 1973b)	(Cardoso <i>et al.</i> , 2001)
	2901	Taux filtration	(Widdows et Bayne, 1971)	(Cardoso <i>et al.</i> , 2001)
	7740	Croissance larvale	(Sprung, 1984)	(Cardoso <i>et al.</i> , 2001)

Basé sur les taux de croissance, van Haren & Kooijman (1993) estime une T_A de 7600K pour *Mytilus*, ce qui fait un Q_{10} de 2,67. C'est cette valeur que nous utilisons dans le modèle.

2.3 Nutrition

La théorie des DEB suppose que la capture de nourriture est proportionnelle à la surface de l'organisme, puis convertie en réserves avec une efficacité constante. Le taux d'ingestion maximum spécifique à la surface (P_{xm}) à la température de référence de 283 K (10°C) peut alors être utilisé pour le calcul du taux d'ingestion à différentes températures (T , °c) et volume selon la formule suivante:

$$\dot{P}_x = \left\{ \dot{P}_{xm} \right\} f_{nut} \cdot V^{2/3} \exp\left(\frac{T_A}{283} - \frac{T_A}{273 + T}\right)$$

Où P_x est le taux d'ingestion ($W.d^{-1}$), f_{nut} une fonction de densité nutritive qui approche de 1 sous conditions de nourriture en excès, et V le volume (m^3).

Seulement une part de l'énergie ingérée est assimilée. Le taux d'assimilation surface spécifique fait allusion à l'énergie « assimilée » qui est définie comme l'entrée d'énergie libre moins toutes les pertes en lien avec la digestion et les fèces. Ainsi, de la même façon, les formules de (P_{Am}) ($W.m^{-2}$) et de P_A ($W.d^{-1}$) sont:

$$\left\{ \dot{P}_{Am} \right\} = (1 - Loss_due_to_dig) \left\{ \dot{P}_{xm} \right\}$$

$$\dot{P}_A = \left\{ \dot{P}_{Am} \right\} f_{nut} \cdot V^{2/3}$$

Le taux d'assimilation maximum surface spécifique (P_{Am}) dépend du type de nourriture. Van Haren & Kooijman (1993) ont trouvé un rapport entre le taux d'assimilation et le taux d'ingestion de 0,56 (Tableau 5.6). L'efficacité d'assimilation de la nourriture dans l'intestin dépend de la densité nutritive (Bayne, 1976) ou du taux d'ingestion (Borchardt, 1985). Les taux d'assimilation sont obtenus en multipliant le taux d'ingestion par les efficacité d'assimilation (van Haren et Kooijman, 1993).

Tableau 5.6: Valeurs du paramètre (P_{xm}) du modèle DEB trouvées dans la bibliographie.

Espèces	Paramètres	Valeurs	Particularités	Références
<i>Mytilus edulis</i>	(P _{xm}), Taux d'ingestion maximum surface spécifique	72 mg POM.jour ⁻¹ = 150 J.cm ⁻² .jour ⁻¹	Valeurs à 15°C	(van Haren et Kooijman, 1993)
		60 mg POM.jour ⁻¹ = 125 J.cm ⁻² .jour ⁻¹	Valeurs à 15°C	(van Haren <i>et al.</i> , 1994)
		21 J.h ⁻¹ .g ⁻¹ = 180 J.cm ⁻² .jour ⁻¹	Valeurs à 10°C	(Kooijman, 2000)

La fonction nutritionnelle, f_{nut} , a un impact primordial dans cette acquisition d'énergie au niveau des taux d'ingestion et d'assimilation. Ainsi, cette fonction nutritionnelle varie de 0 à 1, dépendant de la densité de nourriture X , selon la formulation:

$$f_{nut} = \frac{1}{1 + \frac{X_K}{X}}$$

Où X_K désigne le coefficient de saturation ou constante de Michaelis-Menten, *i.e.* la densité pour laquelle l'entrée de nourriture est à la moitié de sa valeur maximale.

2.4 Paramètres de maintenance

Selon la théorie des DEB, les coûts énergétiques pour la maintenance sont proportionnels à la structure. Ainsi, le coût de la maintenance volume spécifique par unité de temps $[P_M]$ peut être déduit à partir des pertes d'énergie et de masse durant la période de privation, quand la croissance cesse (Tableau 5.7) En effet, l'énergie dépensée est alors proportionnelle à la maintenance et au stockage reproductif.

Tableau 5.7: Valeur du paramètre $[P_M]$ du modèle DEB trouvée dans la bibliographie.

Espèces	Paramètre	Valeurs	Particularités	Références
<i>Mytilus edulis</i>	$[P_M]$, coût de maintenance volume spécifique par unité de temps	20,8 J.cm ⁻³ .jour ⁻¹	Valeur à 10°C	(Kooijman, 2000)

2.5 Paramètres intervenant dans la croissance et la reproduction

Avec le respect des processus de croissance et de reproduction, trois paramètres sont importants:

- la densité de stockage maximale,
- le coût de la croissance volume-spécifique,
- la fraction d'énergie utilisée pour la maintenance et la croissance, la proportion restante étant utilisée pour la maintenance reproductrice et le développement ou la reproduction.

L'estimation de la densité de stockage maximale $[E_m]$ peut être obtenue lors d'une période de ponte contractée pendant laquelle la reproduction est supportée à partir des réserves d'énergie, sans nutrition. Ainsi, la densité d'énergie est maximale en début de période de ponte et proche de zéro à la fin.

La valeur de la fraction k allouée à la croissance et à la maintenance marque des différences régionales, comme cela est visible dans le tableau 5.8. Ceci peut être expliqué par un contrôle génétique de la fécondité, comme montré dans de nombreuses études (Bayne et Worrall, 1980; Rodhouse *et al.*, 1986).

Tableau 5.8: Valeurs des paramètres $[E_m]$, $[E_G]$ et k du modèle DEB trouvées dans la bibliographie.

Espèces	Paramètres	Valeurs	Particularités	Références
<i>Mytilus edulis</i>	$[E_m]$, densité stockage maximum	6,5 kJ.cm ⁻³		(Kooijman, 2000)
<i>Mytilus edulis</i>	$[E_G]$, coût croissance volume spécifique	6,38 kJ.cm ⁻³		(Kooijman, 2000)
<i>Mytilus edulis</i>	k , fraction d'énergie allouée pour la maintenance et la croissance	0,94 (SD=0,0067) 0,99 (SD=0,0095) 0,71 (SD=0,05) 0,65 0,65	Grande Bretagne Grande Bretagne Stony Brook Harbour Application modèle DEB Application modèle DEB	(Bayne et Worrall, 1980) (Bayne et Worrall, 1980) (Rodhouse <i>et al.</i> , 1986) (van Haren et Kooijman, 1993) (Cardoso <i>et al.</i> , 2001)

2.6 Récapitulatif des différents paramètres du modèle de croissance

Au vu des articles lus concernant les modèles DEB et leurs applications, les valeurs des paramètres utilisés sont les suivantes dans le modèle réalisé (Tableau 5.9).

Tableau 5.9: Variables et paramètres utilisés dans le modèle DEB, avec signification, valeurs et unités.

Symboles	Signification	Valeurs	Unités
<i>Variables d'état</i>			
E	Energie du compartiment de réserves		J
V	Volume de structure		cm ³
R	Energie du compartiment reproductif		J
<i>Variables environnementales</i>			
T	Température de l'eau	Données	Kelvin
X	Densité nourriture	Données	
<i>Variables de sortie</i>			
W	Poids total de chair de l'organisme	Données	g ou cm ³
TL	Longueur de coquille	Données	cm
<i>Paramètres I^{aires}</i>			
V _p	Volume à l'état reproductif initial	0,28	cm ³
(P _{Xm})	Taux ingestion maximum surface-spécifique	180	J.cm ⁻² .jour ⁻¹
(P _{Am})	Taux assimilation maximum surface-spécifique	calculée	J.cm ⁻² .jour ⁻¹
Loss_due_dig	Perte due à la digestion	80 %	
[E _m]	Densité de stockage maximum	6500	J.cm ⁻³
[P _m]	Coût de maintenance volume-spécifique	20,8	J.cm ⁻³ .jour ⁻¹
[E _G]	Coût de la croissance volume-spécifique	6380	J.cm ⁻³
k	Fraction de l'énergie pour maintenance et croissance	0,65	
Shape ou δ _m	Coefficient shape	à estimer	
<i>Paramètres II^{aires}</i>			
T _A	Température d'Arrhenius	7600	Kelvin
T ₀	Température de référence	283	Kelvin
f _{nut}	Fonction nutritionnelle	à estimer	
X _K	Coefficient de saturation	à estimer	µg.L ⁻¹
t _{ponte}	Date de ponte	à estimer	jours juliens
<i>Paramètres conversion</i>			
d _s	Masse volumique: densité spécifique	1	g.cm ⁻³
Egg_costs	Coût de la ponte, par rapport à l'énergie accumulée dans compartiment reproductif	10	%
J per g per wet weight	Conversion des J en g de poids humide	300	J.cm ⁻³

2.7 Etude biologique et mathématique des différentes équations différentielles

- Compréhension du taux d'utilisation

La capture de nourriture suit une réponse fonctionnelle de type II selon Holling (1959) ; ce qui signifie que le taux dépend hyperboliquement de la densité de nourriture. L'entrée d'énergie, proportionnelle à la surface de l'organisme, se fait lors de la nutrition et part directement dans le compartiment des réserves, convertie avec une efficacité constante. La variation de l'énergie des réserves dépend donc de l'apport d'énergie *via* la nourriture et de sa sortie *via* la croissance et la reproduction. C'est du compartiment des réserves *via* le taux d'utilisation que se fait ensuite l'allocation d'énergie aux deux autres compartiments pour assurer les processus de croissance et de maintenance somatique (k) et de reproduction et de maintenance reproductive ($1-k$). Conceptuellement, les transferts énergétiques peuvent être représentés schématiquement selon la figure 5.8:

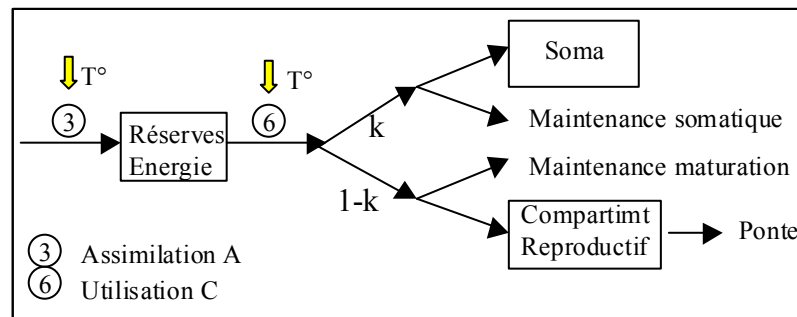


Figure 5.8: Schéma conceptuel de l'allocation d'énergie entre les trois compartiments de l'organisme.

Par définition, la densité d'énergie est:

$$Densité_Energie = \frac{Réserves_Energie}{Volume_Structure} \cdot [E] = \frac{E}{V}$$

Alors que le taux d'assimilation (A) représente le taux d'entrée d'énergie, le taux d'utilisation (C) est le taux de sortie d'énergie du compartiment des réserves. De plus, $[E]$ reste constant lorsque les conditions nutritives du milieu sont constantes.

$$\frac{dE}{dt} = A - C \quad (1)$$

De plus, il est supposé que $[E]$ suit une équation différentielle du premier degré du type:

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{A}{V} - \alpha[E] \quad (2)$$

Cas particulier: Lorsque la situation considérée [E] en équilibre avec la densité maximale de nourriture, la fonction nutritionnelle est maximale (égale à 1) et le taux d'assimilation optimal:

$$fnut = 1$$

$$A = Max_Ass_rate = \{PAM\} \cdot V^{2/3}$$

A partir de là, le paramètre α peut être dérivé à partir de l'équation (2) égale à zéro et en remplaçant [E]=[E_m]. Ceci donne alors:

$$\{PAM\} \cdot V^{2/3} = \alpha [E_m]$$

$$\frac{d[E]}{dt} = \{PAM\} \cdot V^{-1/3} \cdot \left(f - \frac{[E]}{[E_m]} \right)$$

- Compréhension de l'équation de croissance somatique

Une fraction fixe (κ) de l'énergie utilisée est allouée à la croissance et à la maintenance somatique. De ce fait, en remplaçant dans C:

$$\kappa C = [E_G] \cdot \frac{dV}{dt} + [P_M] \cdot V$$

$$\kappa C = \text{Croissance} + \text{Maintenance}$$

Avec

[E_G]: énergie nécessaire pour la croissance, coût de croissance par unité de volume ;

[P_M]: coût de maintenance par unité de volume.

Ainsi, l'équation précédente devient:

$$C = [E] \cdot \left[\frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{2/3} - \frac{dV}{dt} \right]$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\kappa [E] \frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{2/3} - [P_M] \cdot V}{\kappa [E] + [E_G]}$$

En remplaçant dans C:

$$C = [E] \cdot \left[\frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{2/3} - \frac{dV}{dt} \right]$$

$$[E] \frac{dV}{dt} = [E] \frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{2/3} - \frac{[E_G]}{\kappa} \frac{dV}{dt} - \frac{[P_M]}{\kappa} V$$

$$\left([E] + \frac{[E_G]}{\kappa} \right) \frac{dV}{dt} = [E] \frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{2/3} - \frac{[P_M]}{\kappa} V$$

$$(\kappa[E] + [E_G]) \frac{dV}{dt} = \kappa[E] \frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{2/3} - [P_M] \cdot V$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\kappa[E] \frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{2/3} - [P_M] \cdot V}{\kappa[E] + [E_G]}$$

Sous conditions nutritives constantes:

$$fnut = \frac{[E]}{[E_m]}$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\kappa \cdot fnut \cdot \{PAM\} V^{2/3} - [P_M] \cdot V}{\kappa \cdot fnut \cdot [E_m] + [E_G]}$$

$$V = \frac{E}{fnut \cdot [E_m]}; [E] = cst = \frac{E}{V} = fnut \cdot [E_m]$$

- Effet des périodes de privation

La densité d'énergie change avec le temps:

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{A}{V} - \alpha[E]$$

$$\alpha = \frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{-1/3} = \nu V^{-1/3} .$$

En période de privation, l'assimilation est nulle.

$$\frac{A}{V} = 0$$

$$\frac{d[E]}{dt} = -\nu \cdot V^{-1/3} [E]$$

L'équation est simple, du premier ordre, du type: $\frac{dx}{dt} = ax$

La solution en est: $x = x_0 e^{at}$

$$[E] = [E_0] \cdot e^{-\nu \cdot V^{-1/3} t}$$

$$C = A - V \frac{d[E]}{dt} - [E] \frac{dV}{dt} = -V \frac{d[E]}{dt} = -V \left(-\nu \cdot V^{-1/3} [E_0] e^{-\nu \cdot V^{-1/3} t} \right)$$

$$C = \nu \cdot [E_0] \cdot V^{2/3} e^{-\nu \cdot V^{-1/3} t}$$

Ainsi, quand les conditions trophiques sont faibles, la priorité est accordée à la maintenance.

- Compréhension de l'équation de reproduction et maintenance reproductive

$$C = pc = catabolic_power = [E] \cdot \left[\frac{[E_G] \cdot \{PAM\} \cdot V^{2/3} + [P_M] \cdot V}{\kappa [E] + [E_G]} \right]$$

$$pc = \frac{g[E]}{[E_m] + g} [vV^{2/3} + \kappa_M V]$$

$$g = \frac{[E_g]}{k \cdot [E_m]}$$

Les animaux débutent leur reproduction à partir d'un volume initial V_p . Quand $V < V_p$, seule la maintenance liée à la maturation a lieu. De ce fait, V_p dépend du niveau nutritif.

Sous conditions nutritives constantes,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\kappa \cdot fnut \cdot \{PAM\} \cdot V^{2/3} - [P_M] \cdot V}{k \cdot fnut \cdot [E_M] + [E_g]} = 0$$

$$\frac{\kappa \cdot fnut \cdot \{PAM\}}{[P_M]} = V_\infty^{1/3}$$

Ainsi, la taille maximale atteinte par l'organisme dépend directement de la fonction nutritive *fnut*. Par l'allocation d'énergie, une part (1-k) de l'énergie utilisée est attribuée pour la reproduction et/ou la maintenance reproductive.

$$k \cdot pc = [E_g] \frac{dV}{dt} + [P_M] \cdot V$$

Au delà de la taille V_p , le flux de maturation est proportionnel au flux de croissance:

$$(1 - \kappa)pc = \frac{1 - \kappa}{\kappa} [E_g] \frac{dV}{dt} + \frac{1 - \kappa}{\kappa} [P_M] \cdot V$$

$$(1 - \kappa)pc = reproduction + \frac{1 - \kappa}{\kappa} [P_M] \cdot V_p$$

$$\frac{1 - \kappa}{\kappa} [E_g] \frac{dV}{dt} \text{ sert à la reproduction.}$$

$$\frac{1 - \kappa}{\kappa} [P_M] \cdot V \text{ sert à maintenir ce qui est fabriqué.}$$

Ainsi, quand $V > V_p$, la maintenance reproductive est constante. Quand $V < V_p$, le flux d'énergie est attribué au matériel reproductif.

2.8 Calcul du poids total de l'organisme

De l'évolution temporelle des trois variables d'état, à savoir, le poids du soma, le poids du compartiment des réserves et le poids du compartiment reproductif, est déduit l'évolution du poids individuel de l'organisme W (g).

$$ENERGIE_{Totala} = ENERGIE_{Soma} + ENERGIE_{Réserves} + ENERGIE_{Gonades}$$

$$Volume_{Total} = Volume_{Soma} + Volume_{réserves} + Volume_{Gonades}$$

$$Poids_{Total} = Poids_{Soma} + Poids_{Réserves} + Poids_{Gonades}$$

$$TL = fonction \cdot (Volume_{Soma} + Volume_{Réserves}) = fonction \cdot (V)$$

Trois types de volumes sont donc utilisés:

- le volume total (V_w) qui est issu de la somme du volume des trois compartiments. C'est le volume physique, directement proportionnel au poids total de l'organisme par la masse volumique (densité spécifique) égale à 1 ;
- le volume corporel (V_c) qui est issu de la somme du volume structurel et du volume des réserves, et duquel est déduit la longueur de coquille par le coefficient Shape. Il est souvent appelé body volume ;
- le volume structurel (V) ou volume du soma, qui est le plus souvent utilisé dans la capture de nourriture, du fait qu'il est directement proportionnel au volume branchial. Ce volume est dénommé structure volume.

A ce jour, aucun des trois modèles précédents n'a considéré l'impact du compartiment des réserves sur le poids total de l'organisme. En effet, van Haren & Kooijman ainsi que van der Veer *et al.* considèrent ce compartiment stable du fait de conditions trophiques optimales. Ainsi, celui-ci ne pouvant diminuer est intégré au compartiment de structure. De ce fait, la perte de poids de l'organisme due à l'amaigrissement en période de faible condition trophique n'est pas considérée. Sur les suivis réalisés dans cette étude, des périodes d'amaigrissement sont notées, avec en parallèle un effet concentration du contaminant dans la chair. Par conséquent, l'impact du compartiment réserves doit être intégré.

3 Simulations du modèle DEB sur les suivis de croissance

3.1 Définition des conditions initiales et des paramètres à estimer

La détermination des paramètres (ou calibration) est effectuée à partir des suivis de croissance réalisés en parallèle aux suivis de bioaccumulation sur les deux sites contaminés de Bages et du Lazaret, puis sur le site propre de Port-Cros (Tableau 5.10). Le suivi est considéré dans son intégralité de 9 mois (6+3) et de 6 mois (3+3) selon la durée sur le site de contamination, totalisant ainsi quatre suivis. Les valeurs environnementales sont issues des mesures réalisées sur le terrain: température de l'eau et densité nutritive (expliquée plus précisément par la suite).

Tableau 5.10: Liste des conditions initiales et paramètres à estimer.

Symboles	Signification	Valeurs	Unités
<i>Conditions initiales</i>			
E_0	Energie du compartiment de réserves à t_0	à estimer	J
V_0	Energie du compartiment de structure à t_0	calculé	J
R_0	Energie du compartiment reproductif à t_0	calculé	J
<i>Variables environnementales</i>			
T	Température de l'eau	données	Kelvin
X	Densité nourriture	données	$\mu\text{g.L}^{-1}$
<i>Paramètres</i>			
δ_m	Coefficient Shape	à estimer	s.u.
$fnut$	Fonction nutritionnelle	à estimer	s.u.
X_K	Coefficient de saturation	à estimer	$\mu\text{g.L}^{-1}$
t_{ponte}	Date de ponte	à estimer	jours juliens

Il est clair que le paramètre de l'instant de ponte est le plus simple à obtenir sur les deux sites. Il reste réellement la fonction nutritive ($fnut$), le coefficient Shape et les conditions initiales de chaque compartiment de l'organisme, qui ont une influence non négligeable sur l'évolution temporelle des trois compartiments. C'est la condition initiale du compartiment de réserves qui est estimée, les deux autres compartiments en étant déduits par l'intermédiaire du poids total de chair et de la longueur de coquille. Chacune des optimisations a été réalisée par une fonction basée sur la méthode du simplex (Nelder et Mead, 1965) appliquée au poids total de chair humide et/ou sec et à la longueur de coquille

mesurée. Cette fonction a donc recherché la valeur minimale au critère d'ajustement f , définissant la somme des carrés des écarts pondérés entre les observations et les simulations.

$$f_1 = \sum \left(\frac{\text{Poids_total_calculé} - \text{Poids_total_observé}}{\text{Poids_total_observé}} \right)^2$$

$$f_2 = \sum \left(\frac{\text{Longueur_coquille_calculé} - \text{Longueur_coquille_observé}}{\text{Longueur_coquille_observé}} \right)^2$$

$$f = f_1 + f_2$$

Deux stratégies ont été utilisées pour paramétrer le modèle: la première considère la fonction nutritive ($fnut$) comme un paramètre constant dépendant du site d'étude et d'une période donnée, la seconde comme une fonction variable dans le temps. Ainsi l'optimisation se fait sur le paramètre X_K (coefficient de saturation), la densité nutritive étant les valeurs mesurées d'une des composantes nutritives suivies (MES, COP, Chla, phéopigments). Les deux types de stratégie étant définies, différents modèles sont alors testés, dans l'optique d'une simplification pour arriver à un modèle unique, identique quelque soient les conditions trophiques.

3.2 Stratégie 1: fonction nutritive constante

Plusieurs modèles ont été définis dans cette stratégie qui considère la fonction nutritive comme un paramètre constant. La paramétrisation porte donc sur $fnut$, E_0 et Shape.

Le modèle au plus grand nombre de paramètres en comporte 19: soit pour chaque suivi et pour chaque site, 5 paramètres (sauf suivi 3+3 Lazaret+Port-Cros). Il s'agit de $fnut1$, $fnut2$, $fnut3$, E_0 et Shape. Trois paramètres $fnut$ ont été définis: le premier considère la période avant la ponte ($fnut1$) sur le premier site de contamination, le second la période post-ponte ($fnut2$) sur ce même site et le troisième la période sur le site de décontamination sur Port-Cros ($fnut3$). Le $fnut1$ n'est pas considéré sur le suivi de 3+3 mois où la contamination est réalisée sur le Lazaret. En effet, la ponte a eu lieu avant la transplantation. Les résultats suivants ont été obtenus (Tableau 5.11 et Figure 5.9):

Tableau 5.11: Valeurs des paramètres estimés ($fnut1$, $fnut2$, $fnut3$, Shape et E_0) et du critère d'ajustement total (f) sur les différents sites et suivis réalisés.

Modèle 1 $f = 0,5913$	$fnut1$	$fnut2$	$fnut3$	E_0	Shape
Lazaret 6 mois	0,217	0	0,059	1,705	0,283
Lazaret 3 mois		0,341	0,008	0,936	0,248
Bages 6 mois	0,503	0,962	0	3,603	0,275
Bages 3 mois	0,538	0,854	0,065	2,125	0,268

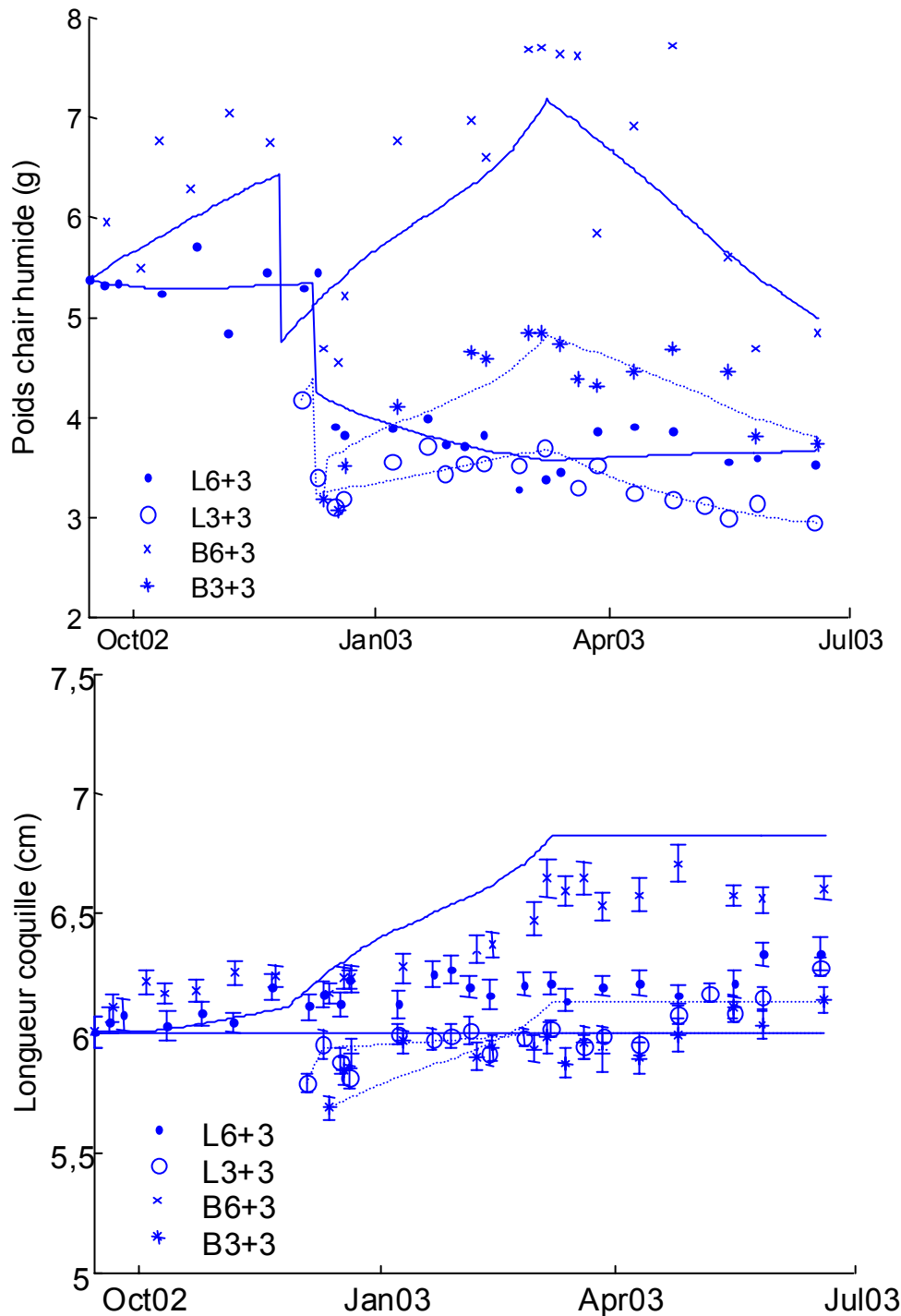
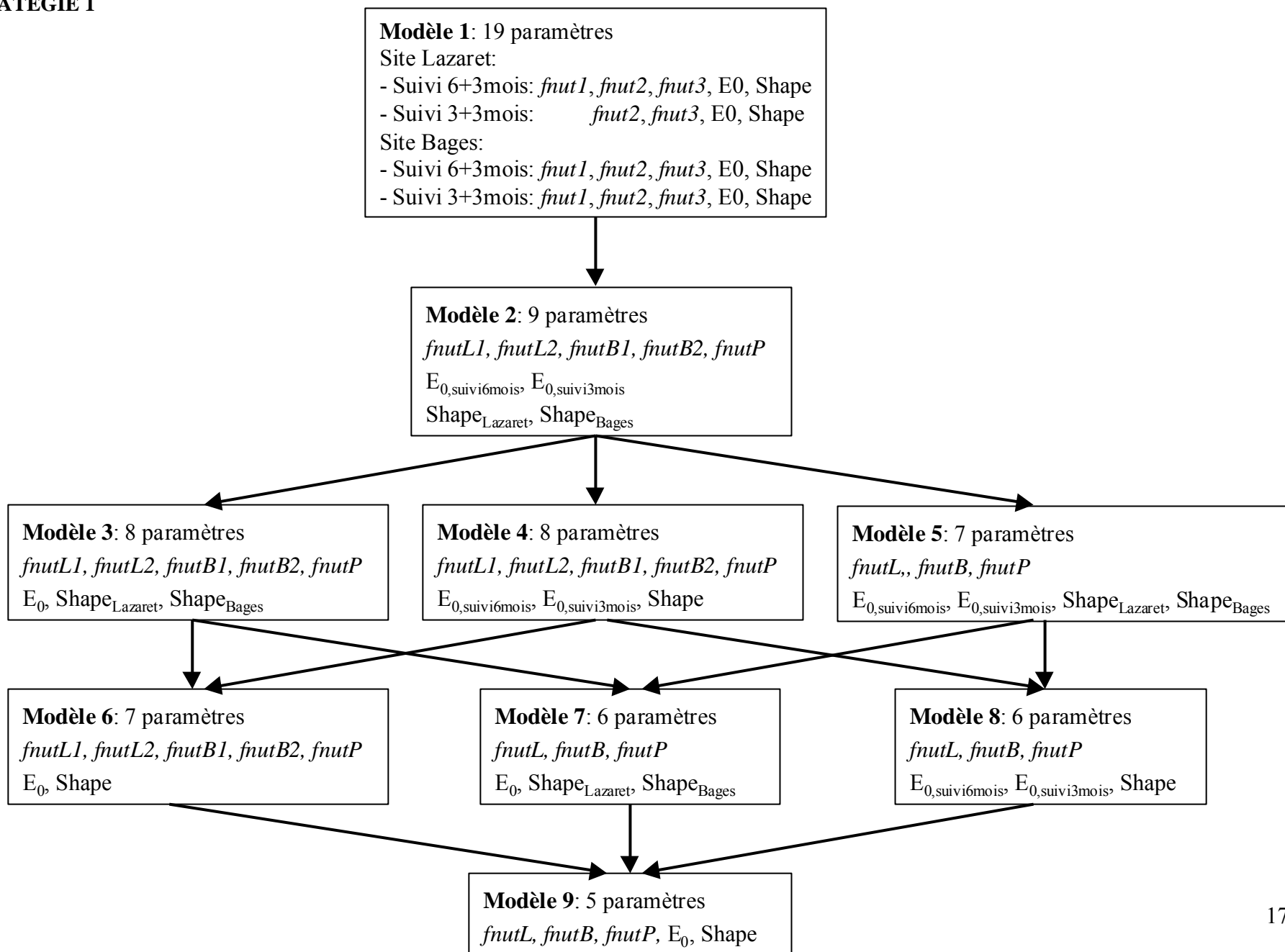


Figure 5.9: Simulation du modèle de croissance, considérant la fonction nutritionnelle comme un paramètre spécifique au site. Modèle 1 à 19 paramètres.: Poids de chair humide en grammes, et longueur de coquille en cm. (Suivi 6+3 en trait plein et Suivi 3+3 en trait pointillé).

A partir de ce modèle à 19 paramètres, des simplifications sont réalisées selon la stratégie schématisée ci après, dans l'optique d'arriver à un modèle plus simple et surtout applicable à des milieux différents. Ainsi, les fonctions nutritionnelles et le paramètre Shape sont spécifiques au site, alors que les conditions initiales E_0 seront caractéristiques à la population (population 1 pour la première transplantation (suivi 6+3) et population 2 pour la seconde transplantation (suivi 3+3)).

STRATEGIE 1



Les différentes optimisations ont donné les résultats suivants (Tableau 5.12):

Tableau 5.12: Valeurs des paramètres estimés (f_{nut} , Shape et E_0) et du critère d'ajustement total (f) sur les différents sites et suivis réalisés, selon la stratégie de simplification (réduction du nombre de paramètres) du modèle.

Modèle 2	f_{nutL1}	f_{nutL2}	f_{nutB1}	f_{nutB2}	f_{nutP}	E_{06}	E_{03}	Shape _{Laz}	Shape _{Bag}
$f = 0,786$	0,187	0,126	0,395	0,714	0,029	0,845	0,803	0,262	0,269
Modèle 3	f_{nutL1}	f_{nutL2}	f_{nutB1}	f_{nutB2}	f_{nutP}	E_0	Shape _{Laz}	Shape _{Bag}	
$f = 0,801$	0,104	0,041	0,297	0,657	0	0,17	0,260	0,267	
Modèle 4	f_{nutL1}	f_{nutL2}	f_{nutB1}	f_{nutB2}	f_{nutP}	E_{06}	E_{03}	Shape	
$f = 0,786$	0,117	0,029	0,369	0,743	0	0,69	0,730	0,267	
Modèle 5	$f_{nutLazaret}$		$f_{nutBages}$		f_{nutP}	E_{06}	E_{03}	Shape _{Laz}	Shape _{Bag}
$f = 0,952$	0,204		0,504		0,047	1,086	1,032	0,263	0,274
Modèle 6	f_{nutL1}	f_{nutL2}	f_{nutB1}	f_{nutB2}	f_{nutP}	E_0	Shape		
$f = 0,804$	0,277	0,159	0,039	0,442	0,80	1,47	0,267		
Modèle 7	$f_{nutLazaret}$		$f_{nutBages}$		f_{nutP}	E_0	Shape _{Laz}	Shape _{Bag}	
$f = 1,178$	0,024		0,165		0	0	0,256	0,282	
Modèle 8	$f_{nutLazaret}$		$f_{nutBages}$		f_{nutP}	E_{06}	E_{03}	Shape	
$f = 1,037$	0,0467		0,5137		0,0013	0,7183	0,6178	0,2685	
Modèle 9	$f_{nutLazaret}$		$f_{nutBages}$		f_{nutP}	E_0	Shape		
$f = 1,281$	0,0146		0,4188		0	$5,52 \cdot 10^{-7}$	0,2608		

3.3 Stratégie 2: fonction nutritive variable

De la même façon que pour la stratégie précédente, plusieurs modèles ont été définis dans cette stratégie qui considère la fonction nutritive comme une fonction variable dans le temps. L'estimation du paramètre de saturation X_k , intervenant dans le calcul de la fonction nutritive f_{nut} a été réalisée en testant les différentes composantes nutritives suivies (MES, COP, Chla, phéopigments) pouvant intervenir dans la variable X de densité nutritive. Ainsi, cette fonction nutritionnelle varie de 0 à 1, dépendant de la densité de nourriture X , selon la formulation:

$$f_{nut} = \frac{1}{1 + \frac{X}{X_k}} = \frac{X_k}{X + X_k}$$

Les meilleurs résultats ont été obtenus pour les concentrations en phéopigments dans le milieu (exprimés en $\mu\text{g.L}^{-1}$). Dans cette stratégie, le modèle au plus grand nombre de paramètres en comporte 12: soit 3 paramètres pour chaque suivi et pour chaque site. Il s'agit de: X_k , E_0 et Shape. Les résultats suivant ont été obtenus (Tableau 5.13 et Figure 5.10):

Tableau 5.13: Valeurs des paramètres estimés (f_{nut1} , f_{nut2} , f_{nut3} , Shape et E_0) et du critère d'ajustement total (f) sur les différents sites et suivis réalisés.

Modèle 1	X_k	E_0	Shape
$f = 0,7503$			
Lazaret 6 mois	34,21	0	0,256
Lazaret 3 mois	1,542	0,719	0,252
Bages 6 mois	4,176	2	0,272
Bages 3 mois	4,533	0,481	0,227

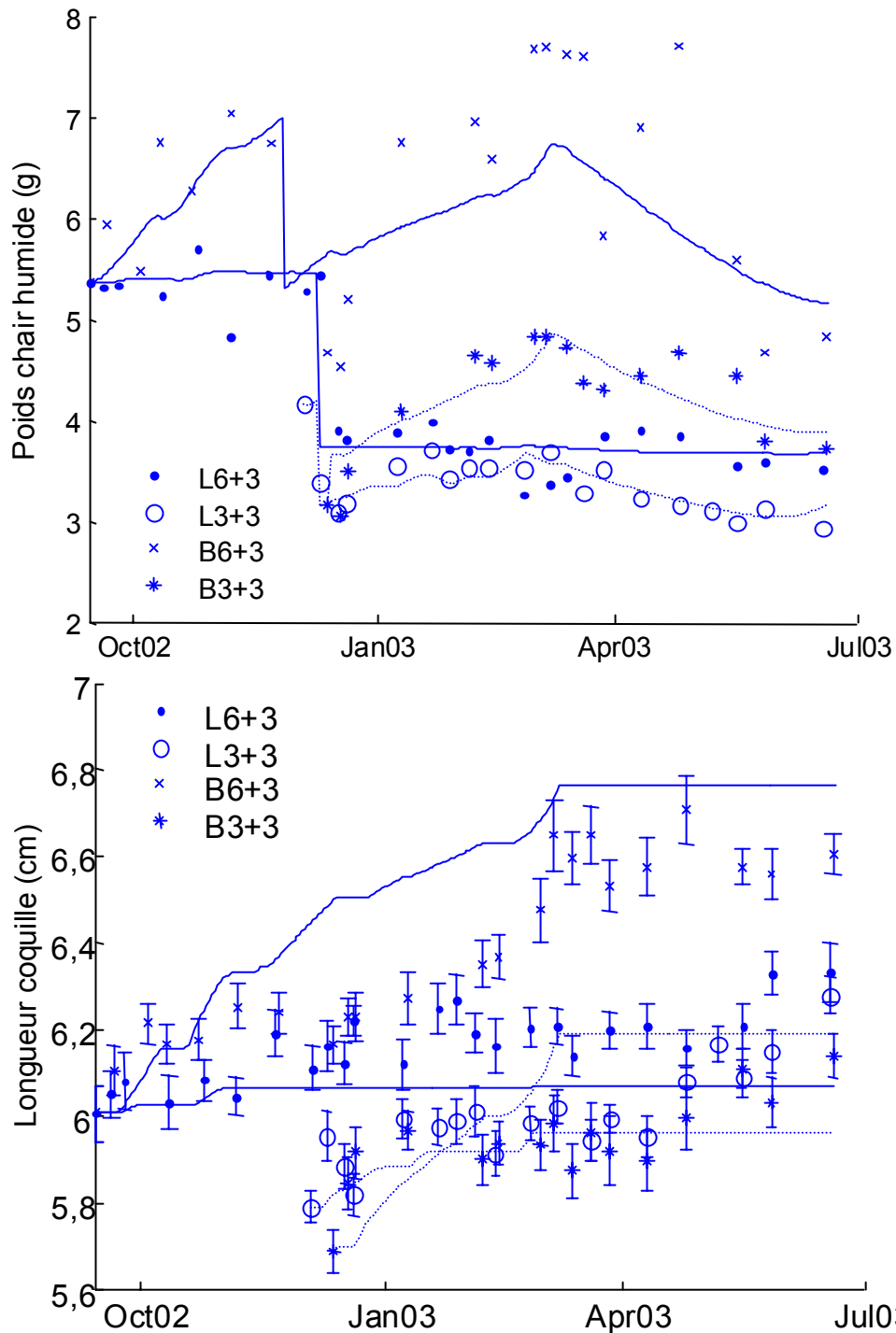
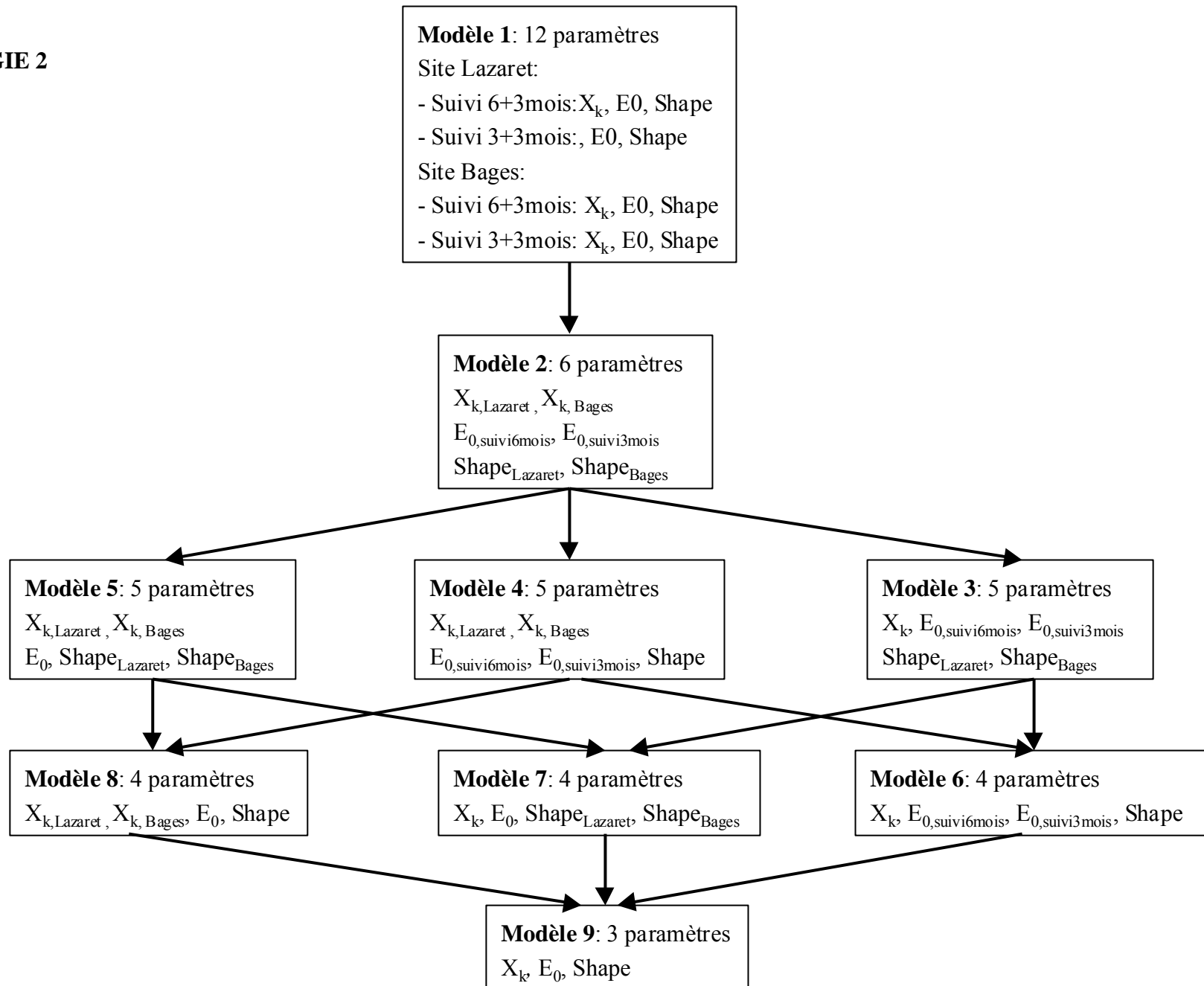


Figure 5.10: Simulation du modèle de croissance, considérant la fonction nutritionnelle comme une variable dépendante de la concentration en phéopigments. Modèle 1 à 12 paramètres.: Poids de chair humide en grammes, et longueur de coquille en cm. (Suivi 6+3 en trait plein et Suivi 3+3 en trait pointillé).

A partir de ce modèle à 12 paramètres, des simplifications sont réalisées selon la stratégie expliquée ci après, dans l'optique d'arriver à un modèle plus simple et surtout applicable à des milieux différents. Ainsi, les paramètres X_k et Shape sont spécifiques au site, alors que les conditions initiales E_0 sont caractéristiques à la population (suivi 6+3/3+3).

STRATEGIE 2



Les différentes optimisations ont donné les résultats suivants (Tableau 5.14):

Tableau 5.14: Valeurs des paramètres estimés (X_k , Shape et E_0) et du critère d'ajustement total (f) sur les différents sites et suivis réalisés, selon la stratégie de simplification (réduction du nombre de paramètres) du modèle.

Modèle 2	$X_{k, \text{Lazaret}}$	$X_{k, \text{Bages}}$	E_{06}	E_{03}	$\text{Shape}_{\text{Laz}}$	$\text{Shape}_{\text{Bag}}$
f = 0,894	3,806	6,558	0,616	0,432	0,256	0,271
Modèle 3	X_k		E_{06}	E_{03}	$\text{Shape}_{\text{Laz}}$	$\text{Shape}_{\text{Bag}}$
f = 0,901	6,541		0,575	0,410	0,259	0,271
Modèle 4	$X_{k, \text{Lazaret}}$	$X_{k, \text{Bages}}$	E_{06}	E_{03}	Shape	
f = 0,969	7,302	4,860	1,044	1,1478	0,271	
Modèle 5	$X_{k, \text{Lazaret}}$	$X_{k, \text{Bages}}$	E_0		$\text{Shape}_{\text{Laz}}$	$\text{Shape}_{\text{Bag}}$
f = 0,901	6,875	6,669	0,663		0,262	0,273
Modèle 6	X_k		E_{06}	E_{03}	Shape	
f = 0,981	4,532		1,16	1,19	0,269	
Modèle 7	X_k		E_0		$\text{Shape}_{\text{Laz}}$	$\text{Shape}_{\text{Bag}}$
f = 0,901	6,665		0,669		0,262	0,273
Modèle 8	$X_{k, \text{Lazaret}}$	$X_{k, \text{Bages}}$	E_0		Shape	
f = 0,974	6,072	4,648	1,109		0,270	
Modèle 9	X_k		E_0		Shape	
f = 0,981	4,505		1,166		0,269	

4 Choix d'un modèle par stratégie: test de Fisher

4.1 Test des coefficients

Le test de stabilité est porté sur une partie des coefficients, c'est un cas particulier du test de Fisher (Draper et Smith, 1998) utilisé en théorie dans les cas linéaires. Dans une situation non linéaire, le test F est une approximation et donne donc qu'une indication de ce qu'il est possible de faire. La méthode est expliquée sur un exemple.

Soit un modèle temporel, expliquant la variable Y par les variables X et Z et une constante d . Les coefficients de X et de Z sont supposés varier entre les deux sites: I et II.

Soit H_a , le modèle initial: $Y = a_I X_I + a_{II} X_{II} + b_I Z_I + b_{II} Z_{II} + cW + d + \varepsilon$

où X_I équivaut au site I et X_{II} au site II.

Le modèle initial peut s'écrire sous une forme plus simple, traduisant algébriquement l'hypothèse linéaire sur une partie des coefficients. Ainsi, H_0 le modèle linéaire transformé devient: $Y = aX + bZ + cW + d + \varepsilon$

où X_I vaut X sur le site I et 0 sur le site II, et X_{II} l'inverse, soit 0 sur le site I et X sur le site II. Il en est de même pour Z_I et Z_{II} .

Le nombre de variables explicatives est diminué du nombre de conditions élémentaires. Le modèle transformé par l'hypothèse linéaire est un cas particulier du modèle initial.

Si N est le nombre d'observations et p le nombre de paramètres, le test de H revient à comparer:

$$F = \frac{\frac{SCR_0 - SCR_a}{p_a - p_0}}{\frac{SCR_a}{N - p_a}} = \frac{2 \frac{SCR_0 - SCR_a}{SCR_a}}{N - 6} \quad \text{à une loi de Fisher } F(2, N-6) \text{ à } p_a - p_0 \text{ et } N - p_a \text{ degrés de}$$

liberté. SCR_a note la somme des carrés des résidus de la régression du modèle H_a , et $N - p_a$ le nombre de degrés de liberté, c'est à dire le nombre d'observations diminué du nombre de paramètres, SCR_0 et p_0 notent les quantités correspondantes du modèle H_0 .

Les lois de Fisher dérivées de la loi normale sont tabulées pour tester au niveau de risque α (5%) le modèle H_0 . La position de la quantité F calculée par rapport au seuil de rejet de niveau de risque α (5%), F_α est examinée pour la loi $F(p_a - p_0, N - p_a)$. Si F est inférieur ou égal à F_α , le modèle H_0 est accepté, si F est supérieur à F_α , le modèle H_0 est rejeté et le modèle initial H_a est retenu.

En pratique, la probabilité d'estimer F est recherchée sous l'hypothèse que le modèle H_0 est correct. Ainsi, à partir du F calculé, la probabilité p est obtenue par les tables et comparée au seuil de rejet de niveau de risque α . S'il existe une différence réelle, aussi infime soit-elle, entre les deux modèles, n'importe quel test statistique aboutit à une valeur de p inférieure à 0,05, dès lors que le nombre d'observations est important.

4.2 Résultats du test sur la stratégie 1

Le test de stabilité des coefficients a été appliqué pour chaque simplification réalisée sur la stratégie 1, allant du modèle 1 à 19 paramètres, au modèle 9 à 5 paramètres (Tableau 5.15).

Tableau 5.15: Valeurs des tests de Fisher: F, F_α et p: permettant ou pas la validation des simplifications (réduction du nombre de paramètres) réalisées.

Modèle n - n+1	Nombre observations	Nombre paramètres Modèle n	Nombre paramètres Modèle n+1	SCE n	SCE n+1	F	F_α	p	Simplification au risque 5%
1 – 2	83	20	9	0,601	0,786	1,76	1,99	0,076	Acceptée
2 – 3	83	9	8	0,786	0,802	1,47	4	0,229	Acceptée
2 – 4	83	9	8	0,786	0,786	0,01	4	0,923	Acceptée
2 – 5	83	9	7	0,786	0,952	7,81	3,15	0,008	Rejetée
3 – 6	83	8	7	0,802	0,804	0,21	4	0,651	Acceptée
3 – 7	83	8	6	0,802	1,178	17,59	3,15	0	Rejetée
4 – 6	83	8	7	0,786	0,804	1,68	4	0,197	Acceptée
4 – 8	83	8	6	0,786	1,037	11,98	3,15	0,00003	Rejetée
6 – 9	83	7	5	0,804	1,262	21,6	3,15	0	Rejetée

En reprenant le schéma de simplification de la stratégie 1, le modèle le plus simplifié, gardant au mieux la représentativité des simulations par rapport aux observations ($f = 0,80$) est le modèle 6 à sept paramètres ($fnutL1$, $fnutL2$, $fnutB1$, $fnutB2$, $fnutP$, E_0 et Shape) dont cinq destinés aux caractéristiques trophiques (2 pour chacun des 2 sites de contamination et 1 pour le site de décontamination). Les graphes suivant sont obtenus (Figure 5.11):

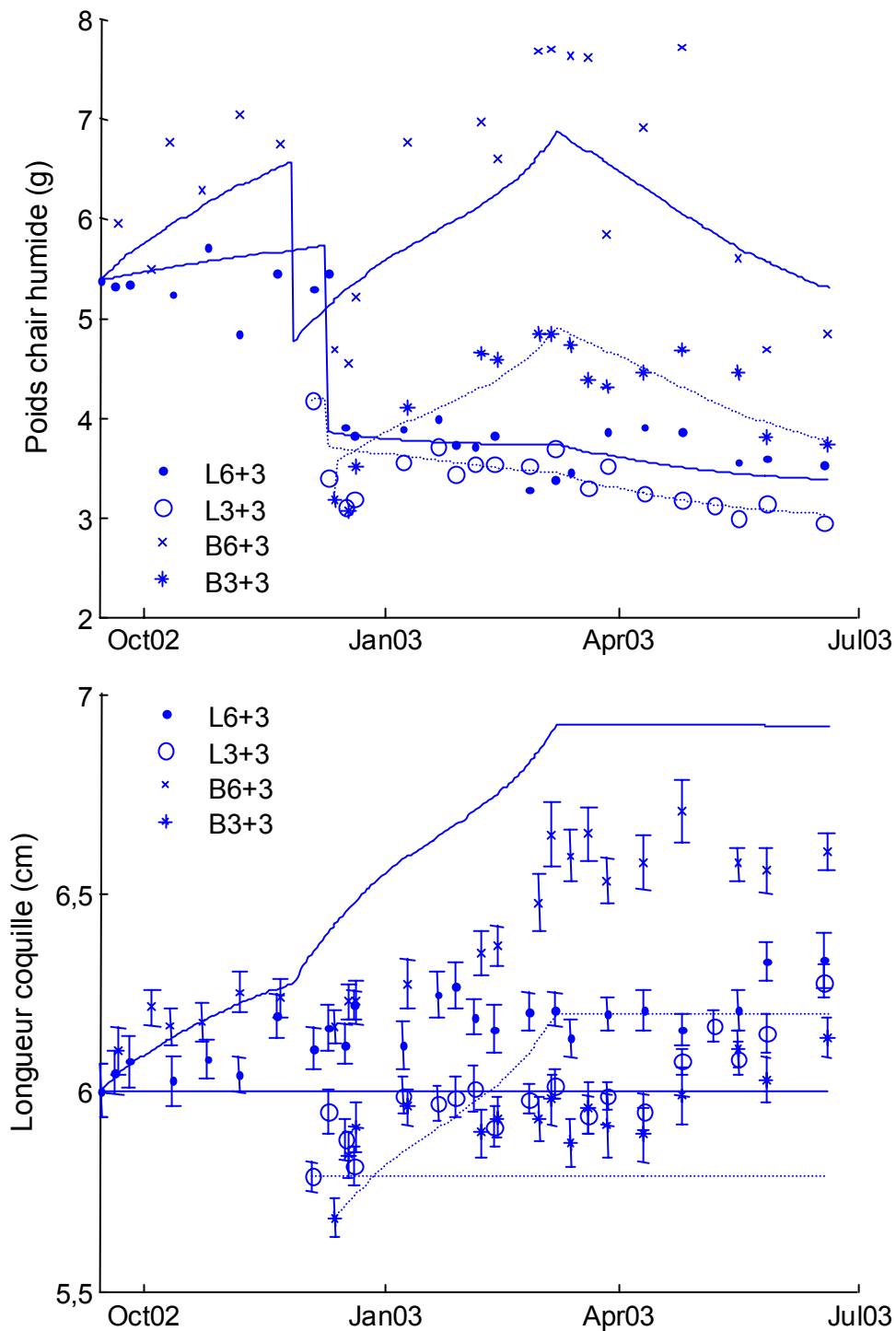


Figure 5.11: Simulation du modèle de croissance, considérant la fonction nutritionnelle comme un paramètre spécifique au site. Modèle 6 à 7 paramètres.: Poids de chair humide en grammes, et longueur de coquille en cm. (Suivi 6+3 en trait plein et Suivi 3+3 en trait pointillé).

4.3 Résultats du test sur la stratégie 2

Le test de stabilité des coefficients a été appliqué pour chaque simplification réalisée sur la stratégie 2, allant du modèle 1 à 12 paramètres, au modèle 9 à 3 paramètres (Tableau 5.16).

Tableau 5.16: Valeurs des tests de Fisher: F, F_α et p: permettant ou pas la validation des simplifications (réduction du nombre de paramètres) réalisées.

Modèle n - n+1	Nombre observations	Nombre paramètres Modèle n	Nombre paramètres Modèle n+1	SCE n	SCE n+1	F	F_α	p	Simplification au risque 5%
1 – 2	83	12	6	0,750	0,894	2,26	2,25	0,046	Acceptée-limite
2 – 3	83	6	5	0,894	0,901	0,63	4	0,430	Acceptée
2 – 4	83	6	5	0,894	0,969	6,49	4	0,012	Rejetée
2 – 5	83	6	5	0,894	0,901	0,64	4	0,427	Acceptée
3 – 6	83	5	4	0,901	0,980	6,88	4	0,010	Rejetée
3 – 7	83	5	4	0,901	0,901	0,008	4	0,925	Acceptée
5 – 7	83	5	4	0,901	0,901	0	4	1	Acceptée
5 – 8	83	5	4	0,901	0,973	6,26	4	0,014	Refusée
7 – 9	83	4	3	0,901	0,981	7	4	0,009	Rejetée

En reprenant le schéma de simplification du modèle 1, le modèle le plus simplifié, gardant au mieux la représentativité des simulations par rapport aux observations ($f = 0,9015$) est le modèle 7 à 4 paramètres (X_K , E_0 , $Shape_{Lazaret}$ et $Shape_{Bages}$), dont un seul coefficient de saturation réglant la fonction nutritive en fonction de la concentration en phéopigments, une valeur de condition initiale et deux valeurs de Shape pour les deux populations étudiés (Figure 5.12).

Le fait de n'utiliser qu'une seule valeur pour le coefficient de saturation de la fonction nutritionnelle permet d'avoir une réponse nutritive spécifique aux conditions trophiques de chacun des trois milieux d'étude.

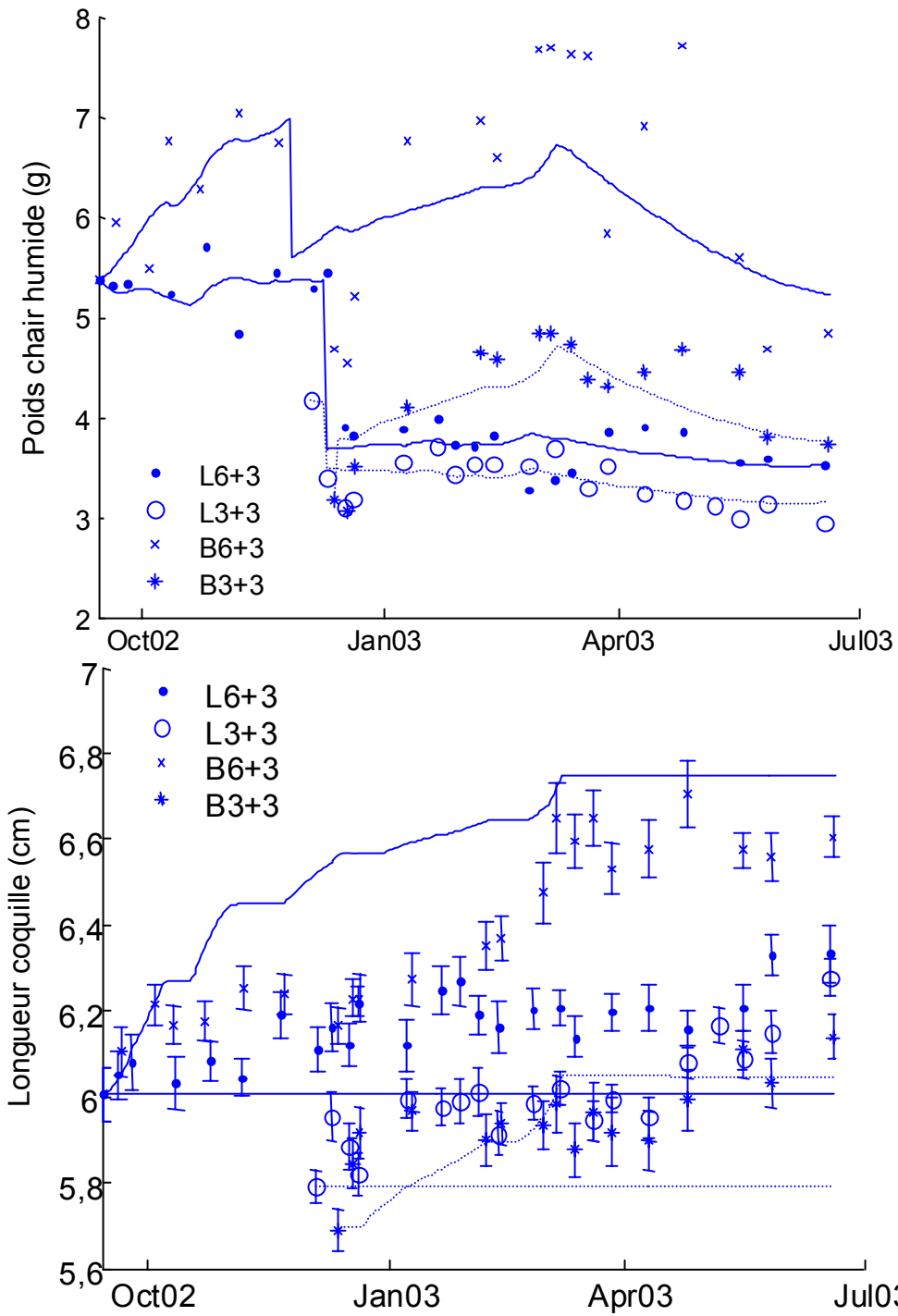


Figure 5.12: Simulation du modèle de croissance, considérant la fonction nutritionnelle variable. Modèle 7 à 3 paramètres.: Poids de chair humide en grammes, et longueur de coquille en cm. (Suivi 6+3 en trait plein et Suivi 3+3 en trait pointillé).

Ainsi, la courbe de fonction nutritionnelle peut alors être représentée sur le graphe suivant (Figure 5.13), montrant son évolution (entre 0 et 1) selon les conditions nutritives du milieu (X), en particulier selon les concentrations en phéopigments relevés dans le milieu ($\mu\text{g/L}$).

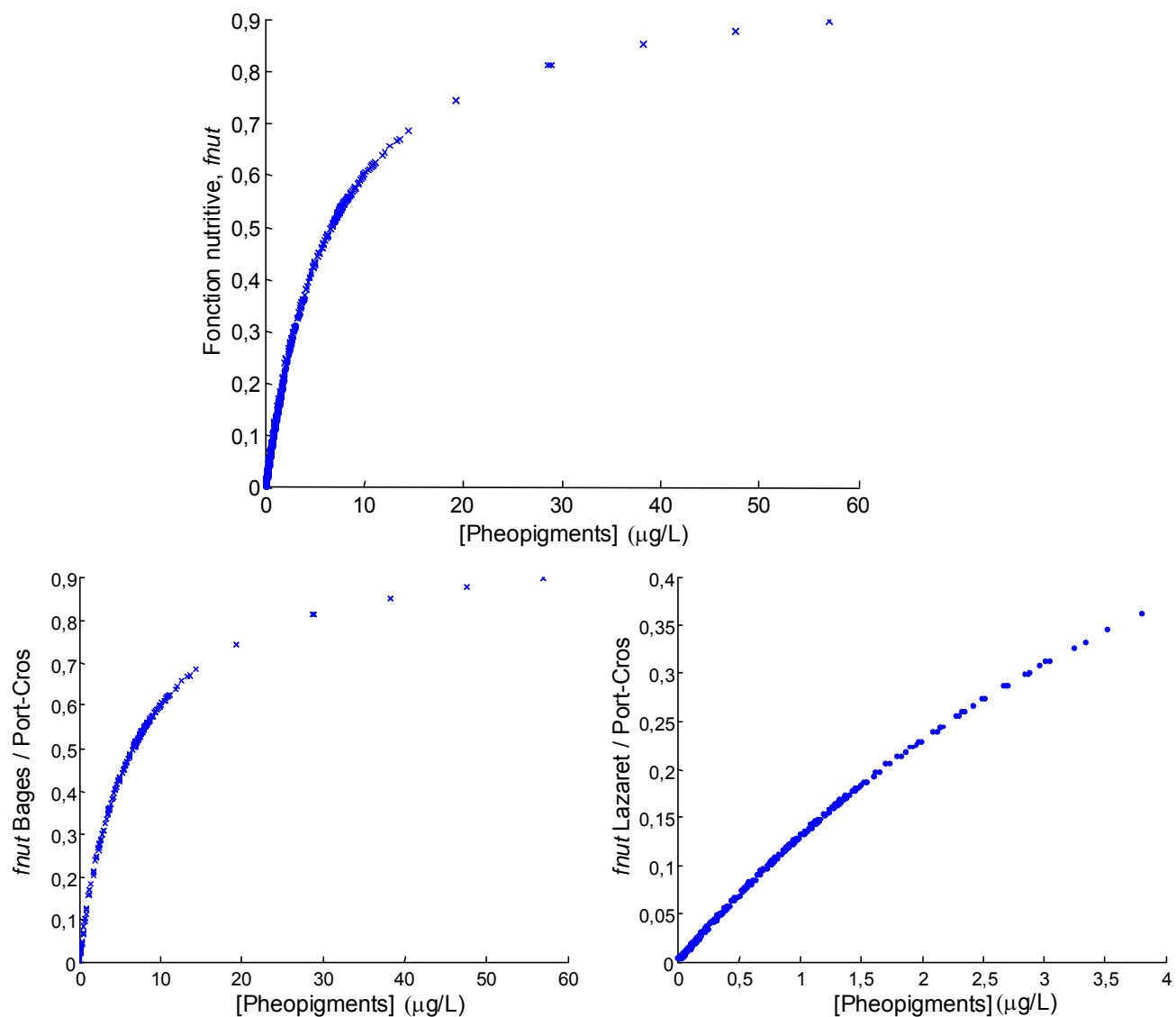


Figure 5.13: Fonction nutritive ($fnut$) pour les différents suivis (en haut: Lazaret, Bages et Port-Cros ; en bas: suivi Bages + Port-Cros et Lazaret + Port-Cros) dépendant de la concentration en phéopigments dans le milieu ($\mu\text{g.L}^{-1}$), par l'intermédiaire du coefficient de saturation X_k , obtenu par optimisation.

5 Analyses de sensibilité

Des analyses de sensibilité ont été réalisées sur plusieurs paramètres pour comprendre leur impact sur les résultats du modèle de croissance (stratégie 2). Leur valeur a été modifiée de $\pm 10\%$ et les résultats de chaque simulation ont été analysés en utilisant un index de sensibilité (SI) appliqué au poids de chaque compartiment et au poids total de l'organisme:

$$SI = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \frac{|X_t^1 - X_t^0|}{X_t^0} \cdot 100$$

où n est le nombre de jours simulés, X_t^0 est le poids total de chair de l'organisme prédit avec la simulation standard à l'instant t et X_t^1 le poids total de chair prédit avec la nouvelle valeur du paramètre analysé. La moyenne des deux index de sensibilité, pour un écart de $+10\%$ et de -10% , est calculée.

Les paramètres qui sont testés sont ceux qui semblent avoir la plus forte incertitude ou encore ceux qui ont été estimés par optimisation, de façon à mieux comprendre leur impact et importance dans le modèle, à savoir:

- le coefficient Shape, obtenu par optimisation;
- le coefficient de saturation X_K , obtenu par optimisation ;
- les conditions initiales du compartiment de réserves $[E]_0$, obtenues par optimisation ;
- le volume à l'état reproductif V_p , obtenu dans la bibliographie ;
- le taux d'ingestion maximum (P_{Xm}), obtenu dans la bibliographie ;
- le coût de maintenance volume spécifique P_m ;
- la densité de stockage maximum $[E_m]$, obtenue dans la bibliographie ;
- le coût de la croissance $[E_G]$, obtenu dans la bibliographie ;
- la fraction d'allocation de l'énergie k , obtenue dans la bibliographie ;
- la température d'Arrhenius, T_A obtenue dans la bibliographie ;
- la perte due à la digestion, $Loss_due_to_digestion$, obtenue dans la bibliographie.

L'étude de sensibilité fournit les résultats suivants (Figure 5.14). Cette analyse met en évidence la sensibilité du modèle au paramètre Shape reliant le volume corporel (soma + réserves) à la longueur de coquille.

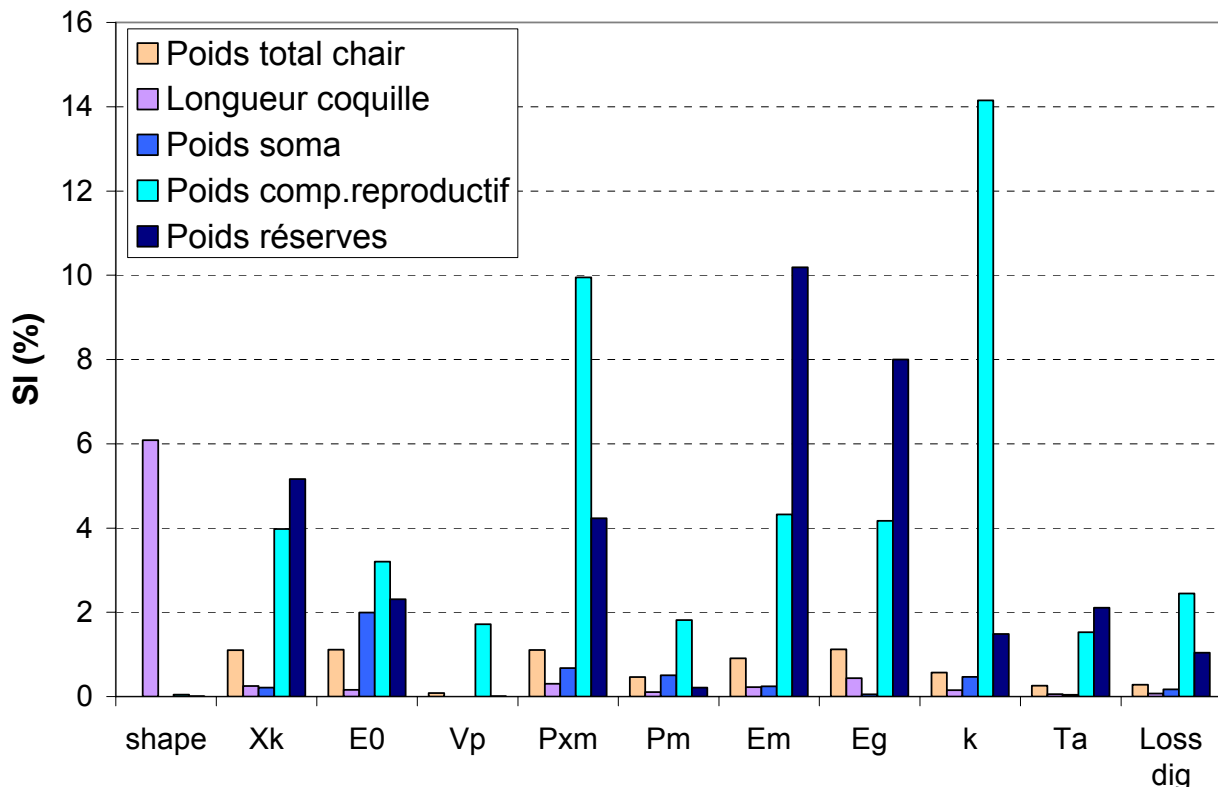


Figure 5.14: Résultats de l'analyse de sensibilité (SI) des paramètres du modèle de croissance sur les différents compartiments de l'organisme.

Une variation minimale de $\pm 10\%$ induit une variation de plus de 6% sur la longueur de coquille alors que l'effet n'est pas prononcé sur le poids de chair ($< 1\%$). Les autres paramètres ont des effets beaucoup plus faibles sur la longueur de coquille, inférieurs à 1%.

En regardant leurs effets sur le poids de chair, la sensibilité du modèle reste faible. Par contre, des variations importantes du compartiment reproductif et des réserves sont notées, jusqu'à 14% pour le premier avec le paramètre k d'allocation d'énergie et 10% pour le second avec le paramètre E_m de densité de stockage. Ces variations importantes n'ont qu'un impact mineur sur le poids total qui en est issu, mais dépendant principalement du poids du soma.

En regardant, dans la littérature, la gamme des paramètres utilisés sur les sites optimisés par rapport au 10% fixé, l'effet peut être mieux considéré. Ainsi, par exemple, le coefficient Shape (Tableau 5.4) peut avoir des valeurs variant de 0,285 (Cardoso *et al.*, 2001) à 0,394 (Kooijman, 1988), ce qui fait un écart de 0,11, soit de plus ou moins 29% autour d'une valeur moyenne. Bien entendu, la signification donnée à ce paramètre peut varier entre les références, expliquant de telles différences. Ainsi, alors que dans la théorie DEB définie par Kooijman, il relie directement le volume de soma à la longueur de coquille, dans certains travaux, la composante des réserves est minimisée et c'est donc le volume corporel ou biovolume (soma + réserves) qui est liée avec la taille.

Un autre paramètre qui a une variabilité importante dans la bibliographie est le taux d'ingestion maximum (P_{Xm}) (entre 125 et 180 $J.cm^{-2}.jour^{-1}$, soit une différence de 55 $J.cm^{-2}.jour^{-1}$ ou de 36%) ou encore la fraction d'allocation d'énergie k (entre 0,65 et 0,94, soit une différence de 0,29 ou de 36%).

6 Discussions et conclusions

6.1 Validité, pertinence des estimations et de la stratégie de simulation

La vérification du modèle est un test logique interne. Dans cette étude, le modèle réagit de façon logique et reproduit avec un certain réalisme l'évolution temporelle du poids de chair total et de la longueur de coquille de la moule sur des sites aux caractéristiques trophiques et environnementales différentes. Deux variables forçantes essentielles gouvernent ces évolutions de croissance: la température de l'eau et la concentration en phéopigments. Ces deux variables ont un rôle primordial, interagissant au sein de l'environnement.

Comme cela est visible sur les figures 5.11 et 5.12 de croissance tissulaire et coquillière des modèles sélectionnés pour les deux stratégies de modélisation, les écarts « estimations – observations » restent toujours inférieurs à 10 %, montrant un bon ajustement du modèle aux données. En observant de plus près, il est à noter que les différentes périodes de variations du poids de chair sont retrouvées par le modèle: croissance, ponte et amaigrissement quelque soit le site et le suivi.

En terme de croissance coquillière, les résultats sont moins satisfaisants, en particulier pour le site du Lazaret où le modèle ne simule aucune augmentation de la longueur de coquille. Ceci met en évidence la difficulté sur une période aussi courte de retrouver un parallélisme clair entre la croissance tissulaire et la croissance coquillière, cette dernière se faisant par à coups laissant ainsi des stries sur la coquille. Par contre, sur le site de Bages, l'évolution globale des observations est retrouvée par le modèle.

La stratégie utilisant la fonction nutritionnelle variable (stratégie 2), dépendant de la concentration en phéopigments dans le milieu a un critère d'ajustement moins bon (Modèle 7 à 5 paramètres, $f=0,9015$) que la stratégie 1, utilisant des constantes nutritionnelles (Modèle 6 à 7 paramètres, $f=0,8041$). Cela dit, avec moins de paramètres, elle donne des résultats très satisfaisants, en sous-estimant légèrement les pontes, alors que la stratégie 1 a tendance à bien estimer ces périodes mais à sur-évaluer la croissance coquillière.

La cohérence du modèle peut être estimée en faisant la corrélation entre les valeurs observées et les valeurs prédites (Figure 5.15). Des coefficients de corrélation (R^2) entre les valeurs prédites et les valeurs observées de 0,89 (stratégie 1) et de 0,88 (stratégie 2) sont obtenus montrant la précision du modèle.

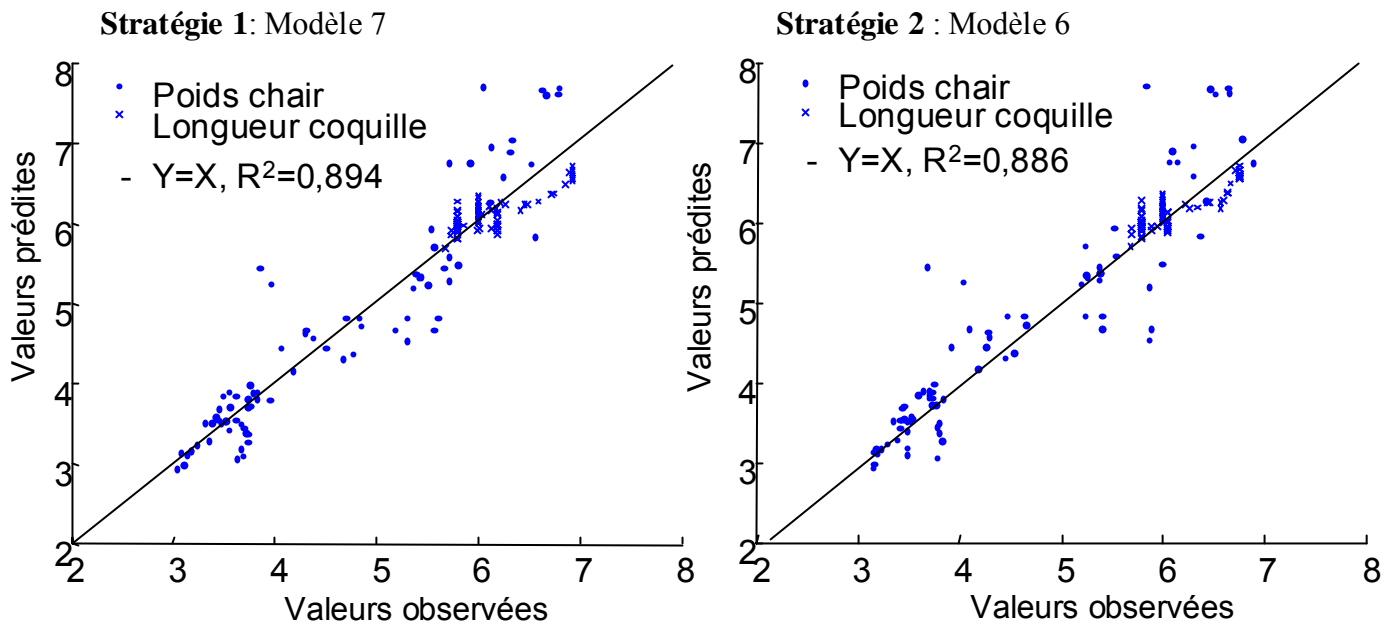


Figure 5.15: Corrélation entre les valeurs observées et les valeurs simulées (poids humide chair et longueur coquille) pour les deux modèles de croissance sélectionnés.

En dehors de la validité du modèle, ces résultats nous amènent à nous questionner quant à la pertinence des estimations et de la stratégie de suivi et des mesures réalisées. Tout d'abord, la fréquence et la période choisies des mesures des paramètres biométriques semblent bonnes, avec toutefois le regret de ne pas avoir fait durer l'expérimentation sur une année complète, pour en avoir le cycle annuel. Un autre point observable est la variabilité des mesures de poids et de longueur de coquille, mettant en évidence l'importance et la nécessité de faire des réplicats. Dans notre étude, l'objectif final étant la modélisation de la bioaccumulation des métaux traces, le poids de chair est la somme du poids de plusieurs individus, des pools étant fait pour mesurer les concentrations en métaux par la suite. De ce fait, aucune variabilité du poids de chair n'est calculable, contrairement à la longueur de coquille où les écart-types permettent de vérifier la précision du modèle. En effet, le modèle est précis si l'erreur (prédiction/observations) est inférieure à l'erreur d'observations.

De plus, l'ajustement du modèle pourrait être amélioré en réalisant des mesures physiologiques des différents compartiments modélisés: poids du soma, poids du compartiment reproductif afin de mieux maîtriser l'importance de chacun et de vérifier sur *Mytilus galloprovincialis* l'allocation d'énergie entre les différents processus.

Un autre point critiquable est la difficulté de corréler, sur une durée aussi courte, la croissance tissulaire et la croissance coquillière. Ici, la longueur coquillière a été utilisée pour ajouter une validation autre que par le poids. Il est clair que la simulation de cette croissance peut être améliorée, avec par exemple la prise en compte d'un arrêt après la période de ponte.

6.2 Comparaison entre sites: interprétation du fonctionnement trophique, simulation long terme et répartition des flux

Dans cette étude, le modèle a été appliqué à trois sites aux caractéristiques trophiques et environnementales différentes: la baie du Lazaret est un site oligotrophe avec des caractéristiques hydrologiques relativement stables pendant la période d'étude. L'étang de Bages est, quant à lui, un site mésotrophe lagunaire. Du fait que ce soit un milieu fermé, une variabilité importante des paramètres physico-chimiques et trophiques est observée. Compte tenu de sa configuration, l'hydrologie de cet étang est tributaire des conditions météorologiques (fortes pluies, vents importants) amplifiées par un bassin versant important. Enfin, l'île de Port-Cros est un site oligotrophe, de type mer ouverte. Lors de la période d'étude, les conditions hydrologiques sont stables et peu soumises aux variations environnementales. Les performances de croissance simulées sont en adéquation avec les observations du milieu et donc avec les conditions trophiques et environnementales (Blackmore et Wang, 2004). Les différences de conditions trophiques des trois sites sont interprétées par le modèle.

Toutefois, les mesures environnementales réalisées ne servent qu'en partie à la simulation du modèle de croissance. En effet, seules la température et la concentration en phéopigments dans l'eau sont utilisées comme variables forçantes. Il est clair que les autres mesures nous permettent de définir l'environnement étudié et pourraient à terme être intégrées au modèle, mais des études complémentaires sont nécessaires pour cela. Par exemple, les travaux de (Dowd, 1997; Rouillon et Navarro, 2003) sur l'effet de la qualité/quantité de la nourriture permettraient de mieux définir la fonction nutritive qui a un rôle majeur dans l'acquisition d'énergie, puis dans l'évolution des différents compartiments par l'intermédiaire de l'allocation d'énergie. En effet, dans notre étude, cette fonction reste toutefois limitée et très simplifiée comparé à la complexité du processus de la nutrition.

La simulation du modèle sur du long terme a été réalisée sur le site de Bages, concentration en nourriture constante et température variable (Figure 5.16).

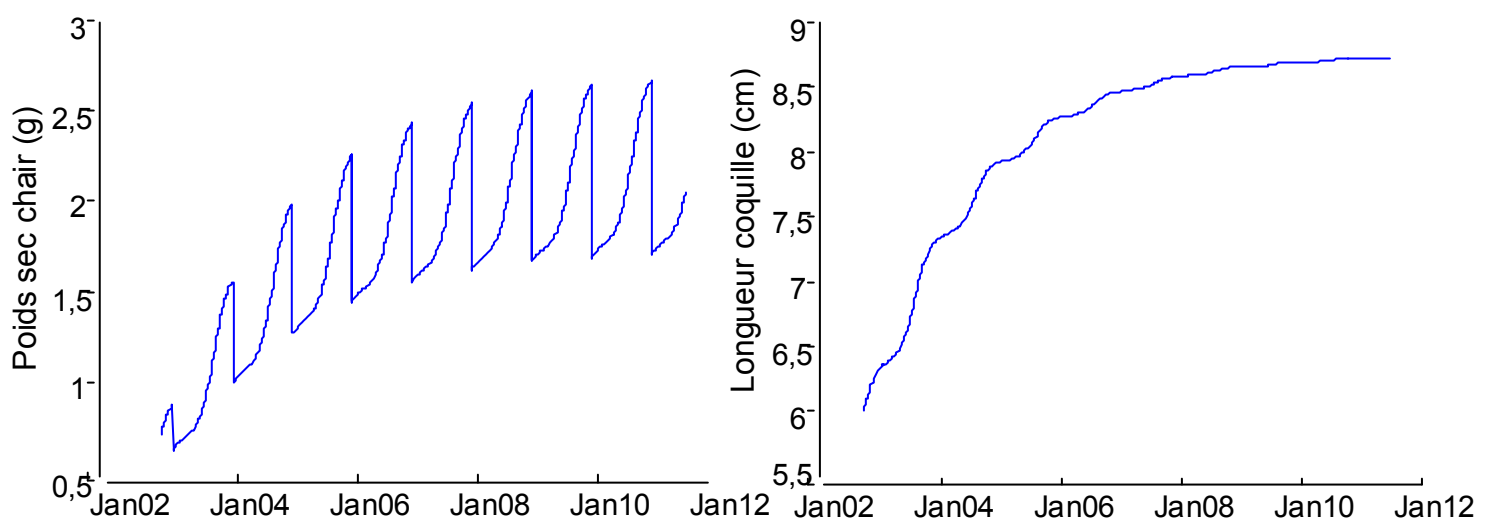


Figure 5.16: Simulation du modèle de croissance sur le long terme: 10 ans. Résultats de l'évolution temporelle du poids sec de chair (g) et de la longueur de coquille (cm).

La concentration en phéopigments est considérée constante (moyenne des observations réalisées sur le site de Bages) durant la période de simulation de 10 ans, et la température variable selon une fonction sinusoïdale. Les résultats montrent la stabilité et surtout la cohérence du modèle sur le long terme. Un plateau de saturation est approché, montrant les limites de croissance de l'organisme. La longueur maximale sur ce site de Bages semble être proche de 9 cm, valeur qui est en très bonne adéquation avec les valeurs maximales référencées (10-15 cm) pour le genre *Mytilus* (Tebble, 1976) et simulées dans les autres modèles de croissance (Cardoso *et al.*, 2001).

Après avoir vérifié les propriétés du modèle, le bilan de flux peut être dressé pour les quatre processus majeurs: croissance, maintenance, reproduction et maintenance reproductive pour les trois sites d'étude (Figure 5.17).

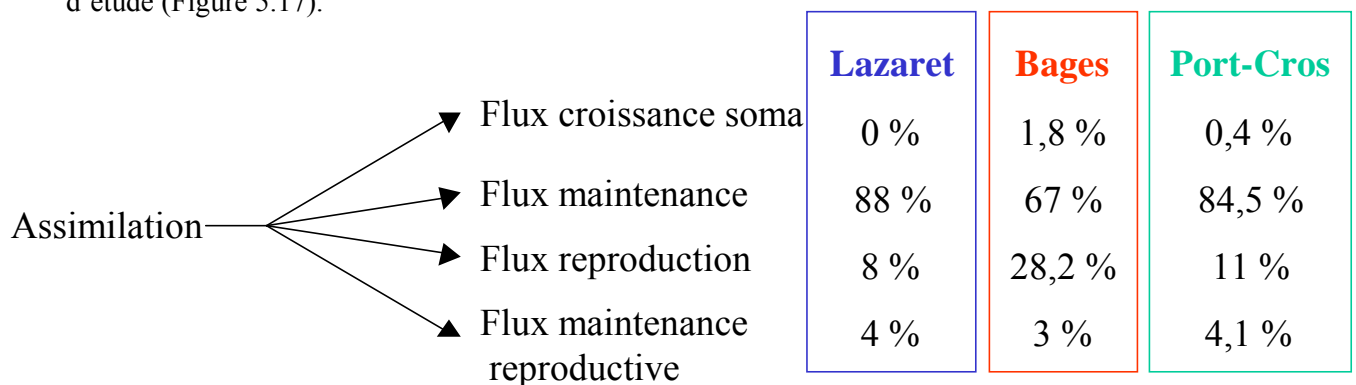


Figure 5.17: Répartition des flux d'énergie (%) entre la croissance somatique, la maintenance globale, la reproduction et la maintenance reproductive pour chacun des trois sites d'étude.

De cette façon, deux stratégies de croissance sont observables: la première sur le Lazaret et Port-Cros où la croissance somatique est nulle, l'énergie servant essentiellement à la maintenance ; la seconde sur Bages où la croissance somatique et la reproduction consomme une part plus importante de l'énergie. Ceci met en évidence la performance de croissance clairement dépendant des conditions nutritives du milieu. Ainsi, en milieu oligotrophe comme sur le Lazaret ou sur Port-Cros, l'allocation d'énergie privilégie la maintenance de l'organisme au profit de la croissance somatique et de la reproduction. Au contraire, en milieu plus riche comme sur l'étang de Bages, ces deux processus prennent une part plus importante permettant le développement de l'organisme à l'échelle individuelle puis à l'échelle de la population. Sur Port-Cros, la répartition d'énergie ressemble beaucoup à celle du Lazaret avec une moindre importance donnée à la reproduction. Le cycle biologique est plus avancé et l'organisme est en re-initialisation de son cycle reproductif. Le modèle simule clairement le cycle biologique énergétique et l'adaptation de l'allocation énergétique de la moule aux conditions trophiques du milieu (Rodhouse *et al.*, 1986). Ces résultats sont aussi en adéquation avec les travaux réalisés sur d'autres espèces de moules, telle que la moule zébrée *Dreissena polymorpha* sur laquelle des bilans énergétiques ont été dressés par des mesures des dépenses métaboliques (consommation d'oxygène et excrétion d'ammoniac, coûts de reproduction, variation masse corporelle et production

de fèces) (Stoeckmann et Garton, 1997). Il a été trouvé que les dépenses métaboliques représentent plus de 90 % de la consommation d'énergie. De plus, l'allocation change selon la taille de l'organisme: pour les moules de moins de 15 mm, la croissance somatique tient une part importante tandis que pour celles de plus de 15 mm, l'énergie est allouée à la reproduction plutôt qu'à la croissance somatique (Stoeckmann et Garton, 1997).

Cette répartition énergétique est retrouvée dans différentes études réalisées sur *Mytilus edulis*, comme celles de Rodhouse qui réalise le budget de carbone et d'azote sur deux types de cultures et donne les résultats suivant: 4,3 % pour la croissance somatique, 81,4 % pour la maintenance (respiration, etc.) et 14,3 % pour la reproduction (Rodhouse *et al.*, 1985). Le calcul de la perte d'énergie lors de la ponte montre des différences d'allocation considérable selon le type de population (sauvage ou en culture): à savoir 55 % du budget de carbone et d'azote pour les sauvages et 20 % pour les populations en culture (Rodhouse *et al.*, 1984). Cette étape primordiale dans le cycle reproductif est retrouvée dans les observations et simulée par le modèle.

Le bilan énergétique de l'organisme est bien représenté par le modèle qui intègre tous les processus en liaison avec les gains et pertes d'énergie, ce qui permet la détermination de la quantité d'énergie disponible pour sa croissance et sa reproduction. Ce modèle physiologique, en plus d'être un indicateur du taux de croissance, peut-être considéré comme un indicateur de la condition physiologique de l'organisme du fait de sa grande sensibilité aux changements environnementaux et de sa précision. La dynamique du modèle repose sur la prise en compte des flux trophiques: les flux entrants et sortants intégrant la consommation interne, telle qu'elle est connue par les lois bioénergétiques applicables aux différentes espèces (lois de filtration et d'assimilation, lois génériques d'allocation d'énergie ingérée). La qualité nutritionnelle du milieu est estimée par le modèle dans la fonction nutritive *fnut*. Ce type d'évaluation est très intéressant de par son impact sur l'allocation d'énergie et sert d'index descriptif du site étudié (Cartier *et al.*, 2004).

6.3 Application et validation sur d'autres sites: Généricité du modèle

Un des objectifs des modèles basés sur la théorie des budgets énergétiques est qu'ils ne doivent pas être spécifiques à l'espèce ou à un site particulier. Dans cette optique générique et à des fins de validations supplémentaires, ce modèle a été appliqué sur des sites d'étude différents.

a. Données Gangnery (2003)

Les données de suivis de croissance réalisés sur des populations de bivalves en élevage (*Crassostrea gigas* et *Mytilus galloprovincialis*) dans le bassin de Thau (Méditerranée, France) ont été utilisées (Hamon, 1983; Gangnery, 2003; Gangnery *et al.*, 2004). Toutes les valeurs des paramètres écophysiologiques utilisées auparavant ont été gardées. Seul le coefficient de saturation intervenant dans la fonction nutritionnelle et le coefficient Shape spécifique à la population de moules locales sont estimés. La température est issue des observations réalisées dans son étude. Les résultats suivant sont obtenus (Tableau 5.17 et Figure 5.18). La fonction nutritionnelle dépend de la concentration en chlorophylle totale mesurée dans le milieu.

Tableau 5.17: Valeurs des paramètres estimés (X_k et Shape) sur les 2 suivis de croissance de *Mytilus galloprovincialis* réalisés par Gangnery (2003).

X_k (fonction [Chla])	Shape _{sui1}	Shape _{sui2}
1,42	0,228	0,268

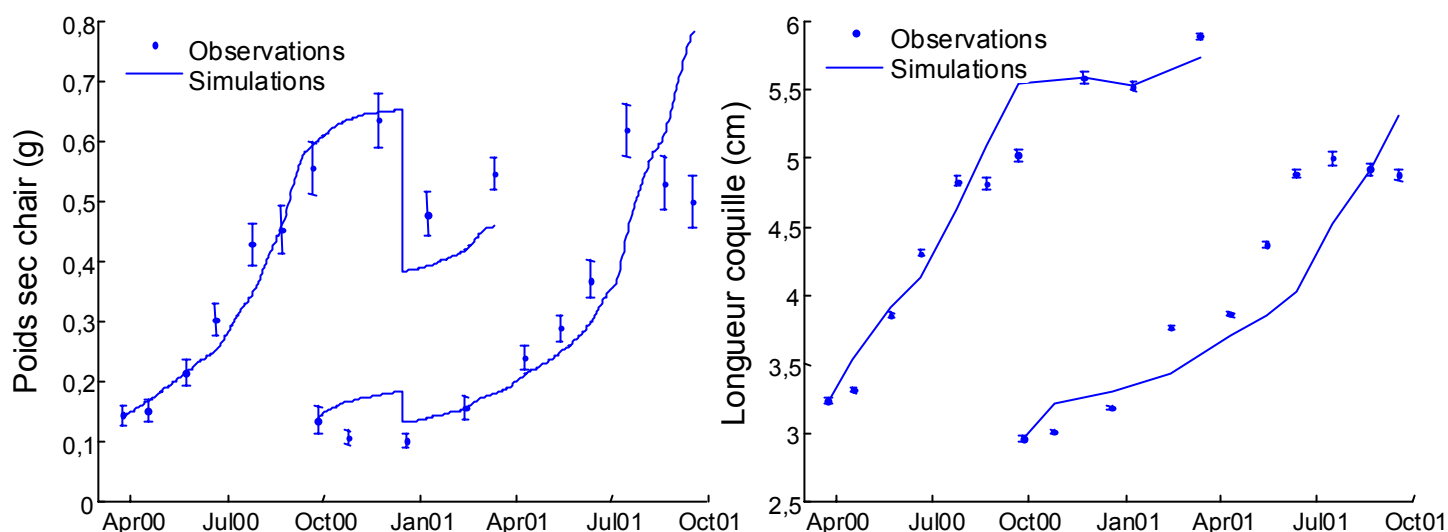


Figure 5.18: Simulation du modèle sur les données de suivis de croissance de la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur l'étang de Thau: Données Gangnery (2003).

Le modèle simule bien la croissance tissulaire et coquillière des moules sur le site de Thau. La plasticité du coefficient Shape est confirmée ici, avec une valeur de 0,23 pour le premier suivi et de

0,26 pour le second suivi. Par contre, la valeur du coefficient de saturation de la fonction nutritive est identique pour chacun des deux suivis. C'est par corrélation avec la concentration en chlorophylle totale que la fonction nutritive s'ajuste le mieux sur ce site.

b. Données Borchardt (1985)

Une autre application du modèle de croissance a été réalisée sur les données de Borchardt (1983). En effet, celui-ci a étudié l'influence de la quantité de nourriture sur les cinétiques d'accumulation et de perte du Cd chez *Mytilus edulis*. Il fournit donc une base intéressante quant à l'évolution temporelle de la contamination du Cd au sein de la moule.

Borchardt (1985) a étudié les relations entre l'accumulation nette de carbone et la cinétique de capture du Cd. Pour cela, les efficacités d'assimilation ont été calculées en utilisant les ratios des poids humides de nourriture et de fèces. Des suivis de croissance ont donc été réalisés sur *Mytilus edulis* provenant de la baie anglaise. Leur longueur initial était de 17 à 20 mm. L'utilisation de moules immatures permet de suivre par la suite la perte de carbone lors de la production de gonades. Les moules ont été adaptées à une température de 15°C et à une salinité de 35 pendant une période de 20 jours. Les moules ont été nourries avec quatre quantités différentes d'*Isochrysis galbana* allant de 4,8 à 0,63 mg/jour. De nombreux paramètres physiologiques et allométriques tels que l'activité du C¹⁴ dans les tissus et dans la coquille, les poids humides et secs de tissus mais aussi les longueurs et poids de coquille, ont été analysés après 2, 4, 8, 17, 33 et 75 jours. Ce travail constitue donc un suivi complet utilisable pour une application du modèle de croissance.

Ainsi, à partir des données de poids de chair, de longueur de coquille et des valeurs de concentrations en nourriture testée (Borchardt, 1983; Borchardt, 1985), le coefficient de saturation intervenant dans la fonction nutritive et le paramètre Shape ont été calibrés. Les résultats suivant sont obtenus (Tableau 5.18 et Figure 5.19).

Tableau 5.18: Valeurs des paramètres estimés (X_k et Shape) sur les suivis de croissance de *Mytilus edulis* réalisés par Borchardt (1985).

X_k (fonction [<i>I.galbana</i>])	Shape
12,571	0,289

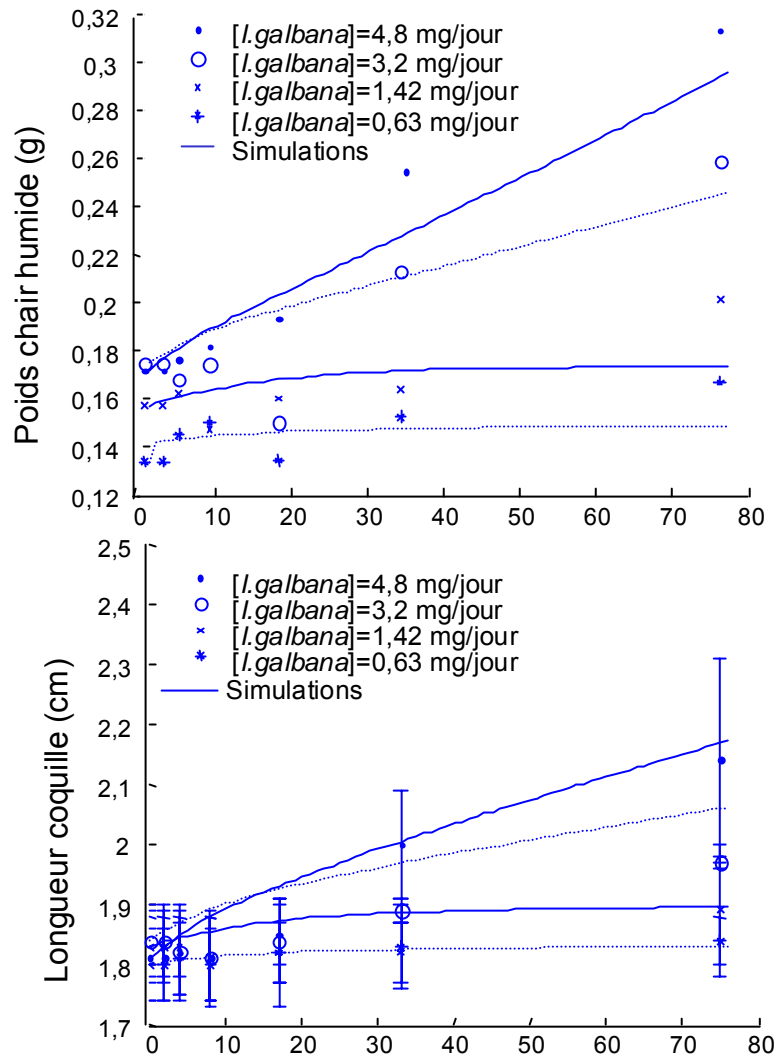


Figure 5.19: Simulation du modèle sur les données de suivis de croissance de la moule, *Mytilus edulis*, réalisés en laboratoire par Borchardt (1985).

Ainsi, le modèle reproduit les croissances tissulaires et coquillères des différents suivis de moules nourries avec quatre quantités différentes d'*Isochrysis galbana* allant de 0,63 à 4,8 mg/jour. La fonction nutritive est bien intégrée et montre que le modèle s'applique aisément à des milieux trophiques différents mais aussi à des stades individuels différents. En effet, les moules sont ici très petites et encore à un stade immature. Les capacités génériques du modèle sont démontrées une nouvelle fois dans cet exemple.

c. Données RINBIO 2000

Une autre application du modèle de croissance est l'analyse inverse des données de RINBIO pour en déduire la fonction nutritive (*fnut*), nous renseignant quant aux caractéristiques trophiques du milieu. Les données RINBIO 2000 ont été utilisées, nous fournissant les variations de poids de chair et de hauteur de coquille. Les données suivantes sont obtenues pour tous les sites (hors Corse) (ns = numéro de site) du réseau (hors Corse).

En dehors des étangs qui n'obéissent pas à cette configuration (ns = 78:90), elles mettent en évidence un gradient de croissance Est-Ouest, les poids de chair augmentant en allant vers l'Ouest (Figure 5.20).

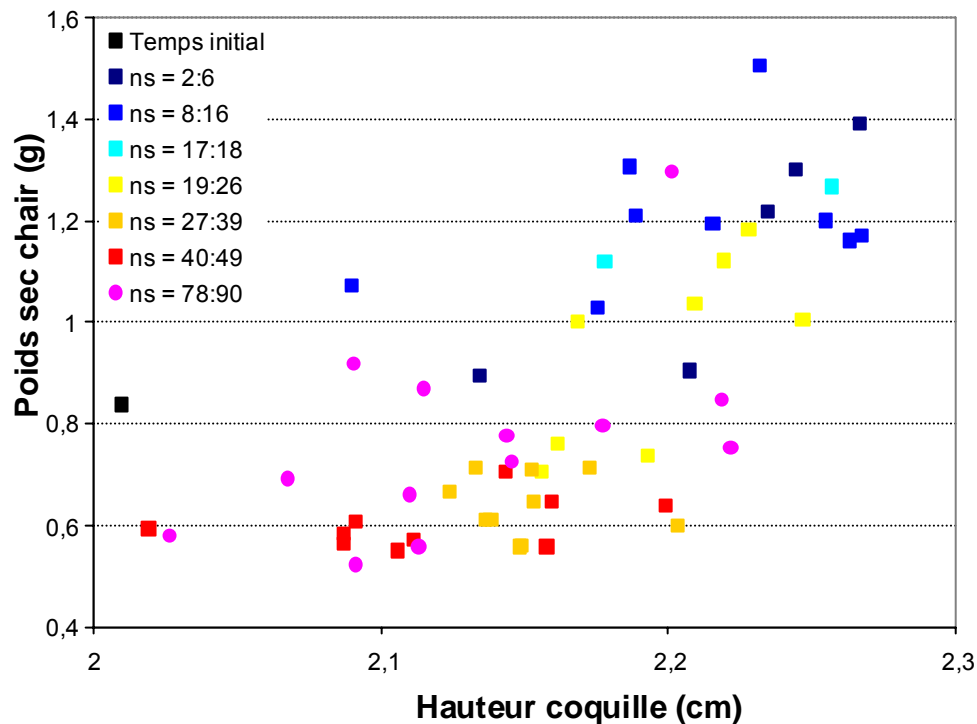


Figure 5.20: Résultats des poids sec de chair et des hauteurs de coquille des différents sites du réseau RINBIO 2000. (ns=78:90 pour les Etangs).

Pour la température (Figure 5.21), les réseaux REPHY, RMIC et RNO-Hydro fournissent des suivis aux dates RINBIO 2000 pour plusieurs des sites concernés à savoir d'Ouest en Est: Barcarès (ns=6), Marseillan (ns=12), Saintes-Maries (ns=17), Carteau (ns=19), Toulon (ns=31) et Beaulieu (ns=48). Les différents sites du réseau sont alors regroupés selon ces six suivis de température (Figure 5.21). Pour les étangs, trois suivis ont été réalisés: sur l'étang d'Ayrolle (ns=82), l'étang de Thau Nord (ns=84) et l'étang du Prévost (ns=86).

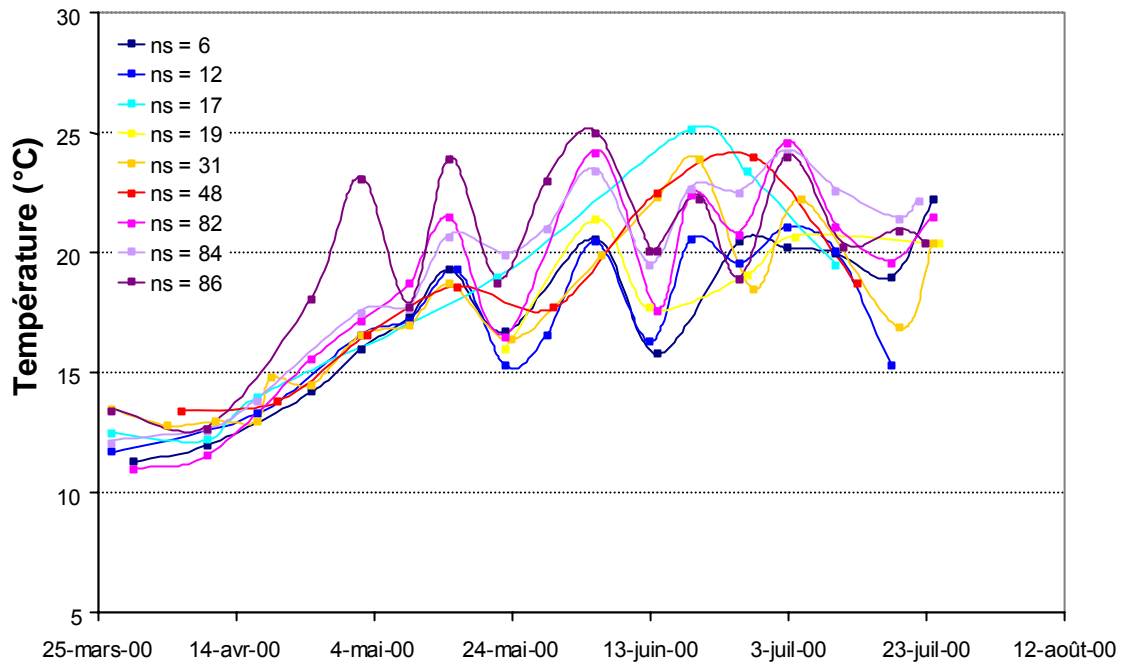


Figure 5.21: Suivis de température sur neuf sites du réseau RINBIO 2000. Données REPHY, RMIC et RNO-Hydro: Barcarès (ns=6), Marseillan (ns=12), Saintes Maries (ns=17), Carteau (ns=19), Toulon (ns=31), Beaulieu (ns=48), Ayrolle (ns=82), Thau Nord (ns=84) et Prévost (ns=86).

Au temps initial de la transplantation (fin mars, début avril 2000), le gradient Ouest-Est de température est observable, les températures augmentant en allant vers l'Est. Peu à peu, ce gradient s'atténue avec des variations temporelles plus ou moins importantes durant la période d'étude. L'évolution temporelle de la température reste globale dans l'ensemble de ces cinq sites, avec une tendance à l'augmentation jusqu'en fin juin, puis à une légère diminution.

Ces données sont intégrées au modèle, afin de rechercher les paramètres $fnut$ et le ShapeH (ici reliant le poids sec à la hauteur de coquille et non à la longueur de coquille) et la condition initiale du compartiment de réserves. Dans un premier temps, les valeurs de la condition initiale du compartiment de réserves et du ShapeH ont été recherchées. Pour cela, l'optimisation a été réalisée sur deux sites: celui où la croissance est la plus forte (Argelès) et celui où elle est la plus faible (Hyères). Une fois ces deux valeurs obtenues, la fonction nutritive a été recherchée, site par site. Les résultats suivants ont été obtenus (Tableau 5.19 et Figure 5.22 et 5.23).

Tableau 5.19: Valeurs des paramètres estimés (E_0 , ShapeH et $fnut$) sur les suivis de croissance de *Mytilus galloprovincialis* réalisés lors de campagne RINBIO 2000.

E_0	ShapeH
3,843	0,914

Station	ns	$fnut$	Station	ns	$fnut$	Station = Etang (Etg)	ns	$fnut$
Banyuls (01A)	2	0,3147	Bandol-Sanary (21B)	27	0,1427	Etg Leucate (04B)	78	0,1639
Port Vendres (01B)	3	0,3062	Siciè (21C)	28	0,1427	Etg Lapalme (05A)	79	0,1253
Argelès (02A)	4	0,7229	St Mandrier (22A)	29	0,0332	Etg Bages Sud (06C)	80	0,001
Canet plages (02B)	5	0,6511	Toulon gde rade (22B)	30	0,1354	Etg Bages Nord (06C)	81	0,074
Barcares (02C)	6	0,5862	Toulon petite rade (22C)	31	0,0946	Etg Ayrolle (06A)	82	0,001
Fleury (07B)	8	0,533	Giens (23A)	32	0,0149	Etg Thau Sud (09A)	83	0,2139
Valras Ouest (07D)	9	0,459	Hyères Ouest (23B)	33	0,001	Etg Thau Nord (09B)	84	0,273
Valras Est (07D)	10	0,4257	Hyères Est (23B)	34	0,001	Etg de Vic (11A)	85	0,2931
Agde (07C)	11	0,5655	Port-Cros (23C)	35	0,0624	Etg Prevost (11B)	86	0,2039
Marseillan (08A)	12	0,5412	Lavandou (24A)	36	0,0271	Etg Ingrill (11C)	87	0,3435
Sète (08B)	13	0,5527	Cavalaire (24B)	37	0,0508	Etg Méjean (12A)	88	0,1069
Frontignan (10A)	14	0,6456	Pampelone (25A)	38	0,0026	Etg Ponant (13A)	89	0,6688
Palavas (10C)	15	0,8017	St Tropez (26A)	39	0,0508	Etg Berre (17A)	90	0,001
Grau du Roi (10B)	16	0,5736	Fréjus Ouest (27A)	40	0,0643			
Saintes Maries (15A)	17	0,6217	Fréjus Est (27B)	41	0,1301			
Emb. Rhône (15B)	18	0,5003	Cannes Ouest (28A)	42	0,001			
Carteau (16C)	19	0,4966	Cannes Est (28B)	43	0,0738			
Ponteau (16B)	20	0,4257	Antibes (29A)	44	0,001			
Carry (18A)	21	0,4004	Emb du Var (29D)	45	0,001			
Marseille Nord (19A)	22	0,4004	Apt Nice (29B)	46	0,0271			
Marseille Sud (19B)	23	0,5493	Nice (29C)	47	0,001			
Cortiou (20A)	24	0,1301	Beaulieu (30B)	48	0,005			
Cassis (20B)	25	0,1707	Menton (30A)	49	0,001			
La Ciotat (21A)	26	0,1914						

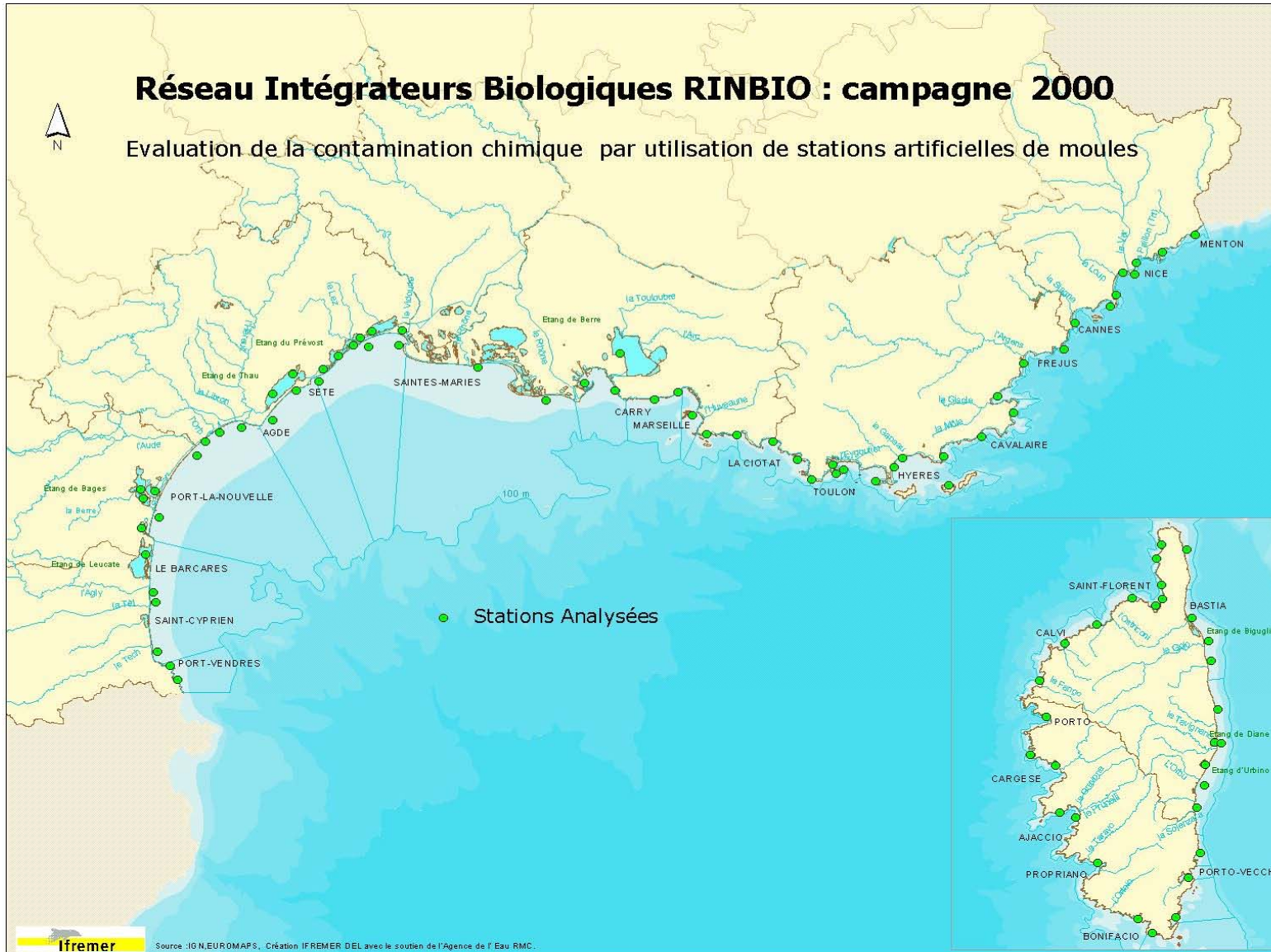


Figure 5.22: Stations du réseau de surveillance RINBIO (campagne 2000).

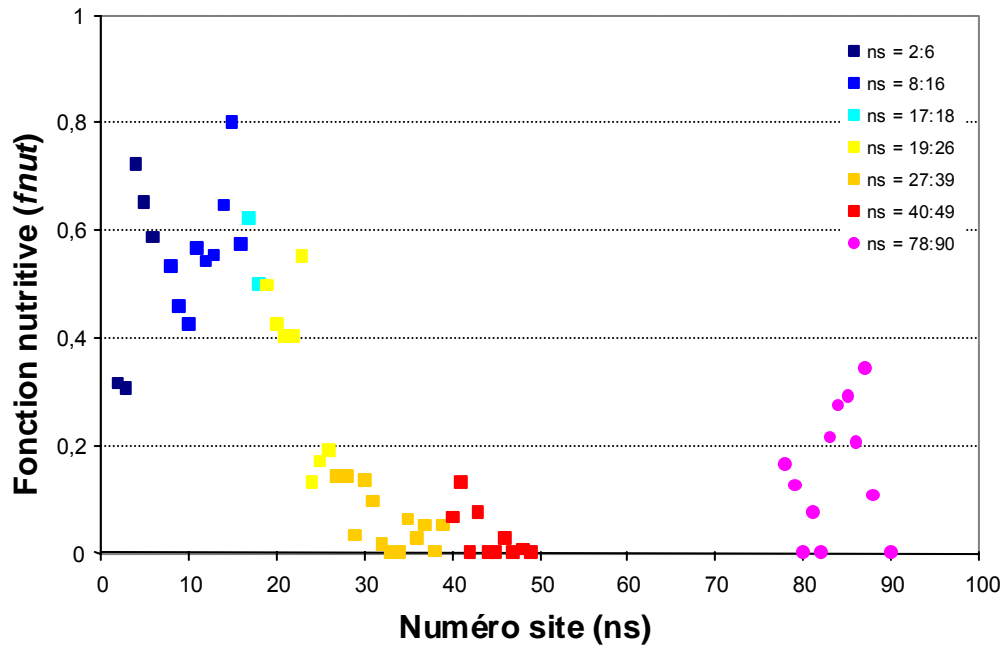


Figure 5.23: Représentation schématique des valeurs des paramètres (*fnut*) obtenus sur les suivis de croissance de *Mytilus galloprovincialis* réalisés lors de campagne RINBIO 2000. Gradient Ouest-Est. (ns =78:90 pour les Etangs).

Le résultat de l'estimation de la fonction nutritive, *fnut*, considérée comme une constante, met en évidence un gradient Est-Ouest, avec une nette augmentation en allant vers l'Ouest. Ceci met donc l'accent sur les différences de caractéristiques trophiques des sites étudiés dans le cadre de RINBIO. Ce gradient, inverse au gradient de température, influe et force directement la croissance de *Mytilus galloprovincialis*, qui suit la même évolution avec une croissance plus élevée à l'Ouest qu'à l'Est où la nourriture est en faible quantité dans le milieu, entraînant une perte de poids non négligeable. Le forçage environnemental trophique est supérieur à celui de la température.

Ces gradients ne sont pas observés sur les étangs (ns=78:90). Cette estimation nous permet de caractériser la potentialité trophique de chacun des sites RINBIO, celle-ci intervenant par la suite sur les capacités de bioaccumulation de l'organisme bioindicateur.

La cohérence du modèle peut être estimée en faisant la corrélation entre les valeurs observées et les valeurs prédites (Figure 5.24).

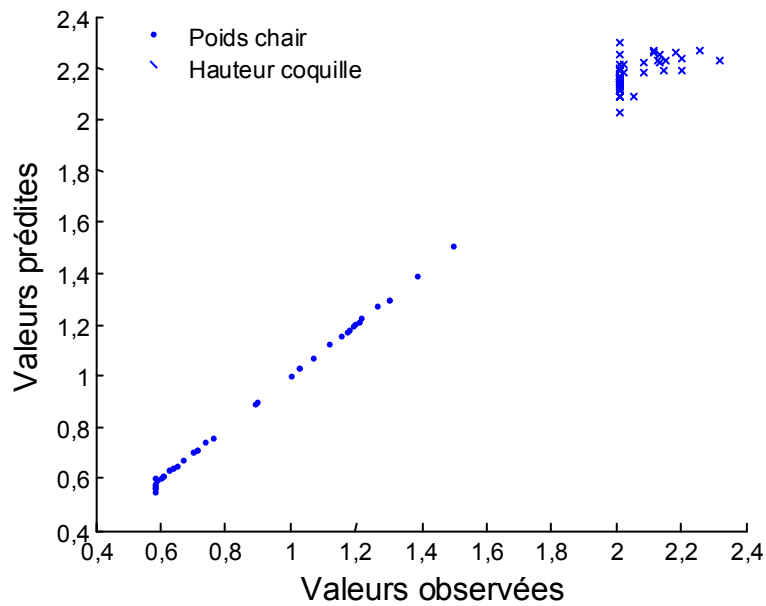


Figure 5.24: Corrélation entre les valeurs observées et les valeurs simulées (poids humide chair en g et hauteur coquille en cm) à l'échelle du réseau RINBIO.

Le coefficient de corrélation (R^2) est de 0,93 et montre la précision du modèle. La pente de la droite déterminée par la régression est égale à 0,99 et nous informe quant à la justesse du modèle et de son application au réseau RINBIO.

7 Conclusion générale

Le modèle de croissance, à budget énergétique dynamique, de cette étude reproduit avec réalisme l'évolution temporelle du poids de chair total et la longueur de coquille de la moule, *Mytilus galloprovincialis*, sur des sites aux caractéristiques trophiques et environnementales différentes. La température et la concentration en phéopigments dans l'eau sont utilisées comme variables forçantes, entraînant des performances de croissance selon les sites étudiés. Le modèle simule clairement le cycle biologique énergétique et l'adaptation de l'allocation énergétique de la moule aux conditions nutritives du milieu.

La stabilité et la cohérence du modèle ont été mises en évidence, le poids de chair total étant issu de la somme des trois compartiments: soma, réserves et compartiment reproductif. C'est essentiellement le paramètre Shape reliant le volume corporel (soma + réserves) à la longueur de coquille qui entraîne une sensibilité importante du modèle, celui-ci étant robuste aux variations de la plupart des autres paramètres physiologiques.

Le bilan énergétique de la moule est bien représenté par le modèle qui intègre tous les processus en liaison avec les gains et pertes d'énergie, ce qui permet la détermination de la quantité d'énergie disponible pour sa croissance et sa reproduction. Ce modèle physiologique, en plus d'être un indicateur du taux de croissance est un indicateur de la condition physiologique de l'organisme du fait de sa sensibilité aux changements environnementaux et de sa précision. La dynamique du modèle repose sur la prise en compte des flux trophiques: les flux entrants et sortants intégrant la consommation interne, telle qu'elle est connue par les lois bioénergétiques applicables aux différentes espèces (lois de filtration et d'assimilation, lois génériques d'allocation d'énergie ingérée).

Aussi, les applications du modèle à d'autres séries de données telles que celles de Gangnery (2003) et de Borchardt (1985) sur *Mytilus edulis*, montrent son aspect générique et sa validation sur d'autres sites d'étude. Cette propriété est un des objectifs de la théorie des budgets énergétiques.

Enfin, en prévision d'un couplage au modèle de bioaccumulation, l'analyse inverse des données RINBIO, à l'aide du modèle de croissance, permet d'estimer la qualité nutritionnelle du milieu par la fonction nutritive *fnut*. Ce type d'évaluation est très intéressant de par son impact sur l'allocation d'énergie et sert d'index descriptif du site étudié mais renseigne aussi quant à l'entrée nutritive particulière. Cette dernière est d'un impact majeur dans les modèles de bioaccumulation intégrant le partitionnement dissous et particulaire du contaminant étudié.

ANNEXE 5.1: Autres formes possibles des équations du modèle de croissance trouvées dans la bibliographie

Le modèle de croissance utilisé a été écrit sous trois formes différentes par différentes équipes (van Haren & Kooijman, 1993 sur *Mytilus edulis*- van der Veer, 2001 sur des poissons plats - Jaap, comm.pers. pas d'application), augmentant la difficulté de lecture et de compréhension. Afin d'éclaircir ce concept, les correspondances entre les différentes équations des variables d'état ont été réalisées.

- Première variable d'état: compartiment réserves E

3 termes différents sont utilisés pour décrire ce compartiment de réserves:

1. Equation de van Haren & Kooijman, 1993: terme e de densité d'énergie.
2. Equation Jaap, comm.pers., 2004: terme E d'énergie du compartiment des réserves.
3. Equation van der Veer et al., 2001: terme $Energy_storage$ de stockage d'énergie.

$$\frac{de}{dt} = vV^{-1/3} (fnut - e)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = \frac{\{PAM\}}{V^{1/3}} \left(fnut - \frac{[E]}{[E_m]} \right)$$

$$Energy_storage = assimilation_rate - utilisation_rate$$

Relation Jaap – van Haren:

$$\frac{d[E]}{dt} = \left[\frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{-1/3} fnut \right] Em - \frac{\{PAM\}}{V^{1/3}} \frac{[E]}{[E_m]}$$

$$or.v = \frac{\{PAM\}}{[E_m]}$$

$$\frac{d[E]}{dt} = vV^{-1/3} fnut \cdot [E_m] - vV^{-1/3} [E]$$

$$\frac{1}{[E_m]} \frac{d[E]}{dt} = vV^{-1/3} fnut - vV^{-1/3} \frac{[E]}{[E_m]} = \frac{de}{dt}$$

$$donc.e = \frac{[E]}{[E_m]}$$

Relation Jaap – van der Veer:

$$Energy_storage = assimilation_rate - utilisation_rate$$

$$Energy_storage = \{PAM\} fnut \cdot V^{2/3} - utilisation_rate$$

$$Energy_storage = e[E_m] \cdot V = [E] \cdot V$$

- **Seconde variable d'état: compartiment structure V:** 2 équations différentes sont utilisées pour décrire ce compartiment de structure:

1. Equation de van Haren & Kooijman, 1993: terme V.
2. Equation Jaap, comm.pers., 2004: terme V.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{evV^{2/3} - gmV}{e + g}$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\frac{k\{PAM\}[E]}{[E_m]}V^{2/3} - [Pm] \cdot V}{k[E] + [E_g]}$$

Relation Van Haren – Jaap:

On sait que: $v = \frac{\{PAM\}}{[E_m]}$; $g = \frac{[E_g]}{k[E_m]}$; $e = \frac{[E]}{[E_m]}$

En remplaçant dans l'équation de van Haren & Kooijman, dV devient:

$$\frac{d}{dt}V = \frac{\frac{[E]}{[E_m]} \frac{\{PAM\}}{[E_m]} V^{2/3} - V \frac{[E_g]}{k[E_m]} m}{\frac{[E]}{[E_m]} + \frac{[E_g]}{k[E_m]}}$$

$$\frac{d}{dt}V = \frac{\frac{k \cdot \{PAM\} \cdot [E]}{[E_m]} V^{2/3} - m[E_g]V}{k[E] + [E_g]}$$

Ainsi, avec: $m = \frac{[P_m]}{[E_g]}$ la correspondance est confirmée.

- Taux d'utilisation: C

Deux équations différentielles sont utilisées pour décrire ce taux:

1. Equation de van Haren & Kooijman, 1993: terme C. = Equation de Jaap, comm.pers., 2004.
2. Equation van der Veer et al., 2001: terme utilisation.rate.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{eV \cdot V^{2/3} - gmV}{e + g}$$

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\frac{k\{PAM\} \cdot [E]}{[E_m]} \cdot V^{2/3} - [P_m] \cdot V}{k[E] + [E_g]}$$

Relation van Haren & Kooijman – van der Veer *et al.*:

$$C = \frac{eg[E_m]}{e + g}(vV^{2/3} + mV)$$

$$C = \frac{\frac{[E]}{[E_m]} \cdot \frac{[E_g]}{k[E_m]} [E_m]}{\frac{[E]}{[E_m]} + \frac{[E_g]}{k[E_m]}} \left(\frac{\{PAM\}}{[E_m]} \cdot V^{2/3} + \frac{[P_m]}{[E_g]} \cdot V \right)$$

$$C = \frac{\frac{[E]}{k} [E_g] \cdot \left(\frac{\{PAM\}}{[E_m]} \cdot V^{2/3} + \frac{[P_m]}{[E_g]} \cdot V \right)}{[E] + \frac{[E_g]}{k}}$$

$$C = \frac{\frac{[E]}{k} [E_g] \cdot \left(\frac{\{PAM\}}{[E_m]} \cdot V^{2/3} + \frac{[P_m]}{[E_g]} \cdot V \right)}{[E] + \frac{[E_g]}{k}}$$

$$C = \frac{\frac{[E]}{k} [E_g] \cdot \left(\frac{\{PAM\}}{[E_m]} \cdot V^{2/3} + \frac{[P_m]}{[E_g]} \cdot V \right)}{\frac{[E]}{k} \left(k + \frac{[E_g]}{[E]} \right)}$$

$$C = \frac{[E_g] \cdot \left(\frac{\{PAM\}}{[E_m]} \cdot V^{-1/3} + \frac{[P_m]}{[E_g]} \right)}{\frac{k}{V} + \frac{[E_g]}{[E]} \cdot V} = \text{utilisation_rate(vander.Veer.et.al,2001)}$$

- Troisième variable d'état: compartiment reproductif: R

Deux équations différentielles sont utilisées pour décrire ce compartiment:

1. Equation de van Haren & Kooijman, 1993: terme R.
2. Equation van der Veer et al., 2001: terme flow to mat and rep.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(1-k)e}{e+g} (vgV^{2/3} + gmV) - (1-k)gmV$$

En remplaçant chaque terme, l'équation suivante est obtenue:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{[E_m]} \left((1-k) \cdot utilisation_rate - \frac{1-k}{k} [P_m] \cdot V_p \right) = \frac{1}{[E_m]} \cdot Flow_to_mat_and_rep$$

Le dernier terme correspond à un des deux termes du flux de maintenance.

$$Flow_to_mat_main = MIN \cdot \left(\frac{1-k}{k} [P_m] \cdot V_p, \frac{1-k}{k} [P_m] \cdot V \right)$$

Les différents termes des variables d'état sont reliés dans le tableau suivant (Tableau 5.20):

Tableau 5.20: Récapitulatif des termes employés pour le modèle de croissance utilisé.

van Haren & Kooijman, 1993	Jaap, 2004	van der Veer et al, 2001
e e=[E]/[Em]	[E]	Energy_storage [E].V e.[Em].V
V	V	Body_volume
R		Flow_to_mat_and_rep R.[Em]
C	c	utilisation_rate

C'est en terme de flux d'énergie que le modèle est le plus simple à comprendre (Figure 5.25):

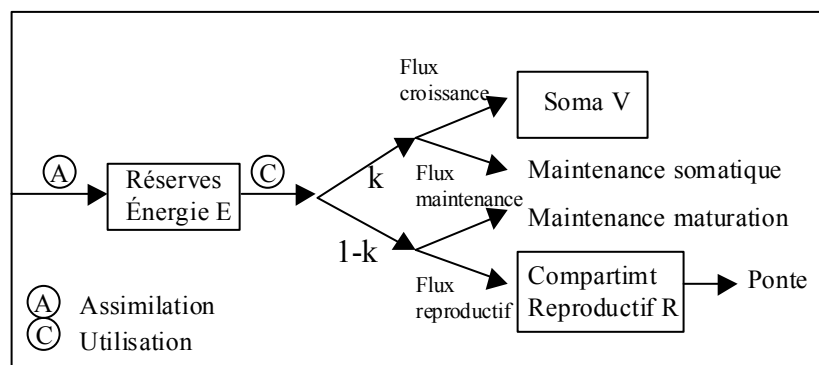


Figure 5.25: Schéma conceptuel des différents flux d'énergie du modèle de croissance.

Les équations d'allocation du modèle sont les suivantes:

$$Flux_croissance = k \cdot taux_utilisation - Flux_maintenance$$

$$Flux_reproduction = (1-k) \cdot taux_utilisation - Flux_maintenance_reproductive$$

CHAPITRE 6

**Modélisation de la bioaccumulation des métaux traces chez
la moule, *Mytilus galloprovincialis*, par le couplage à un
modèle de croissance de budget énergétique dynamique**

Chapitre 6: Modélisation de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, par le couplage à un modèle de croissance de budget énergétique dynamique (DEB)

Les différents modèles de bioaccumulation ont été présentés dans le chapitre 4, intitulé « Quels outils ? Quelles utilisations ? ». Ainsi, l'étude bibliographique réalisée sur les différents modèles de bioaccumulation nous a permis de faire une synthèse des différentes approches de modélisation selon les besoins existants et d'en dégager les structures de base ainsi que les principaux processus à considérer dans notre étude. Ce chapitre 6 décrit le modèle de bioaccumulation à base énergétique sélectionné, son adaptation et son application à l'étude.

1 Choix du modèle de bioaccumulation: modèle DEB

1.1 Importance du couplage

Le couplage entre un modèle cinétique d'accumulation et un modèle de croissance permet de répondre aux propos et objectifs de l'étude de la bioaccumulation des métaux, en y intégrant l'effet de la croissance et de l'état physiologique de l'organisme bioindicateur ainsi que l'effet des variables environnementales.

En plus de traiter de l'accumulation des métaux traces à partir de la voie dissoute et particulaire, il tient compte de la biologie de l'individu (croissance, ponte, alimentation, respiration) et permet de mieux comprendre et quantifier l'effet des différentes interactions « Environnement Hôte Contaminant ». En effet, pour fonctionner, le modèle de bioaccumulation requiert la formulation d'un modèle de croissance (Chapitre 5). Le modèle écophysiole permet de restituer la croissance individuelle des filtreurs sur la base d'un bilan d'énergie (Kooijman, 1993; Kooijman, 2000). La croissance représente la connexion entre l'écophysiole et la bioaccumulation. Ce type de modèle permet de pallier les limites des modèles empiriques développés dans le cadre d'étude: extrapolation possible à d'autres années et reproduction plus fine du processus de croissance liée à la reconstitution des mécanismes d'allocation d'énergie (Jorgensen, 1988; van Haren et Kooijman, 1990; Landrum *et al.*, 1992; van Haren et Kooijman, 1993; Wang et Fisher, 1997b; Grant et Bacher, 1998; Nisbet *et al.*, 2000; Bendell-Young et Arifin, 2004).

1.2 Equation du modèle DEB de bioaccumulation de Kooijman & van Haren, 1990

La capture, aussi bien que l'élimination, est supposée proportionnelle à la surface de l'organisme isomorphe, donc à $W^{2/3}$. Ainsi:

$$\frac{dQ_+}{dt} = (r_{da} \cdot c_d + r_{pa} \cdot fnut \cdot c_p - r_{ad} \cdot c_a) \cdot W^{2/3}$$

- avec Q_+ : quantité de contaminant dans l'organisme entier (mol) ;
 c_a : concentration en contaminant dans la fraction aqueuse de l'organisme qui est supposée être le seul compartiment en contact avec l'environnement ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) ;
 c_d : concentration en contaminant dans l'eau, sous forme dissoute ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) ;
 c_p : concentration en contaminant dans la nourriture ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) ;
 W : surface de l'organisme isomorphe, volume structure (cm^3) ;
 r_{da} : taux d'entrée du contaminant *via* l'eau ($\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$) ;
 r_{pa} : taux d'entrée du contaminant *via* la nourriture ($\text{cm} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) ;
 r_{ad} : taux d'élimination du contaminant ($\text{cm} \cdot \text{d}^{-1}$) ;
 $fnut$: réponse fonctionnelle de nutrition.

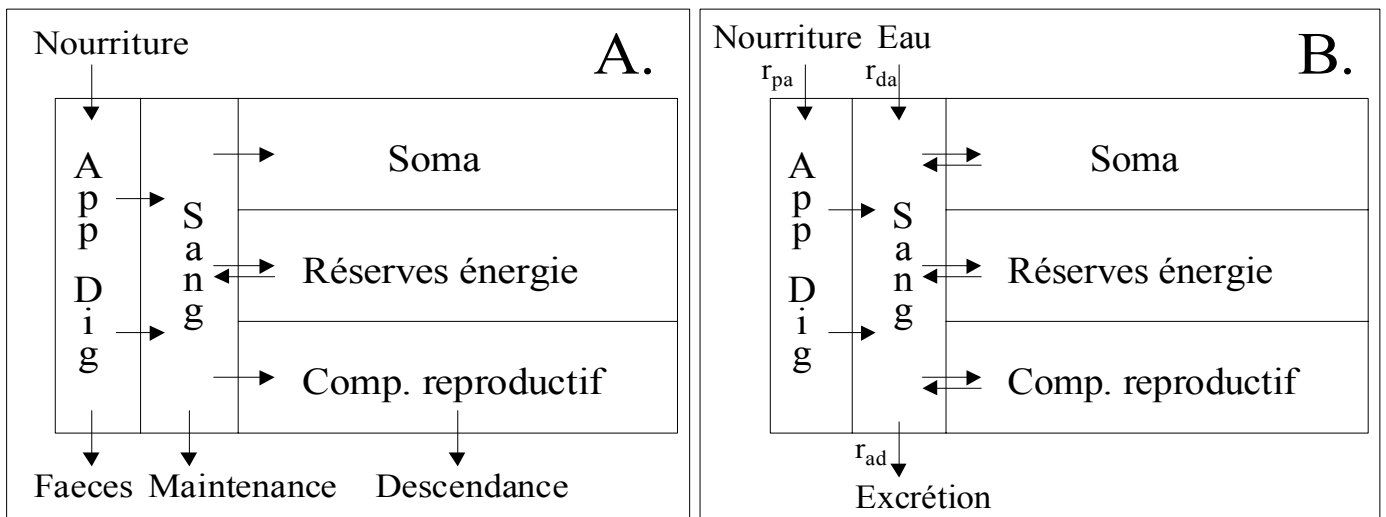


Figure 6.1: Représentation schématique des différents compartiments et flux de l'individu (A.) et du processus de bioaccumulation (B.) (d'après van Haren & Kooijman, 1994). r_{da} et r_{pa} : taux d'entrée du contaminant sous forme dissoute et particulaire, r_{ad} : taux d'élimination du contaminant.

A partir de cette équation, en couplant au modèle de croissance (Figure 6.1), l'équation du modèle de bioaccumulation utilisé par Kooijman et van Haren (1990) est la suivante. Les différentes étapes y amenant sont clairement décrites dans l'annexe 6.1 au chapitre.

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p}{\alpha_e d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r)} \cdot V^{1/3} - \left(\frac{r_{ad}}{\alpha_e h V^{1/3}} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \right) \cdot C_{ww}$$

$$h = \gamma + (P_{ea} - 1) \cdot e + P_{ea} r$$

avec C_{ww} : concentration en contaminant dans l'organisme entier ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ p.s.) ;
 c_d : concentration en contaminant dans l'eau, sous forme dissoute ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$);
 c_p : concentration en contaminant dans la nourriture ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ;
 P_{ea} et γ : coefficients de partition du contaminant entre les différents compartiments (s.d.) ;
 d_s : masse volumique (densité) des tissus mous ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ;
 α_e : rapport du volume maximum de réserves sur le volume de structure (s.d.) ;
 e : densité de stockage (réserves d'énergie/réserves maximales) (s.d.) ;
 V : volume de structure (cm^3) ;
 r : rapport des gonades et des gamètes sur le volume de structure (s.d.).

1.3 Simplification du modèle de bioaccumulation

Ce modèle est assez complexe, dans le sens où il implique de nombreux paramètres et tient compte de la répartition du contaminant au sein des différents compartiments de l'organisme (P_{ea} et γ). Cela dit, le manque de connaissance des coefficients de partition entre les différentes structures nous empêche de l'utiliser et nous oriente vers une simplification de sa structure avec P_{ea} égal à γ (cf. annexe 6.1 au chapitre). Ainsi, l'équation précédente devient:

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V^{1/3}} - \left(\frac{r_{ad}}{d_s \left(1 + \frac{P_{ea}}{\gamma} \cdot \alpha_e(1+r)\right) \cdot V^{1/3}} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \right) \cdot C_{ww}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V^{1/3}} - \left(\frac{r_{ad}}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V^{1/3}} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \right) \cdot C_{ww}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{(r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p) \cdot V^{2/3}}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V} - \frac{r_{ad}V^{2/3} \cdot C_{ww}}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \cdot C_{ww} - \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \cdot C_{ww}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{(r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p) \cdot V^{2/3}}{W_w} - \frac{r_{ad}V^{2/3} \cdot C_{ww}}{W_w} - \frac{1}{W_w} \frac{dW_w}{dt} \cdot C_{ww}$$

Quatre flux sont distingués: le flux d'entrée du contaminant sous forme dissoute, le flux d'entrée du contaminant sous forme particulaire, le flux d'élimination et le flux de dilution/concentration.

1.4 Constitution du modèle

Basée sur les hypothèses précédentes et sur le couplage avec le modèle de croissance décrit dans le chapitre 5, une équation détermine l'accumulation de contaminant dans la chair de l'organisme, dépendant du volume de structure V qui intervient dans les flux d'entrée et de sortie, et du poids de chair de l'organisme, qui résulte de la somme des trois compartiments décrits. Ces équations sont

codées sous MATLAB. Les différentes variables et paramètres sont listés dans le tableau ci-dessous (Tableau 6.1).

Tableau 6.1: Variables et paramètres utilisés dans le modèle DEB, avec unités et signification.

Symboles	Unités	Signification
Variables d'état		
t	jours	Temps
C_{ww}	$\mu\text{g.g}^{-1}$	Concentration en contaminant dans la chair de l'organisme
Variables d'entrée issues du modèle croissance		
V	cm^3	Volume de structure, simulé
W_w	g	Poids total de chair de l'organisme, observé
Variables environnementales		
C_d	$\mu\text{g.cm}^{-3} = \mu\text{g.mL}^{-1}$	Concentration en contaminant sous forme dissoute, observée
C_p	$\mu\text{g.cm}^{-3} = \mu\text{g.g}^{-1}$	Concentration en contaminant sous forme particulaire, observée
X	$\mu\text{g.L}^{-1}$	Concentration en phéopigments, observée
Paramètres I^{aires}		
r_{da}	cm.jour^{-1}	taux d'entrée du contaminant <i>via</i> l'eau
r_{pa}	$\text{cm.jour}^{-1}.\text{g.cm}^{-3}$	taux d'entrée du contaminant <i>via</i> les particules
r_{ad}	cm.jour^{-1}	taux de sortie du contaminant
Paramètre II^{aire}		
f_{nut} ou X_K	s.d. ou $\mu\text{g.L}^{-1}$	Fonction nutritionnelle ou coefficient de saturation, simulé

Les processus physiologiques paramétrés sont définis et optimisés dans le chapitre précédent concernant le modèle de croissance. C'est le modèle considérant la fonction nutritionnelle comme une variable dépendante de la concentration en phéopigments (stratégie 2) qui est utilisé dans le couplage croissance - bioaccumulation. En effet, sa formulation est homogène et logique, n'utilisant que 5 paramètres et deux variables forçantes environnementales. Le modèle de croissance apporte ainsi les valeurs du volume de structure V et de la fonction nutritive f_{nut} , le poids de chair total étant issu des observations en relation directe avec la concentration en contaminant dans la moule.

2 Simulations du modèle DEB sur les suivis de bioaccumulation

2.1 Définition des conditions initiales et des paramètres à estimer

La détermination des paramètres (ou calibration) est effectuée à partir des cinétiques de contamination et de décontamination. Le suivi est considéré dans son intégralité de 9 mois (6+3) et de 6 mois (3+3) selon la durée sur le site de contamination, totalisant ainsi quatre suivis. Les valeurs environnementales sont issues des mesures réalisées sur le terrain: concentration en contaminant dans le milieu, sous forme dissoute et particulaire. Les valeurs des trois paramètres cinétiques de bioaccumulation sont estimés par optimisation: le taux d'entrée du contaminant *via* l'eau (r_{da}), le taux d'entrée du contaminant *via* la nourriture (r_{pa}) et le taux de sortie (r_{ad}).

Tableau 6.2: Liste des paramètres à estimer pour l'application sur le site d'étude.

Symboles	Signification	Valeurs	Unités
<i>Paramètres I^{aires}</i>			
r_{da}	Taux d'entrée du contaminant <i>via</i> l'eau	à estimer	cm.jour ⁻¹
r_{pa}	Taux d'entrée du contaminant <i>via</i> les particules	à estimer	cm.jour ⁻¹ .g.cm ⁻³
r_{ad}	Taux de sortie du contaminant	à estimer	cm.jour ⁻¹
<i>Paramètres II^{aires}</i>			
f_{nut}	Fonction nutritionnelle	issu modèle croissance	
X_K	Coefficient de saturation	issu modèle croissance	µg.L ⁻¹

Chacune des optimisations a été réalisée par une fonction basée sur la méthode du simplex (Matlab) appliquée à la concentration en métal (M) mesurée dans la chair, minimisant le critère d'ajustement f , défini par la somme des carrés des écarts pondérés entre les observations et les simulations.

$$f = \sum \left(\frac{[M]_{simulé} - [M]_{observé}}{[M]_{observé}} \right)^2$$

Deux situations environnementales sont appliquées pour la bioaccumulation: concentrations en métal sous forme dissoute et particulaire constante sur les sites, en moyennant la totalité des observations réalisées, ou concentrations en métal variables par interpolation des valeurs mesurées. C'est le modèle de croissance (stratégie 2) qui fournit la fonction nutritionnelle variable, dépendant de la concentration en phéopigments dans le milieu.

2.2 Paramétrisation du modèle de bioaccumulation

Pour chaque métal (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) et pour chacune des deux stratégies de bioaccumulation (concentrations en métal sous forme dissoute et particulaire constantes ou variables), les trois paramètres cinétiques, r_{da} , r_{pa} et r_{ad} ont été estimés par optimisation. Pour chaque métal, la meilleure stratégie (critère d'ajustement le plus faible) est présentée sous forme de graphes. Les résultats suivants ont été obtenus pour le Hg (Tableau 6.3 et Figure 6.2):

Tableau 6.3: Valeurs des paramètres estimés (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) et du critère d'ajustement (f) sur les différents sites et suivis réalisés selon les deux stratégies de bioaccumulation. Cas du Hg.

Métal	Stratégie bioaccumulation [Hg] milieu	Paramètres estimés			Critère d'ajustement f	Modèle n°
		unités				
		r_{da} cm.jour ⁻¹	r_{pa} cm.jour ⁻¹ .g.cm ⁻³	r_{ad} cm.jour ⁻¹		
Hg	[Hg] constante	509	$2,36 \cdot 10^{-5}$	0,0018	2,7439	1
	[Hg] variable	548,8	$1,04 \cdot 10^{-5}$	0,0018	3,2304	2

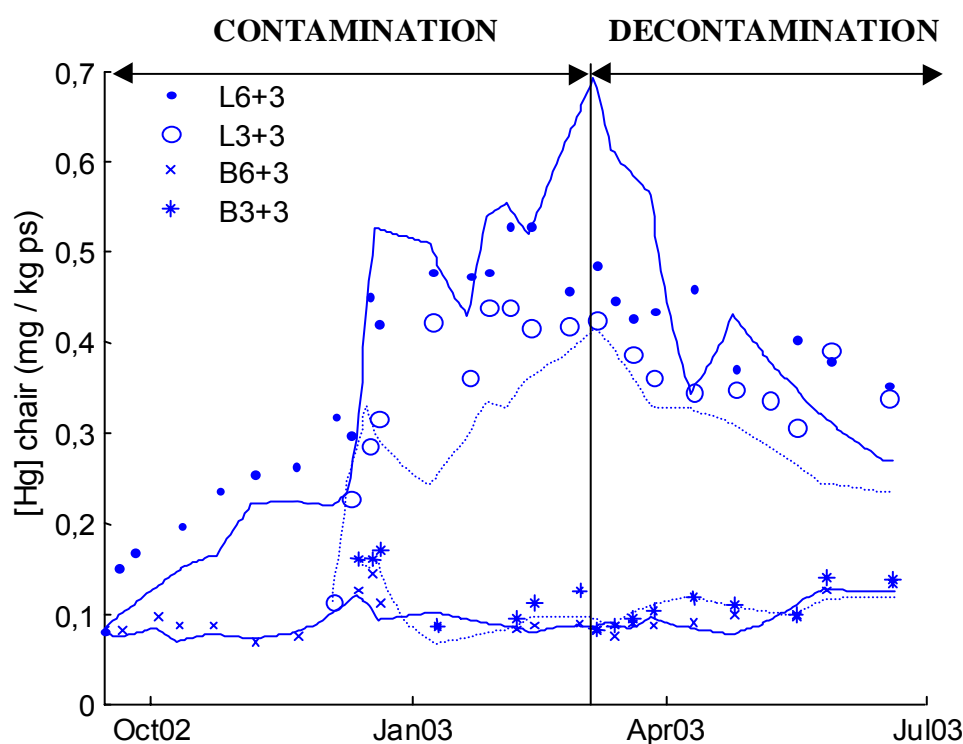


Figure 6.2: Simulation du modèle 1 de bioaccumulation du Hg, considérant la fonction nutritionnelle variable et les concentrations en Hg dans le milieu constantes. Concentrations en Hg dans la chair exprimées en mg.kg⁻¹ de poids sec (suivi 6+3 en trait plein et suivi 3+3 en trait pointillé). Légende: L6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; L3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros.

Les résultats suivants ont été obtenus pour le Cd (Tableau 6.4 et Figure 6.3):

Tableau 6.4: Valeurs des paramètres estimés (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) et du critère d'ajustement (f) sur les différents sites et suivis réalisés selon les deux stratégies de bioaccumulation. Cas du Cd.

Métal	Stratégie bioaccumulation [Cd] milieu	Paramètres estimés			Critère d'ajustement f	Modèle n°
		unités				
		r_{da}	r_{pa}	r_{ad}		
		cm.jour ⁻¹	cm.jour ⁻¹ .g.cm ⁻³	cm.jour ⁻¹		
Cd	[Cd] constante	88,5	0,0032	0,0007	3,4888	1
	[Cd] variable	11	0,0094	0,0001	3,4281	2

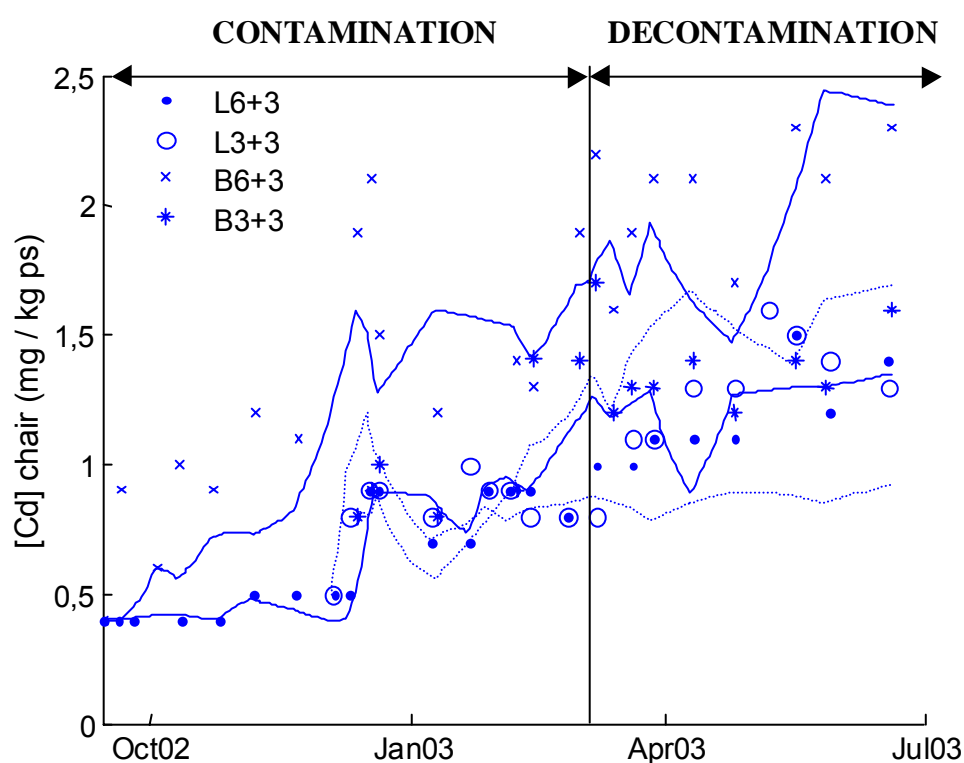


Figure 6.3: Simulation du modèle 2 de bioaccumulation du Cd, considérant la fonction nutritionnelle variable et les concentrations en Cd dans le milieu variables. Concentrations en Cd dans la chair exprimées en mg.kg⁻¹ de poids sec (suivi 6+3 en trait plein et suivi 3+3 en trait pointillé). Légende: L6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; L3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros.

Les résultats suivants ont été obtenus pour le Pb (Tableau 6.5 et Figure 6.4):

Tableau 6.5: Valeurs des paramètres estimés (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) et du critère d'ajustement (f) sur les différents sites et suivis réalisés selon les deux stratégies de bioaccumulation. Cas du Pb.

Métal	Stratégie bioaccumulation [Pb] milieu	Paramètres estimés			Critère d'ajustement f	Modèle n°
		unités				
		r_{da}	r_{pa}	r_{ad}		
		cm.jour ⁻¹	cm.jour ⁻¹ .g.cm ⁻³	cm.jour ⁻¹		
Pb	[Pb] constante	216,4	0,0002	0,0034	9,5566	1
	[Pb] variable	144,1	0,0001	0,0019	8,4369	2

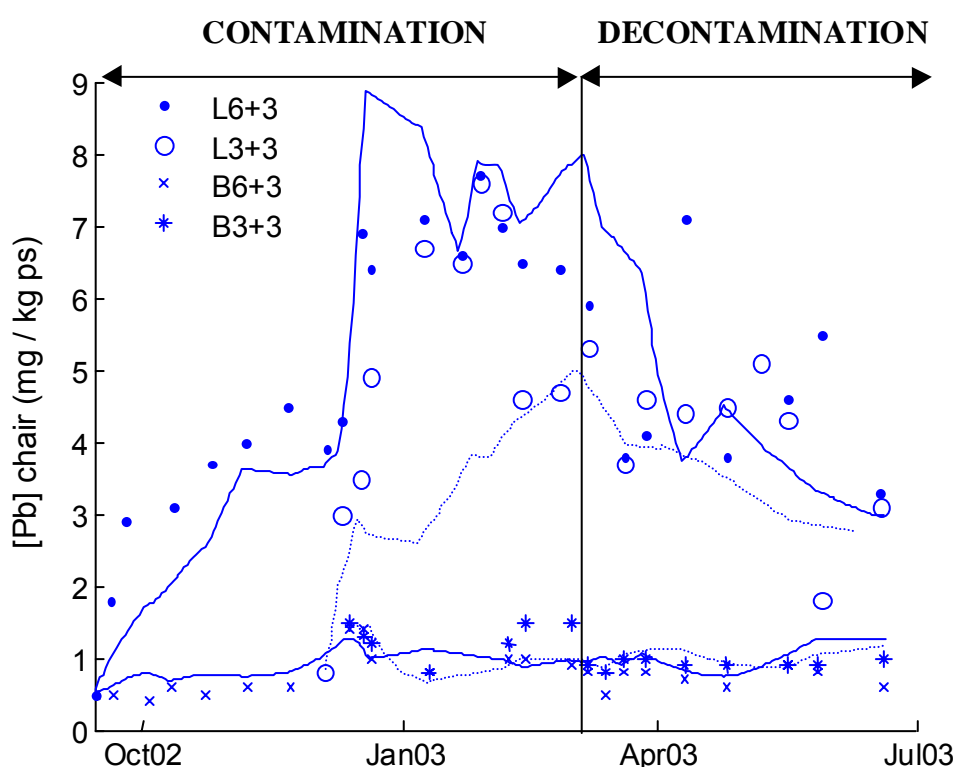


Figure 6.4: Simulation du modèle 2 de bioaccumulation du Pb, considérant la fonction nutritionnelle variable et les concentrations en Pb dans le milieu variables. Concentrations en Pb dans la chair exprimées en mg.kg⁻¹ de poids sec (suivi 6+3 en trait plein et suivi 3+3 en trait pointillé). Légende: L6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; L3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros.

Les résultats suivants ont été obtenus pour le Cu (Tableau 6.6 et Figure 6.5):

Tableau 6.6: Valeurs des paramètres estimés (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) et du critère d'ajustement (f) sur les différents sites et suivis réalisés selon les deux stratégies de bioaccumulation. Cas du Cu.

Métal	Stratégie bioaccumulation [Cu] milieu	Paramètres estimés			Critère d'ajustement f	Modèle n°
		unités				
		r_{da} cm.jour ⁻¹	r_{pa} cm.jour ⁻¹ .g.cm ⁻³	r_{ad} cm.jour ⁻¹		
Cu	[Cu] constante	0,0342	0,0007	0,0027	9,5594	1
	[Cu] variable	0,0464	0,0007	0,0033	7,3181	2

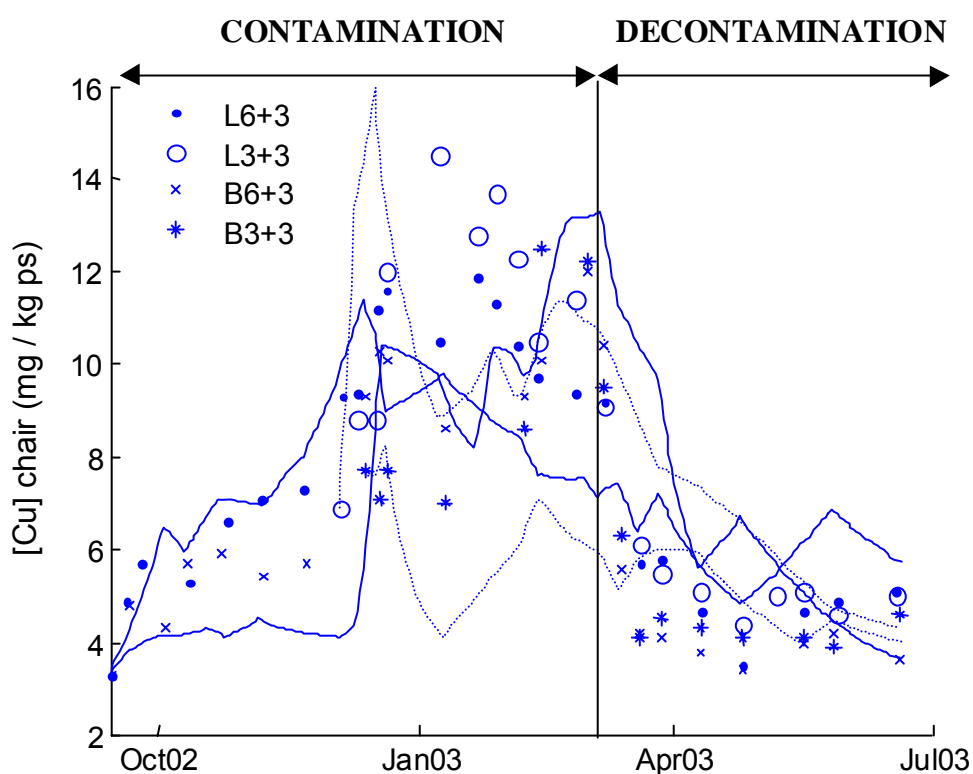


Figure 6.5: Simulation du modèle 2 de bioaccumulation du Cu, considérant la fonction nutritionnelle variable et les concentrations en Cu dans le milieu variables. Concentrations en Cu dans la chair exprimées en mg.kg⁻¹ de poids sec (suivi 6+3 en trait plein et suivi 3+3 en trait pointillé). Légende: L6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; L3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros.

Les résultats suivants ont été obtenus pour le Zn (Tableau 6.7 et Figure 6.6):

Tableau 6.7: Valeurs des paramètres estimés (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) et du critère d'ajustement (f) sur les différents sites et suivis réalisés, modèle par modèle selon les stratégies. Cas du Zn.

Métal	Stratégie bioaccumulation [Zn] milieu	Paramètres estimés			Critère d'ajustement f	Modèle n°
		unités				
		r_{da}	r_{pa}	r_{ad}		
		cm.jour ⁻¹	cm.jour ⁻¹ .g.cm ⁻³	cm.jour ⁻¹		
Zn	[Zn] constante	6,58 10 ⁻³	0,0053	1,86 10 ⁻⁵	5,7033	1
	[Zn] variable	8,56 10 ⁻³	0,0046	1,76 10 ⁻⁵	5,8691	2

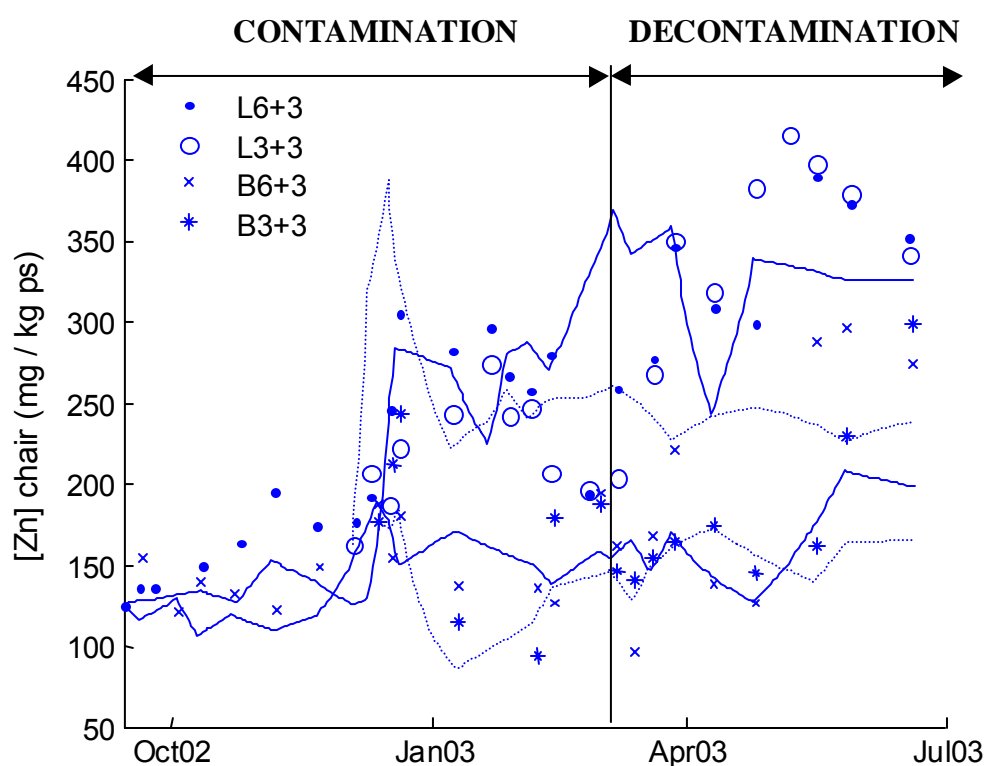


Figure 6.6: Simulation du modèle 1 de bioaccumulation du Zn, considérant la fonction nutritionnelle variable et les concentrations dans le milieu constantes. Concentrations en Zn dans la chair exprimées en mg.kg⁻¹ de poids sec (suivi 6+3 en trait plein et suivi 3+3 en trait pointillé). Légende: L6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; L3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Lazaret et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B6+3: Suivi de contamination de 6 mois sur Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros ; B3+3: Suivi de contamination de 3 mois sur le Bages et de décontamination de 3 mois sur Port-Cros.

3 Analyses de sensibilité et vérification du modèle

Des analyses de sensibilité ont été réalisées sur plusieurs paramètres pour comprendre leur impact sur les résultats du modèle de bioaccumulation (stratégie 2). Leur valeur a été modifiée de $\pm 10\%$ et les résultats de chaque simulation ont été analysés en utilisant un index de sensibilité (SI) appliqué à la concentration en métal dans la chair de la moule.

$$SI = \frac{1}{n} \sum_{t=1}^n \frac{|X_t^1 - X_t^0|}{X_t^0} \cdot 100$$

où n est le nombre de jours simulés, X_t^0 est le poids total de chair de l'organisme prédit avec la simulation standard à l'instant t et X_t^1 le poids total de chair prédit avec la nouvelle valeur du paramètre analysé. La moyenne des deux index de sensibilité, pour un écart de $+10\%$ et de -10% , est calculée.

Les paramètres qui sont testés sont ceux qui semblent avoir la plus forte incertitude ou encore ceux qui ont été estimés par optimisation, de façon à mieux comprendre leur impact et importance dans le modèle (Figure 6.7). Il s'agit de:

- le taux d'entrée de métal sous forme dissoute (r_{da}) obtenu par optimisation ;
- le taux d'entrée de métal sous forme particulaire (r_{pa}) obtenu par optimisation ;
- le taux d'élimination du métal (r_{ad}) obtenu par optimisation ;
- le coefficient de saturation X_k intervenant dans la fonction nutritive, issu du modèle de croissance.

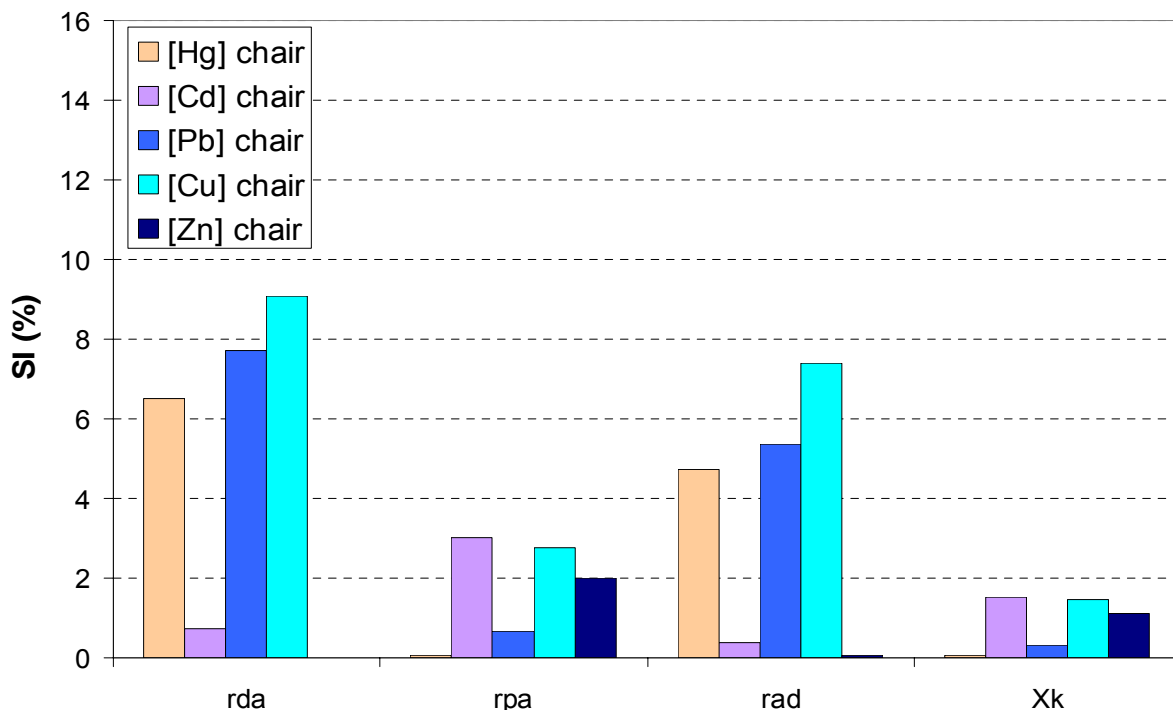


Figure 6.7: Résultats de l'analyse de sensibilité des paramètres du modèle de bioaccumulation sur la concentration en métal dans la chair de la moule. r_{da} : taux d'entrée du contaminant *via* l'eau (cm.d^{-1}) ; r_{pa} : taux d'entrée du contaminant *via* la nourriture ($\text{cm.d}^{-1}.\text{g.cm}^{-3}$) ; r_{ad} : taux d'élimination du contaminant (cm.d^{-1}) ; X_k : coefficient de saturation de la fonction de nutrition ($\mu\text{g.L}^{-1}$).

L'analyse de sensibilité des quatre paramètres montrent des disparités claires selon le métal considéré et nous amène à une simplification par réduction lorsque la valeur du paramètre est proche de zéro entraînant une action très faible sur la concentration bioaccumulée. Ainsi, le modèle de bioaccumulation du Cd est très peu sensible au taux r_{da} alors que ceux du Hg, du Pb et du Cu y sont plus sensibles. Le paramètre r_{pa} et X_k , intervenant dans l'entrée de contaminants sous forme particulaire, a une importance non négligeable pour le Cd, le Cu et le Zn. C'est le modèle de bioaccumulation du Cu qui reste le plus sensible, suivi de celui du Pb et du Hg, alors que ceux du Cd et du Zn le sont moins mais restent dépendant d'un paramètre supplémentaire qu'est le coefficient de saturation X_k qui intervient dans la fonction nutritive.

Du fait du couplage au modèle de croissance et du forçage important par les concentrations en contaminants, la sensibilité reste toutefois toujours inférieure à 10 %, accordant une robustesse au modèle de bioaccumulation.

A présent que le modèle a été testé avec les paramètres de bioaccumulation, les paramètres du modèle de croissance sont testés de façon à mieux comprendre leur impact et leur importance dans le modèle.

Il s'agit de:

- le coefficient Shape, obtenu par optimisation;
- les conditions initiales du compartiment de réserves $[E]_0$, obtenues par optimisation ;
- le volume à l'état reproductif V_p , obtenu dans la bibliographie ;
- le taux d'ingestion maximum (P_{X_m}), obtenu dans la bibliographie ;
- le coût de maintenance volume spécifique P_m , obtenu dans la bibliographie ;
- la densité de stockage maximum $[E_m]$, obtenue dans la bibliographie ;
- le coût de la croissance $[E_G]$, obtenu dans la bibliographie ;
- la fraction d'allocation de l'énergie k , obtenue dans la bibliographie ;
- la température d'Arrhenius, T_A obtenue dans la bibliographie ;
- la perte due à la digestion, « Loss_due_to_digestion », obtenue dans la bibliographie.

De par la robustesse du modèle de croissance et de la faible sensibilité du poids total de chair et du volume de structure (poids soma) intervenant dans l'équation de bioaccumulation, le modèle est peu sensible aux paramètres précédents (écart compris entre 0 et 2 %).

4 Choix d'un modèle simplifié par métal

4.1 Simplification possible du modèle de bioaccumulation selon le métal considéré

A partir du modèle à 3 paramètres et des résultats de l'analyse de sensibilité, des simplifications sont réalisées selon le métal, pour regarder si les paramètres faibles sont significativement ou pas différents de zéro (Tableau 6.8). Il en est ainsi pour le paramètre:

- r_{pa} pour le Hg,
- r_{ad} pour le Cd,
- r_{pa} pour le Pb,
- r_{pa} pour le Cu,
- r_{da} et r_{ad} pour le Zn.

Ainsi, une nouvelle optimisation des paramètres est réalisée pour chaque stratégie en éliminant les taux cinétiques pour lesquels le modèle n'est pas sensible.

Tableau 6.8: Valeurs des paramètres estimés (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) et du critère d'ajustement (f) sur les différents sites et suivis réalisés, modèle par modèle selon les stratégies choisies pour chaque métal.

Métal	Stratégie bioaccumulation [X] milieu	Paramètres estimés			Critère d'ajustement f	Modèle n°
		r_{da}	r_{pa}	r_{ad}		
[Hg]	[Hg] constante	520	0	0,0018	2,7594	3
	[Hg] variable	556	0	0,0018	3,2346	4
[Cd]	[Cd] constante	18,2	0,0092	0	3,4954	3
	[Cd] variable	20	0,0087	0	3,4337	4
[Pb]	[Pb] constante	179,1	0	0,0031	10,0432	3
	[Pb] variable	134,6	0	0,0019	8,5815	4
[Cu]	[Cu] constante	0,0178	0	0,002	9,8856	3
	[Cu] variable	0,0262	0	0,0025	8,2163	4
[Zn]	[Zn] constante	0	0,0053	$1,62 \cdot 10^{-5}$	5,7030	3
	[Zn] constante	$1,85 \cdot 10^{-4}$	0,0052	0	5,7052	4
	[Zn] constante	0	0,0052	0	5,7051	5
	[Zn] variable	0	0,0046	$1,83 \cdot 10^{-5}$	5,8699	6
	[Zn] variable	$6,2 \cdot 10^{-4}$	0,0047	0	5,8718	7
	[Zn] variable	0	0,0047	0	5,872	8

4.2 Validation de la simplification: Test Fisher

Le test de stabilité (Draper et Smith, 1998) est porté sur les trois coefficients cinétiques du modèle de bioaccumulation. La méthode est expliquée dans le chapitre 5 et les résultats présentés ci dessous (Tableau 6.9 à 6.13).

Tableau 6.9: Valeurs des tests de Fisher: F, F_{α} et p: permettant ou pas la validation des simplifications (réduction du nombre de paramètres) réalisées. Cas du Hg.

[Hg] Modèle n - n+1	Nombre observations	Nombre paramètres Modèle n	Nombre paramètres Modèle n+1	SCE n	SCE n+1	F	F_{α}	p	Simplification au risque 5%
1 - 3	83	3	2	2,7439	2,7594	0,45	4	0,5	Acceptée
2 - 4	83	3	2	3,2304	3,2346	0,10	4	0,75	Acceptée

Ainsi, concernant le modèle de bioaccumulation du Hg, le paramètre d'entrée *via* les particules r_{pa} obtenu par optimisation est considéré significativement proche de zéro. Une simplification de 3 à 2 paramètres peut être acceptée.

Tableau 6.10: Valeurs des tests de Fisher: F, F_{α} et p: permettant ou pas la validation des simplifications (réduction du nombre de paramètres) réalisées. Cas du Cd.

[Cd] Modèle n - n+1	Nombre observations	Nombre paramètres Modèle n	Nombre paramètres Modèle n+1	SCE n	SCE n+1	F	F_{α}	p	Simplification au risque 5%
1 - 3	83	3	2	3,4888	3,4954	0,15	4	0,7	Acceptée
2 - 4	83	3	2	3,4281	3,4337	0,13	4	0,7	Acceptée

Ainsi, concernant le modèle de bioaccumulation du Cd, le paramètre de sortie r_{ad} obtenu par optimisation peut être considéré significativement proche de zéro. Une simplification de 3 à 2 paramètres peut être acceptée.

Tableau 6.11: Valeurs des tests de Fisher: F, F_{α} et p: permettant ou pas la validation des simplifications (réduction du nombre de paramètres) réalisées. Cas du Pb.

[Pb] Modèle n - n+1	Nombre observations	Nombre paramètres Modèle n	Nombre paramètres Modèle n+1	SCE n	SCE n+1	F	F_{α}	p	Simplification au risque 5%
1 - 3	83	3	2	9,5566	10,043	4,07	4	0,047	Refusée
2 - 4	83	3	2	8,4369	8,5815	1,37	4	0,24	Acceptée

Ainsi, concernant le modèle de bioaccumulation du Pb, le paramètre d'entrée *via* les particules r_{pa} obtenu par optimisation ne peut pas être considéré significativement nul, le test étant refusé pour la stratégie de bioaccumulation considérant les concentrations en Pb constante dans le milieu. Une simplification de 3 à 2 paramètres est refusée.

Tableau 6.12: Valeurs des tests de Fisher: F, F_{α} et p: permettant ou pas la validation des simplifications (réduction du nombre de paramètres) réalisées. Cas du Cu.

[Cu] Modèle n - n+1	Nombre observations	Nombre paramètres Modèle n	Nombre paramètres Modèle n+1	SCE n	SCE n+1	F	F_{α}	p	Simplification au risque 5%
1 - 3	83	3	2	9,5594	9,8856	2,73	4	0,102	Acceptée
2 - 4	83	3	2	7,3181	8,2163	9,82	4	0,002	Refusée

Ainsi, concernant le modèle de bioaccumulation du Cu, le paramètre d'entrée *via* les particules r_{pa} obtenu par optimisation ne peut pas être considéré significativement nul, le test étant refusé pour la stratégie de bioaccumulation considérant les concentrations en Cu variable dans le milieu. Une simplification de 3 à 2 paramètres est refusée.

Tableau 6.13: Valeurs des tests de Fisher: F, F_{α} et p: permettant ou pas la validation des simplifications (réduction du nombre de paramètres) réalisées. Cas du Zn.

[Zn] Modèle n - n+1	Nombre observations	Nombre paramètres Modèle n	Nombre paramètres Modèle n+1	SCE n	SCE n+1	F	F_{α}	p	Simplification au risque 5%
1 - 3	83	3	2	5,7033	5,7034	0,0014	4	0,97	Acceptée
1 - 4	83	3	2	5,7033	5,7052	0,0267	4	0,87	Acceptée
3 - 5	83	2	1	5,7034	5,7051	0,0298	4	0,86	Acceptée
4 - 5	83	2	1	5,7052	5,7051	0,0014	4	0,97	Acceptée
2 - 6	83	3	2	5,8693	5,8699	0,0082	4	0,93	Acceptée
2 - 7	83	3	2	5,8693	8,8718	0,0341	4	0,85	Acceptée
6 - 8	83	2	1	5,8699	5,872	0,0055	4	0,94	Acceptée
7 - 8	83	2	1	5,8718	5,872	0,0028	4	0,96	Acceptée

Ainsi, concernant le modèle de bioaccumulation du Zn, la différence à zéro du paramètre d'entrée *via* le dissous r_{da} et du paramètre de sortie r_{ad} obtenus par optimisation ne sont pas considérés significatives. Une simplification de 3 à 1 seul paramètre peut être acceptée.

4.3 Bilan des paramètres retenus par métal

Le tableau 6.14, ci-après, résume les valeurs des 3 paramètres cinétiques (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) selon les deux types de stratégie (concentration en métal dans le milieu constante ou variable) et selon la simplification réalisée et validée par le test de Fisher.

Tableau 6.14: Valeurs des paramètres estimés (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) et du critère d'ajustement (f) sur les différents sites et suivis réalisés, modèle par modèle selon les stratégies pour chaque métal.

Métal	Stratégie bioaccumulation [X] milieu	Paramètres estimés			Critère d'ajustement f	Modèle n°
		r_{da}	r_{pa}	r_{ad}		
[Hg]	[Hg] constante	520	0	0,0018	2,7594	3
	[Hg] variable	556	0	0,0018	3,2346	4
[Cd]	[Cd] constante	18,2	0,0092	0	3,4954	3
	[Cd] variable	20	0,0087	0	3,4337	4
[Pb]	[Pb] constante	216,4	0,0002	0,0034	9,5566	1
	[Pb] variable	134,6	0	0,0019	8,5815	4
[Cu]	[Cu] constante	0,0178	0	0,002	9,8856	3
	[Cu] variable	0,0464	0,0007	0,0033	7,3181	2
[Zn]	[Zn] constante	0	0,0052	0	5,7051	5
	[Zn] variable	0	0,0047	0	5,872	8

5 Discussions

5.1 Validité, pertinence des estimations et de la stratégie de simulation

Dans cette étude, le modèle réagit de façon logique et reproduit avec un certain réalisme l'évolution temporelle de la concentration en contaminants dans les tissus de la moule sur des sites aux caractéristiques trophiques et chimiques différentes. En effet, plus le milieu est contaminé, plus les moules ont une concentration en métaux traces importante. De par le couplage du modèle de bioaccumulation au modèle de croissance, trois variables environnementales forçantes gouvernent les cinétiques de bioaccumulation: la température de l'eau, la concentration en phéopigments et la concentration en contaminants sous forme dissoute et particulaire. Ces trois variables ont un rôle primordial interagissant au sein de l'environnement. A ces impacts du milieu se rajoutent l'effet de la physiologie de la moule: cycle biologique, croissance, amaigrissement, repos sexuel et ponte.

Comme cela est visible sur les différentes cinétiques, les écarts « estimations-observations » varient de façon importante selon le métal considéré. De ce fait, l'ajustement du modèle est analysé, métal par métal.

a. Le mercure

En ce qui concerne les cinétiques du Hg, le modèle s'ajuste bien aux données observées sur les trois sites d'étude aux contaminations différentes. Les écarts « estimations-observations » restent globalement inférieurs à 10 %. Ainsi, l'importante accumulation est bien simulée sur le site du Lazaret alors que l'état de stabilité chimique des moules de Bages est respecté. Le modèle traduit bien les différences entre ces deux sites. Aussi, la cinétique de décontamination sur Port-Cros est visible et s'ajuste relativement bien aux observations (Figure 6.2). En observant de plus près, il est à noter deux périodes où de mauvais ajustements persistent: une première période où le modèle sur-évalue la concentration sur le suivi de 9 mois du Lazaret, en fin de cinétique juste avant la transplantation sur Port-Cros, et une seconde période où le modèle sous-évalue la concentration sur le suivi de 6 mois du Lazaret, juste après la ponte.

Ces différences « prédictions - observations » peuvent être dues au fait que les concentrations en Hg dans l'eau et les particules utilisées pour le modèle sont considérées constantes sur la période d'étude (stratégie 1). Pourtant, c'est cette stratégie de simulation qui donne les meilleurs résultats pour le Hg avec un critère d'ajustement de 2,74 au lieu de 3,2 lorsque ces concentrations sont interpolées à partir des observations. Cela dit, la représentativité des mesures, faites tous les 15 jours, par rapport aux variations réelles des concentrations au cours de la période d'étude peut être mise en doute.

La cohérence du modèle peut être estimée en faisant la corrélation entre les valeurs observées et les valeurs prédites (Figure 6.8). Un coefficient de corrélation (R^2) de 0,863 est obtenu montrant bien la précision du modèle pour le Hg. La pente de la droite déterminée par la régression est égale à 0,97 et nous indique la justesse du modèle.

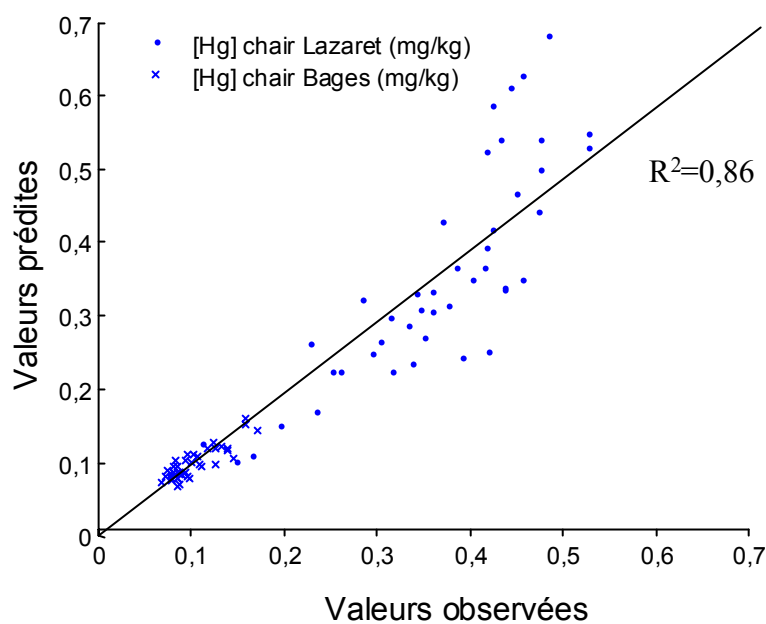


Figure 6.8: Corrélation entre les valeurs observées et les valeurs simulées de concentrations en Hg dans la chair pour les différents suivis réalisés.

Ainsi, les valeurs observées les plus importantes de la cinétique sont sur-estimées par le modèle, période correspondant à la fin de la cinétique et au début de la phase de décontamination. En dehors de ces quelques valeurs, la corrélation « observations-prédictions » est très bonne.

b. Le cadmium

En ce qui concerne les cinétiques du Cd, l'ajustement du modèle aux données observées sur les trois sites d'étude aux contaminations différentes est plus difficile. Les écarts « estimations-observations » restent globalement inférieurs à 30 % et sont moins bons que pour le Hg. Les cinétiques d'accumulation du Cd en terme de concentration subissent de fortes variations au cours du temps (Figure 6.3). Celles-ci sont reproduites mais restent difficiles à estimer dans leur totalité, en particulier sur le site contaminé de Bages. Ainsi, sur le suivi de contamination de 6 mois sur Bages, le modèle a tendance à sous-estimer la cinétique d'accumulation jusqu'à la période de ponte. Il semblerait que la concentration en contaminant dans le milieu, intégré par le modèle, est insuffisante ou trop faible par rapport à celle qui est disponible à l'animal. Ces différences « observations-prédictions » peuvent être dues au fait que les concentrations en Cd dans l'eau et les particules utilisées par le modèle varient avec le temps, par interpolation des mesures réalisées. C'est cette stratégie de simulation (stratégie 2) qui donne les meilleurs résultats pour le Cd avec un critère d'ajustement de 3,48 au lieu de 3,42 lorsque ces concentrations sont constantes. Cela dit, la fréquence des mesures de concentrations dans l'eau n'étant que de 15 jours nous renseigne que partiellement sur l'évolution du comportement du Cd dans le milieu. Il est probable que, lors de la transplantation des moules sur Bages, la concentration dans le milieu variait de façon importante. Cette variation, non perceptible sur le milieu avec une

fréquence de prélèvement de 15 jours, a tout de même été intégrée par l'organisme par une accélération de sa cinétique.

En dehors de cette période, le modèle traduit bien les différences entre les sites. La cinétique observée sur Port-Cros est retrouvée et s'ajuste relativement bien aux observations.

La cohérence du modèle peut être estimée en faisant la corrélation entre les valeurs observées et les valeurs prédites (Figure 6.9). Un coefficient de corrélation (R^2) de 0,76 est obtenu montrant bien la précision du modèle pour le Cd. La pente de la droite déterminée par la régression est égale à 0,89 et nous indique la justesse du modèle.

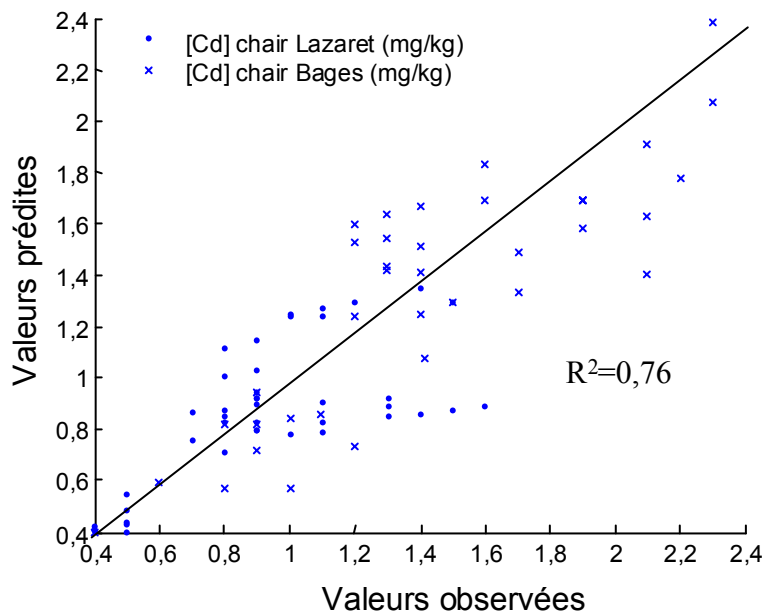


Figure 6.9: Corrélation entre les valeurs observées et les valeurs simulées de concentrations en Cd dans la chair pour les différents suivis réalisés.

c. Le plomb

En ce qui concerne les cinétiques du Pb, le modèle s'ajuste relativement bien aux données observées sur les trois sites d'étude aux contaminations différentes. Les écarts « estimations-observations » restent globalement inférieurs à 30 % en dehors du suivi de 3 mois sur le Lazaret. Ainsi, l'importante accumulation est bien simulée sur le suivi de 6 mois sur le Lazaret avec toutefois une légère sous-estimation en début de cinétique alors que l'état de stabilité chimique des moules de Bages est respecté (Figure 6.4). Le modèle traduit bien les différences entre ces deux sites. Aussi, la cinétique de décontamination sur Port-Cros est visible et s'ajuste relativement bien aux observations. Par contre, le suivi réalisé trois mois sur Bages n'est pas approché par le modèle qui sous-estime complètement cette cinétique de bioaccumulation qui atteint un niveau deux fois inférieur à l'observation alors que les trois autres suivis sont bien simulés par le modèle. Il est fort probable qu'un facteur échappe au modèle dans cette situation. Pourtant, c'est la stratégie de simulation qui considère la concentration dans le milieu variable (stratégie 2) qui est la meilleure avec un critère d'ajustement de 8,43 au lieu de 9,55 lorsque qu'elle reste constante. De nouveau, la fréquence des mesures de concentration dans l'eau

n'étant que de 15 jours, nous renseignant que partiellement sur l'évolution du comportement du Pb dans le milieu.

Un coefficient de corrélation (R^2) de 0,73 entre les valeurs prédites et les valeurs observées est obtenu montrant bien les propriétés du modèle concernant le Pb (Figure 6.10). La pente de la droite déterminée par la régression est égale à 0,92 et nous indique la justesse du modèle.

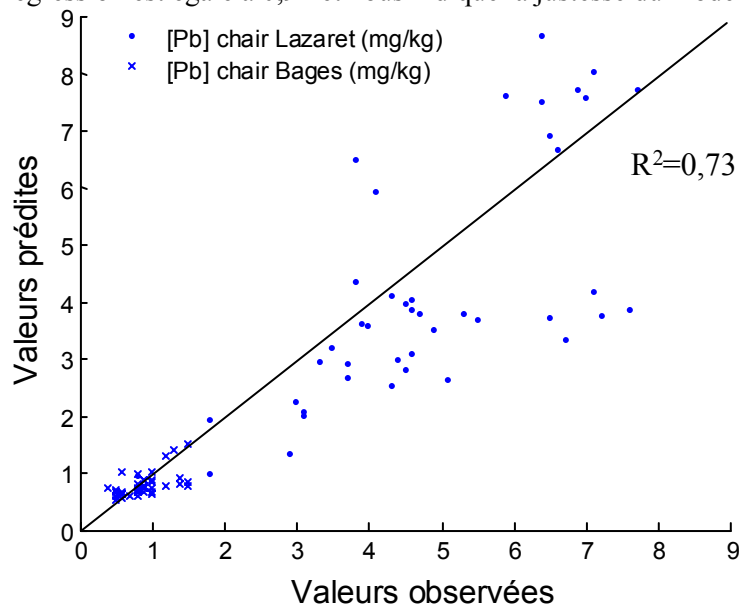


Figure 6.10: Corrélation entre les valeurs observées et les valeurs simulées de concentrations en Pb dans la chair pour les différents suivis réalisés.

d. Le cuivre

En ce qui concerne les cinétiques du Cu, le modèle est difficilement ajustable du fait de variations très importantes du Cu sur les quatre suivis et aussi de concentrations et des cinétiques peu différentes selon les suivis. Les écarts « estimations-observations » peuvent être très importants à certains moments même si globalement le modèle suit la tendance générale des observations avec une période de contamination sur le Lazaret et sur Bages puis une période de forte décontamination des moules sur Port-Cros (Figure 6.5). Ainsi, l'importante accumulation est bien simulée sur le site du Lazaret alors que celle de Bages est complètement sous-estimée dans un premier temps. C'est la stratégie de simulation qui considère la concentration dans le milieu variable (stratégie 2) qui est la meilleure avec un critère d'ajustement de 7,31 au lieu de 9,55 lorsque qu'elle reste constante.

Un coefficient de corrélation (R^2) de 0,28 entre les valeurs prédites et les valeurs observées est obtenu montrant bien la difficulté de précision du modèle sur ces observations de Cu très variables temporellement (Figure 6.11). Cette valeur très faible de corrélation montre bien que le modèle ne tient pas compte d'un système régulant du cuivre existant chez les mollusques marins.

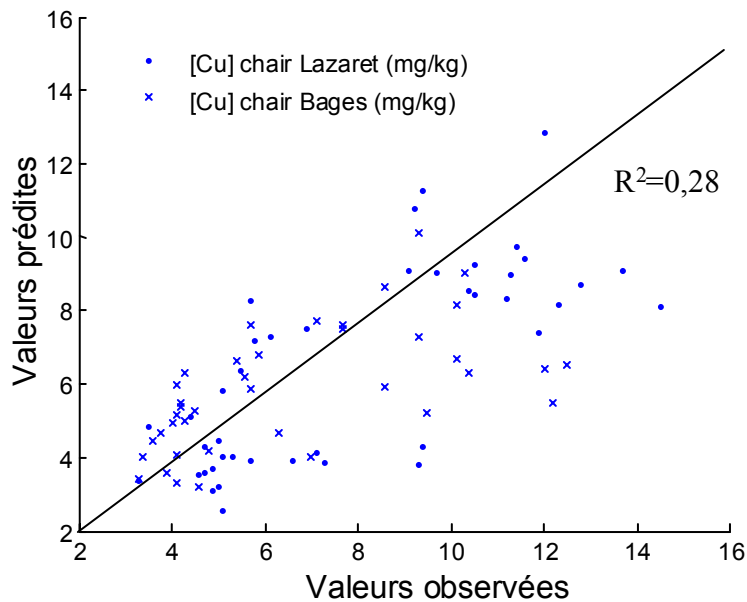


Figure 6.11: Corrélation entre les valeurs observées et les valeurs simulées de concentrations en Cu dans la chair pour les différents suivis réalisés.

e. Le zinc

En ce qui concerne les cinétiques du Zn, le modèle s'ajuste moyennement bien aux données observées sur les trois sites d'étude aux contaminations différentes. Les écarts « estimations-observations » peuvent être importants. Ainsi, l'importante accumulation est bien reproduite sur le site du Lazaret alors que l'état de stabilité chimique des moules de Bages est respecté. Le modèle traduit bien les différences entre ces deux sites. Sur Port-Cros où la concentration en Zn continue d'augmenter, le modèle voit son application réduite, avec une très forte sous-estimation en fin de suivi (Figure 6.6). Les variations observées sont très importantes et difficilement approchable par le modèle. Pourtant, c'est la stratégie de simulation qui considère la concentration dans le milieu variable qui est la meilleure avec un critère d'ajustement de 5,7 au lieu de 5,86 lorsque qu'elle reste constante.

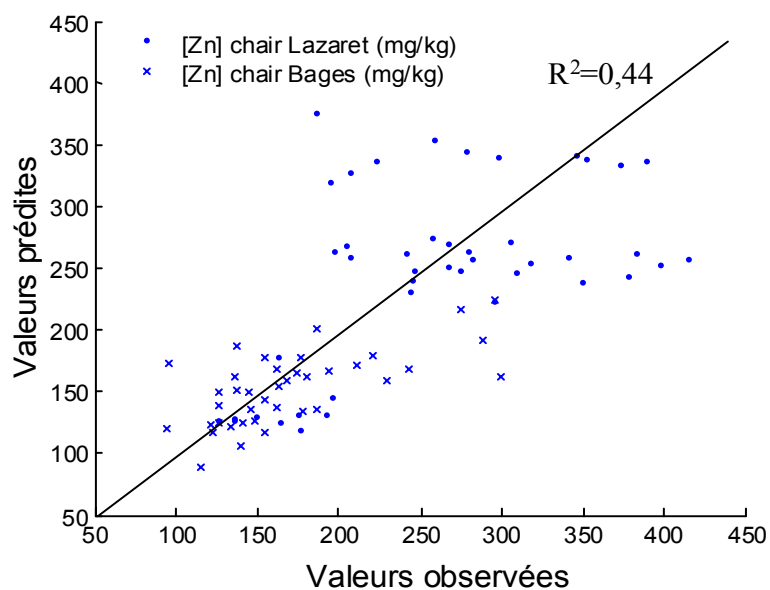


Figure 6.12: Corrélation entre les valeurs observées et les valeurs simulées de concentrations en Zn dans la chair pour les différents suivis réalisés.

Un coefficient de corrélation (R^2) de 0,44 entre les valeurs prédites et les valeurs observées est obtenu montrant bien la précision limitée du modèle au sujet du Zn (Figure 6.12). La pente de la droite déterminée par la régression est égale à 0,85 et nous indique la justesse réduite du modèle. Cette valeur très faible de corrélation montre bien que le modèle ne tient pas compte d'un système régulant du zinc existant chez les mollusques marins.

En dehors de la validité et de la justesse du modèle de bioaccumulation, ces résultats nous amènent à nous questionner quant à la pertinence des estimations réalisées et de la stratégie de suivi et des mesures. En premier lieu, la fréquence des observations de la concentration en contaminants dans la chair est intéressante et permet un bon suivi des cinétiques d'accumulation et de décontamination. Bien entendu, pour le Cu et le Zn, une fréquence plus importante pourrait apporter d'avantages d'explications et un meilleur ajustement du modèle, car les variations observées tous les 15 jours sont très importantes et brutales. De plus, ils nous permettent pas d'approcher et de comprendre l'action d'un mécanisme de régulation de ces deux métaux nécessaires à l'organisme.

La période choisie de l'étude est objective, du fait qu'elle englobe une bonne partie du cycle annuel, à savoir la croissance, la phase reproductive mais aussi la période de repos sexuel et d'amaigrissement et du fait qu'elle corresponde aux périodes d'étude réalisées dans le cadre des réseaux de surveillance. Le choix des sites est très intéressant, de par leurs différences extrêmes tant en terme de contamination que de conditions trophiques, et par conséquent d'état physiologique des moules bioindicatrices. L'idéal aurait été de travailler sur un troisième site intermédiaire pour apporter un ajustement et une validation supplémentaire au modèle.

Un autre point critique est la non considération de la variabilité des mesures. En effet, les concentrations en métaux dans la chair sont issues d'un pool d'individus variant entre 15 et 25 selon leur poids. De ce fait, la concentration mesurée est le résultat d'un ensemble variable mais aucune information n'est disponible quant à cette variabilité individuelle non mesurée qui pourrait augmenter la précision du modèle.

Enfin, l'intégration du comportement des contaminants dans le milieu n'est réalisée que partiellement dans le modèle. En effet, une fréquence de 15 jours des mesures de concentrations dans l'eau et les particules est trop faible pour nous permettre de s'en servir comme variable forçante de la concentration dans l'organisme bioindicateur. L'évolution temporelle de ces concentrations dans l'environnement est décrite globalement mais ne suffit pas à expliquer toutes les variations du contaminant dans l'organisme. La représentativité de ces variables chimiques est de ce fait limitée à un intervalle de temps trop important.

5.2 Analyse du modèle sur le long terme

Dans cette étude, le modèle de bioaccumulation a été appliqué à trois sites aux caractéristiques trophiques et environnementales différentes: la baie du Lazaret site oligotrophe contaminé en Hg, Pb et Zn, l'étang de Bages site mésotrophe contaminé en Cd et Cu et l'île de Port-Cros site oligotrophe peu contaminé par les métaux. Les performances de bioaccumulation simulées sont bien en adéquation avec les observations du milieu. Ainsi, les différences de contamination des trois sites sont bien interprétées par le modèle qui intègre les concentrations en métaux sous forme dissoute et particulaire. Les simulations du Cu et du Zn, montrent clairement la non considération par le modèle d'une fonction auto-régulatrice de la moule face à ces métaux traces essentiels, ce qui explique les variations importantes de concentrations dans la chair. Le modèle permet de bien définir les caractéristiques chimiques du modèle et l'impact du cycle biologique et de l'état physiologique sur le processus de bioaccumulation.

La simulation du modèle couplé croissance - bioaccumulation sur le long terme a été réalisée sur le site de Bages et du Lazaret pour la contamination et sur le site de Port-Cros pour la décontamination, en considérant les concentrations en contaminants constantes dans le milieu (moyenne des observations). La concentration initiale dans la chair est celle observée à t_0 avant la transplantation sur le Lazaret et Bages pour la simulation de la contamination et celle observée avant la seconde transplantation sur Port-Cros pour la simulation de la décontamination. Ceci permet dans un premier temps d'observer la stabilité du modèle puis de voir le temps nécessaire d'atteinte du plateau d'équilibre mais aussi le temps de décontamination total de l'organisme en site propre. Cette simulation a été faite pour les cinq métaux (Figure 6.13 à 6.17). Elle permet aussi de tester la cohérence du modèle sur du long terme.

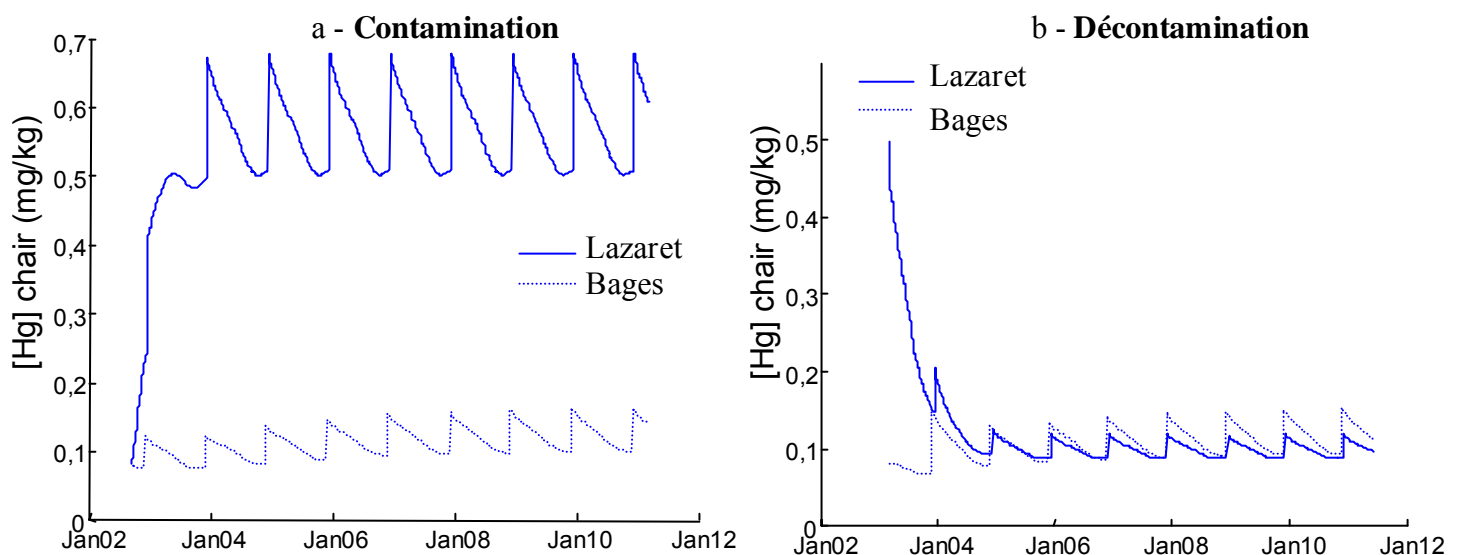


Figure 6.13: Simulation sur le long terme (10 ans) de la contamination par le Hg pour deux niveaux de pollution (Lazaret et Bages) (a) et simulation de la décontamination de ces deux suivis sur Port-Cros (b).

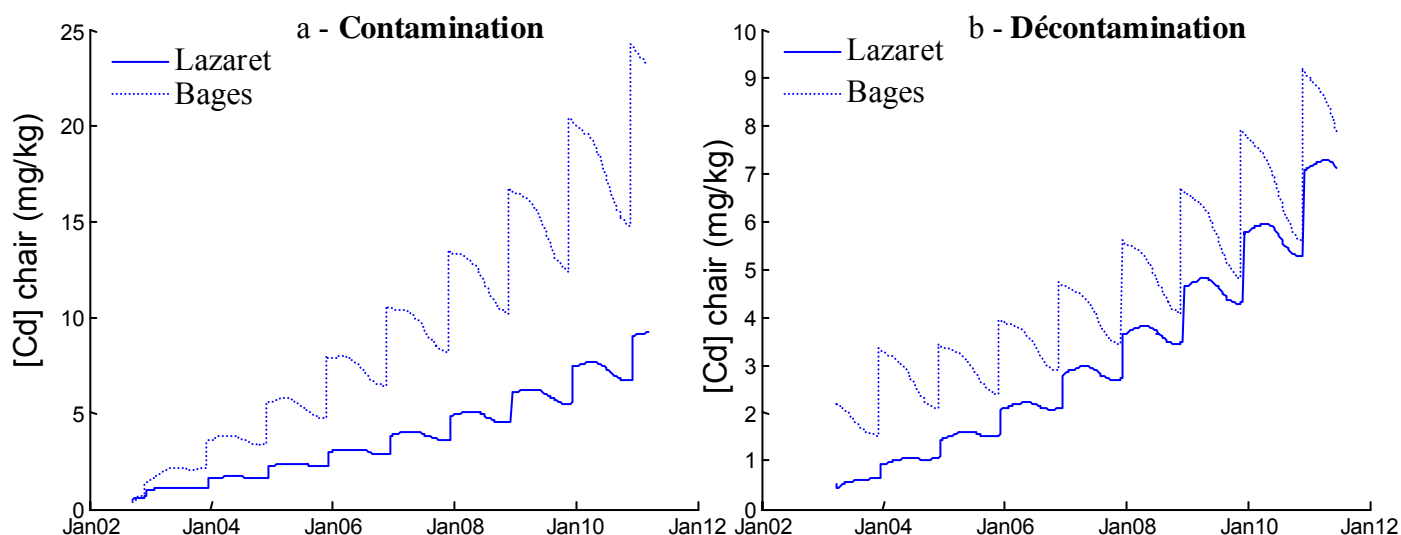


Figure 6.14: Simulation sur le long terme (10 ans) de la contamination par le Cd pour deux niveaux de pollution (Lazaret et Bages) (a) et simulation de la décontamination sur Port-Cros(b).

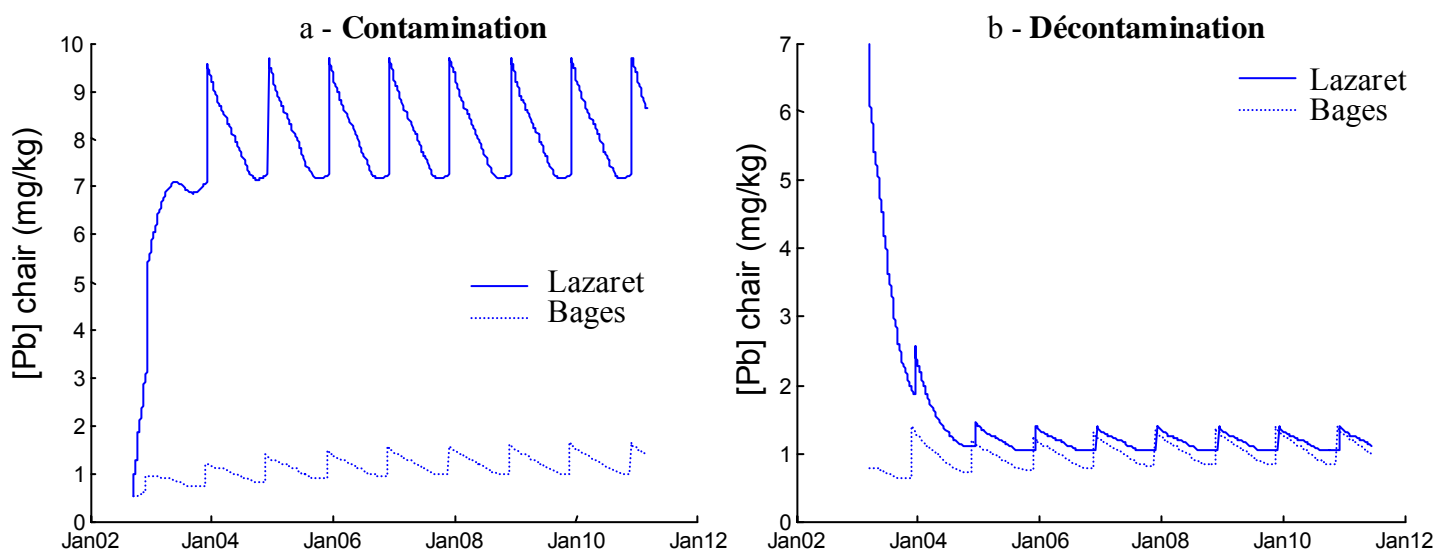


Figure 6.15: Simulation sur le long terme (10 ans) de la contamination par le Pb pour deux niveaux de pollution (Lazaret et Bages) (a) et simulation de la décontamination sur Port-Cros(b).

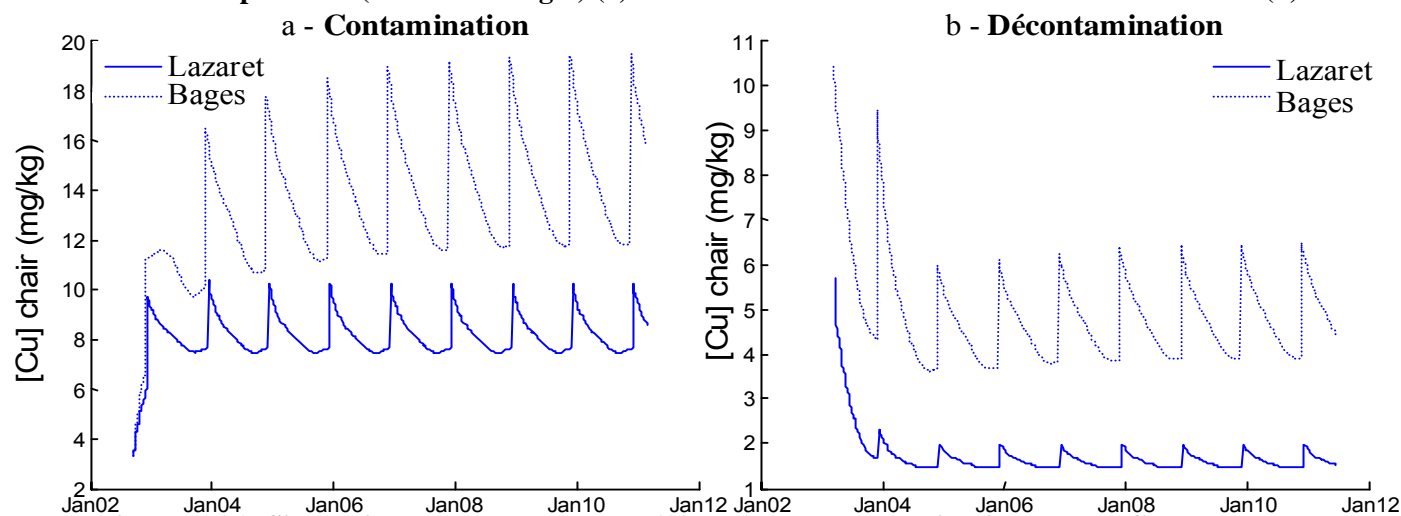


Figure 6.16: Simulation sur le long terme (10 ans) de la contamination par le Cu pour deux niveaux de pollution (Lazaret et Bages) (a) et simulation de la décontamination sur Port-Cros(b).

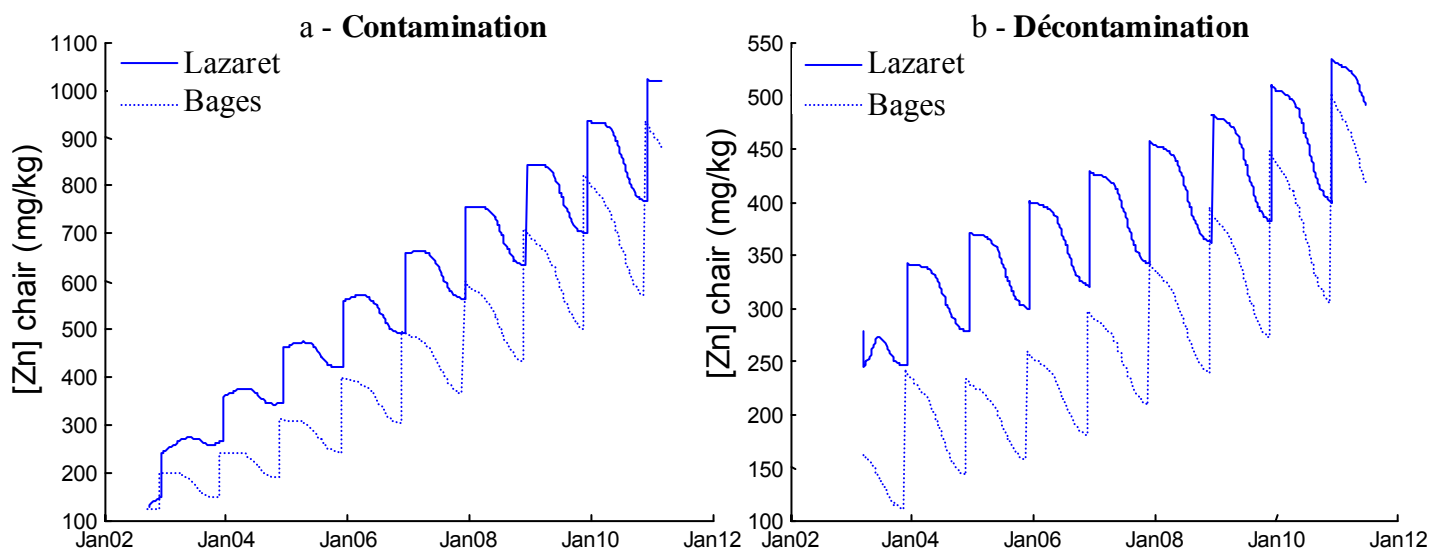


Figure 6.17: Simulation sur le long terme (10 ans) de la contamination par le Zn pour deux niveaux de pollution (Lazaret et Bages) (a) et simulation de la décontamination sur Port-Cros(b).

Ainsi, la simulation à long terme permet de montrer la cohérence du modèle pour le Hg, le Pb et le Cu avec l'atteinte d'un équilibre alors que les résultats sont très discutables pour le Cd et le Zn. En effet, la cinétique d'accumulation ne s'arrête jamais et suit finalement une augmentation constante dépendant essentiellement du cycle pondéral de l'organisme et non de la cinétique spécifique au contaminant. Ceci met donc en doute les résultats de l'optimisation des trois paramètres cinétiques pour la contamination par le Cd et le Zn. Le meilleur ajustement du modèle sur les suivis réalisés de 9 mois ne correspond pas à une réalité et logique transférable sur du long terme. En effet, la paramétrisation du modèle, se faisant par une optimisation sur les cinétiques, a attribué des valeurs aux taux. La valeur très faible du taux d'élimination pour le Cd et le Zn permettait de bien s'accorder avec les mesures terrain, mais en simulant sur du long terme, empêche tout processus d'atteinte d'équilibre en site contaminé ou encore de décontamination en site peu contaminé. Les limites du modèle sont atteintes ici pour le Cd et le Zn.

Au contraire, pour le Hg, le Pb et le Cu, les cinétiques « accumulation-décontamination » sont bien retrouvées avec l'atteinte d'un équilibre chimique perturbée par l'évolution temporelle du poids de l'organisme qui crée un effet dilution-concentration sur le cycle annuel. Elles montrent aussi la rapidité de la contamination par rapport à la décontamination. Ainsi, le tableau 6.15 récapitule les temps nécessaires à l'atteinte d'un pseudo-équilibre chimique sur les sites contaminés, à savoir le Lazaret pour le Hg et le Pb et sur Bages pour le Cu.

Tableau 6.15: Temps nécessaire à l'atteinte d'un équilibre chimique lors de période de contamination et de décontamination.

Métal	Temps atteinte équilibre	
	Contamination	Décontamination
Hg	224 jours	408 jours
Cd	?	?
Pb	225 jours	371 jours
Cu	74 jours	349 jours
Zn	?	?

5.3 Bilan des flux et comparaison bibliographique des paramètres cinétiques

Après avoir vérifié les propriétés mathématiques du modèle, le bilan de flux des quatre forçages peut être dressé pour le modèle complet non simplifié (3 paramètres) sur chaque site et pour chaque métal: flux d'entrée sous forme dissoute, flux d'entrée sous forme particulaire, flux de sortie et flux de dilution/concentration. Le modèle utilisé permet de décrire l'importance du cheminement dissous et particulaire sur la quantité de métal accumulé. L'impact de chaque flux sur la concentration en métal dans la chair a été estimé en pourcentage et donne les résultats suivants (Figure 6.18 à 6.22) permettant de partitionner la concentration dans la chair. Ainsi, le pourcentage obtenu correspond à la participation du flux sur le suivi complet (contamination – décontamination).

a. Le mercure

Pour le Hg (Figure 6.18), la prépondérance de l'entrée sous forme dissoute (25 % du total des flux) par rapport au particulaire (proche de 0 %) est bien montrée sur cette représentation, avec une entrée (18%) sur Bages, largement compensée par une forte perte *via* l'élimination (12 %) couplée à un effet dilution du à la croissance (22 %). Le bilan des flux est positif sur le Lazaret, site contaminé en Hg et quasi-nul sur l'étang de Bages pour la phase de contamination.

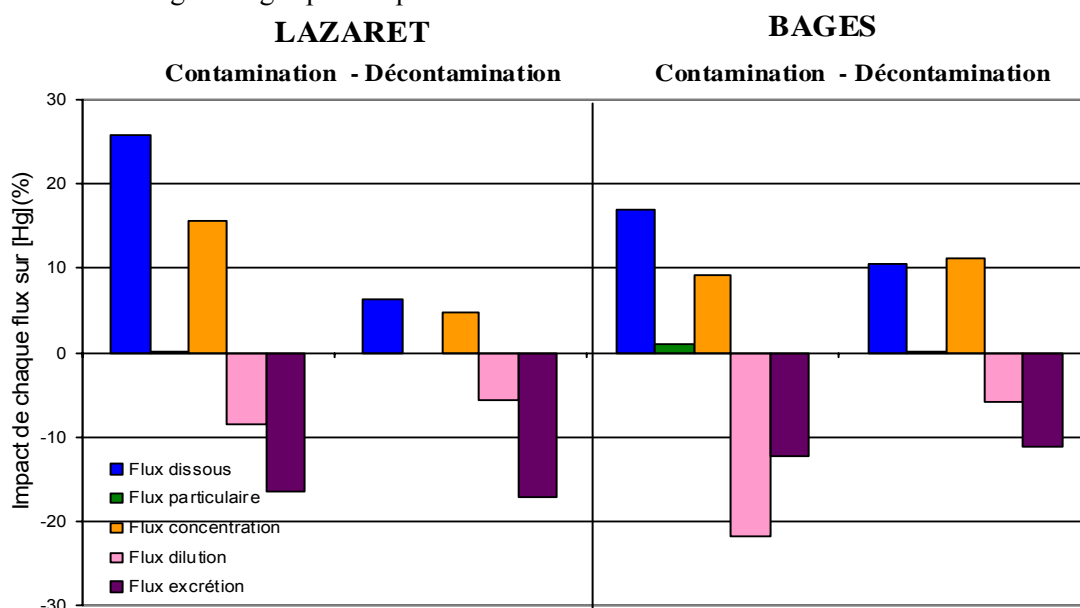


Figure 6.18: Répartition des flux de concentration pour le Hg sur les suivis réalisés: flux dissous, flux particulaire, flux concentration, flux dilution et flux d'excrétion.

La décontamination des moules issues du Lazaret se fait essentiellement par le flux d'élimination (18%), le flux de dilution égalant le flux de concentration alors que le flux d'entrée devient très faible (5%). Le bilan de flux du modèle vient confirmer la possibilité de simplification basée sur la suppression de l'entrée particulaire testée statistiquement. Toutefois, il est prudent de conserver cette entrée particulaire lors d'application en site contaminé et riche trophiquement. Les résultats obtenus dans différentes études menées sur les cinétiques de bioaccumulation Hg sont présentés dans le tableau 6.16 montrant la contribution des différentes espèces du mercure dans le processus de bioaccumulation.

Tableau 6.16: Récapitulatif des paramètres obtenus concernant le Hg dans les études de bioaccumulation.

Espèce	Modèle ou expérience L coquille, poids chair, C_p, C_d	k_u : Taux entrée sous forme dissoute $L \cdot g^{-1} \cdot jour^{-1}$ (DW)	EA: Efficacité assimilation du particulaire %	IR: Taux ingestion $g \cdot g^{-1} \cdot jour^{-1}$ (DW)	k_e : Taux de sortie $jour^{-1}$	g: Taux de sortie par croissance $jour^{-1}$	Coefficient partition dans l'eau C_p/C_d $L \cdot kg^{-1}$	FBC	Références
Bivalves marins dont <i>Mytilus edulis</i>	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ Tailles variées: Mussel Watch Database	5	72 % (méthyl) 4 % (inorganique)	0,25 (Riisgard et Hansen, 1990)	Eau – Nourriture 0,0003 – 0,0003 Sédiment 0,0693 (méthyl)	0,002	4-7.10 ⁵	2.10 ⁵ (méthyl) 1.10 ³ (inorganique) 2,1.10 ⁵ (total)	(Thomann <i>et al.</i> , 1995)
Moules zébrées	Laboratoire, L=18-22 mm, DW=16,6 mg	1,84 - 4,75	4-40 %		0,05 ± 0,005				(Roditi et Fisher, 1999)
Moules zébrées	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ L=18-22 mm	2,3 ± 0,2	3,6 ± 1,3 %	0,35	0,05 ± 0,005	0,0019 ± 0,0002	3,6.10 ⁵	1-17.10 ⁴	(Roditi <i>et al.</i> , 2000)
Huîtres	Laboratoire, [Hg (II)] _{eau} =0,008-3,43 $\mu g \cdot L^{-1}$ [CH ₃ Hg] _{eau} =0,034-17,15 $\mu g \cdot L^{-1}$ L=25-30 mm	2,064 3,445	31 ± 1,9 % 90,6 ± 3,1 %	0,45					(Blackmore et Wang, 2004)
Moules, <i>Mytilus galloprovincialis</i>	Modèle simplifié de bioaccumulation, L= 50-70 mm $C_d=0,3-2 \text{ ng} \cdot L^{-1}$, $C_p=0,07-1,6 \text{ mg} \cdot kg^{-1}$	Min -Max: 1,37-3,7 ($r_{da}= 520$ $cm \cdot jour^{-1}$)	non déterminé ($r_{pa}= 0$ $cm \cdot g \cdot jour^{-1} \cdot cm^{-3}$)	IR _{max,10°C} = 0,37 variable avec poids, DEB model	Min -Max: 0,0036-0,013 ($r_{ad} = 0,0018$ $cm \cdot jour^{-1}$)	Min -Max: -0,1574 +0,068	7,9-22,4.10 ⁵	1-2.10 ⁵	Cette étude

Cette propriété de spéciation du Hg n'est pas prise en compte dans le modèle, celui-ci étant basé sur la concentration dissoute totale. Le méthyl-mercure (CH₃HgII) est connu pour avoir une plus importante mobilité, biodisponibilité et toxicité que le mercure inorganique (Hg II) pour les animaux aquatiques. La bioamplification du méthyl-mercure dans les réseaux trophiques est clairement documentée (Mason *et al.*, 1995; Mason *et al.*, 1996). La quantification de l'impact de ces deux espèces métalliques n'ayant pas été réalisée en laboratoire, des flux globaux sont simulés par le modèle qui attribue une importance plus grande à la voie dissoute qu'à la voie particulaire. Mais cette optimisation ne peut être entendue comme une conclusion quant au partitionnement et l'impact des flux sur la quantité assimilée par l'organisme. D'ailleurs, la non considération de la voie particulaire ($r_{pa}=0$) nous empêche de déduire l'efficacité d'assimilation (EA) qui en est issue.

Dans le modèle de bioaccumulation, le coefficient d'entrée global (k_u) varie entre 1,37 et 3,7 L.g⁻¹.jour⁻¹ avec le volume de structure et le poids de chair de la moule (relation: $\frac{r_{da}V^{2/3}}{W_w}$). Cette

valeur reste proche de celle obtenue par des mesures en laboratoire.

De la même façon, le taux de sortie du Hg, k_e , (entre 0,0036 et 0,013 jour⁻¹), relié allométriquement au volume de structure et au poids de chair (relation: $\frac{r_{ad}V^{2/3}}{W_w}$) est légèrement inférieur aux valeurs

obtenues par Roditi & Fisher (1999) (0,5 jour⁻¹) où l'efficacité d'assimilation varie entre 4 et 40 %.

La valeur du taux de dilution par la croissance, trouvée dans la bibliographie, est toujours positive et ne change jamais avec le volume, ceci impliquant que l'effet inverse de concentration n'est pas traité.

Dans cette étude, le taux de dilution/concentration du à la croissance/amaigrissement (relation: $\frac{1}{W_w} \cdot \frac{dW_w}{dt}$) varie entre -0,1574 et +0,068 jour⁻¹, soit une valeur maximale 30 fois plus

importante que celle utilisée de façon constante dans les deux modèles de Thomann *et al.* (1995) et de Roditi *et al.* (2000).

Enfin, la valeur du coefficient de partition (K_d) des mesures en laboratoire équivaut à la valeur inférieure de l'intervalle observé dans notre étude, où le maximum est trois fois supérieur au minimum.

b. Le cadmium

En ce qui concerne le Cd (Figure 6.19), l'importance de la voie particulaire (25 % du total des flux) est mise en évidence sur le site de Bages fortement contaminé, couplée toutefois à une entrée sous forme dissoute (5 %) et à un effet concentration du aux périodes d'amaigrissement (11 %). Au contraire, les moules du Lazaret subissent des entrées très faibles *via* l'eau et les particules mais sont par contre soumises à un amaigrissement important expliquant les concentrations fortes dans leur chair, le taux de sortie étant nul. Lors de la transplantation sur Port-Cros, la décontamination observée est très lente, de par l'action de l'amaigrissement important des organismes.

La paramétrisation du modèle a négligé complètement la sortie de Cd et a ajusté en contre-partie le modèle grâce au facteur concentration/dilution entraîné par les variations de poids. C'est pour cette raison que la simplification à deux paramètres cinétiques, supprimant la voie d'élimination a été proposée et testée statistiquement.

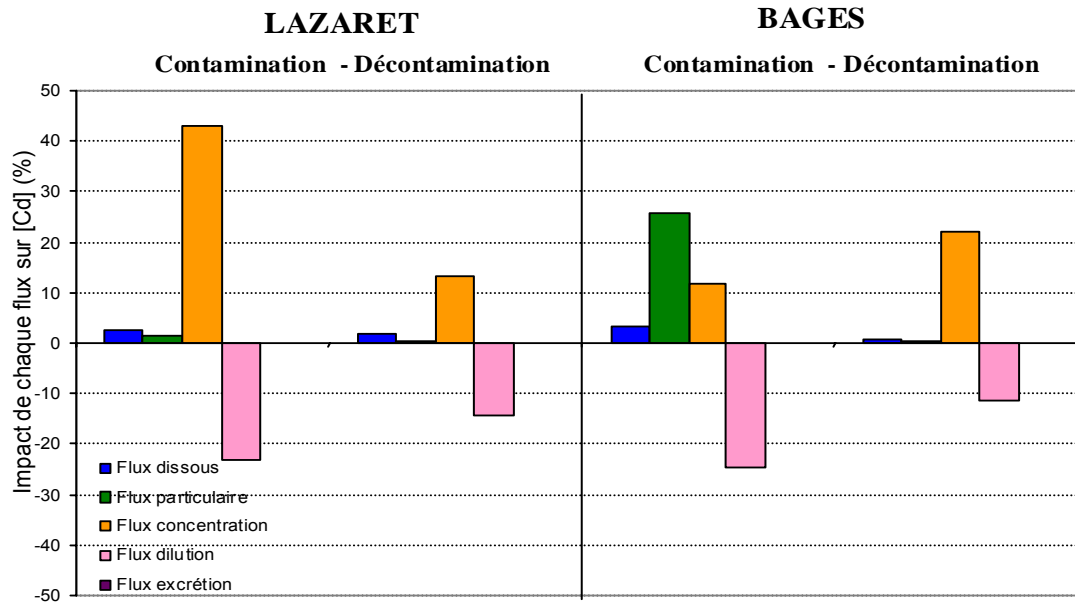


Figure 6.19: Répartition des flux de concentration pour le Cd sur les suivis réalisés: flux dissous, flux particulaire, flux concentration, flux dilution et flux d'excrétion.

Le modèle montre que la capture du Cd de l'environnement dépend conjointement de la concentration sous forme dissoute et sous forme particulaire présente dans la nourriture. Aussi, les facteurs physiologiques de l'organisme ont une influence importante. La capture est aussi considérablement influencée par la quantité de nourriture disponible, en particulier sur Bages où la fonction nutritive est élevée.

Les résultats obtenus dans différentes études menées sur les cinétiques de bioaccumulation du Cd sont présentés dans le tableau 6.17. Les plus comparables à notre étude sont celles du modèle de bioaccumulation de van Haren *et al.* (1994) qui a été appliqué sur deux types de données: en laboratoire d'après les travaux de Borchardt (1983 et 1985) et d'Adema (1981) et sur le terrain d'après une étude de la cinétique du Cd sur un estuaire des Pays-Bas (Western Scheldt estuary) (van Haren *et al.*, 1990; Zwolsman et van Eck, 1993). Dans la première situation, les paramètres cinétiques (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) ont pour valeur $12,15 \text{ cm.jour}^{-1}$, $1,16 \cdot 10^{-3} \text{ cm.g.jour}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $0,0112 \text{ cm.jour}^{-1}$ alors que dans le second cas, ils sont de 213 cm.jour^{-1} , $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm.g}_{pom} \cdot \text{jour}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ et $0,0964 \text{ cm.jour}^{-1}$. Un facteur 10 entre ces deux applications amène à des contributions différentes de l'entrée de Cd par la nourriture. Ainsi, le ratio du taux de capture par la nourriture sur le taux de capture *via* l'eau varie de 0,002 à 0,005 (Adema, 1981; Borchardt, 1983) et 0,0015 (Riisgard *et al.*, 1987) en laboratoire et de 0,27 à 1,74 sur le terrain (van Haren *et al.*, 1990; Zwolsman et van Eck, 1993). Bien entendu, cette entrée particulaire est aussi corrélée à la nourriture disponible limitée en laboratoire ($f_{nut} = 0,11 / 0,076 / 0,051 / 0,034 / 0,023 / 0,015$) et à la plus faible quantité de Cd d'exposition.

Tableau 6.17: Récapitulatif des paramètres obtenus concernant le Cd dans les études de bioaccumulation.

Espèce	Modèle ou expérience L coquille, poids chair, C _p , C _d	k _u : Taux entrée sous forme dissoute L.g ⁻¹ .jour ⁻¹ (DW)	EA: Efficacité assimilation du particulaire %	IR: Taux ingestion g.g ⁻¹ .jour ⁻¹ (DW)	k _e : Taux de sortie jour ⁻¹	g: Taux de sortie par croissance jour ⁻¹	Coefficient partition C _p /C _d L.kg ⁻¹	FBC	Références
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, Période étude: 70 jours, L=17-18 mm C _d =1-3,4 µg.L ⁻¹ , C _p =1,36 mg.kg ⁻¹	10 à 18 %	28 à 63 %		0,7 à 1,6 %		4-13,6. 10 ⁵	Eau: 4-5.10 ⁴ Nourr: 20-50	(Borchardt, 1985)
<i>Mytilus edulis</i>	Modèle décrit: Données Borchardt (1985) Données Adema (1981)	r _{da} = 12,15 cm.jour ⁻¹ r _{da} =213 cm.jour ⁻¹	r _{pa} = 0,00116 0,0014 cm.g.jour ⁻¹ .cm ⁻³	IR _{max} =0,6	r _{ad} = 0,011 cm.jour ⁻¹ 0,0964 cm.jour ⁻¹				(van Haren <i>et al.</i> , 1994)
Bivalves marins dont <i>Mytilus edulis</i>	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ Tailles variées: Mussel Watch Database, 1986-1988	5	69 %	0,25	Eau - Particules 0,0003 - 0,0054 Sédiment 0,0003	0,002	1-3.10 ⁴	2.10 ⁴	(Thomann <i>et al.</i> , 1995)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Laboratoire, L = 60 mm, DW =35 g Laboratoire: Terrain:	22 % 32 %	81 % 95 %		Eau - Particules 0,0116 - 0,0444 0,0152 - 0,0008				(Fisher <i>et al.</i> , 1996)
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, L=30-35 mm	0,346-0,384	0,1-0,3 (%)		0,014 ± 0,007		5.10 ³		(Wang <i>et al.</i> , 1996)
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, cinétique de 72 h L= 30-35 mm		23 - 30 % (concentration en diatomées)		4,84 - 5,62				(Wang et Fisher, 1996b)
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, L=30-35 mm	0,365	11-40 %	0,27	0,011 - 0,014				(Wang et Fisher, 1997a)
<i>Mytilus edulis</i>	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ L= 15-25-50 mm, DW=0,05-0,15-1 g	1,47-1,84 (15 mm) 0,47-0,7 (25 mm) 0,27-0,3 (50 mm)	28,7 % 18,4 % 35,2 %	1,44 (15mm) 0,94 (25mm) 0,37 (50mm)	0,0345 (15 mm) 0,0324 (25 mm) 0,0167 (50 mm)	0-0,12			(Wang et Fisher, 1997b)
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, L=30-35 mm	0,365	11 - 40 %	0,27	Eau - Particules 0,011 - 0,014		5.10 ³		(Wang et Fisher, 1998a; Wang et Fisher, 1999)
Moules zébrées	Laboratoire, L=18-22 mm, DW=16,6mg	2,3 - 3,22	19 - 72 %		Eau - Particules 0,011 - 0,013				(Roditi et Fisher, 1999)
Moules zébrées	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ L=18-22 mm	1,98 ± 0,16	22,7 ± 3,7 %	0,35	Eau - Particules 0,011 - 0,011	0,0019 ± 0,0002	0,8-2,8.10 ⁵	15-64.10 ⁴	(Roditi <i>et al.</i> , 2000)
Huîtres	Laboratoire, L=25-30 mm	0,343	30,2 ± 1,7 %	0,45					(Blackmore et Wang, 2004)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Modèle de bioaccumulation, L= 50-70 mm C _d =6-36 ng.L ⁻¹ , C _p =0,08-0,7 mg.kg ⁻¹	Min -Max: 0,039-0,146 (r _{da} = 20 cm.jour ⁻¹)	Min -Max: 0,5-21 % (pour un IR de 0,27) (r _{pa} = 0,087cm.g.jour ⁻¹ .cm ⁻³)	IR _{max,10°C} = 0,37 DEB model	0 (r _{ad} = 0 cm.jour ⁻¹)	Min -Max: -0,1574 +0,068	0,9-2.10 ⁴	5-15.10 ⁴	Cette étude

Notre modèle, avant d'être simplifié, donne comme valeurs aux trois paramètres: 11 cm.jour^{-1} , $9,4.10^{-3} \text{ cm.g}_{\text{phéopigments}}.\text{jour}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ et $0,0001 \text{ cm.jour}^{-1}$. Ainsi, le taux d'entrée sous forme dissoute devient plus ou moins semblable à celui obtenu sur les données en laboratoire, alors que le taux d'entrée particulaire est 10 fois plus important. A cela s'ajoutent des fonctions nutritives presque 10 fois plus fortes sur Bages que celles observées en laboratoire et des concentrations dans le milieu très importantes. La conséquence en est une très forte contribution de l'entrée particulaire (25 %) du total sur le suivi complet.

Sous les conditions expérimentales reproduites par Borchardt, seulement entre 0,016 et 0,042 % de la quantité de Cd accumulé est issue de la nourriture. En utilisant une relation linéaire entre la concentration en Cd dans l'eau et dans la chair, des calculs montrent que sous conditions naturelles, la contribution de la nourriture est de 0,2 à 0,5 % dépendant de sa biodisponibilité (George et Coombs, 1977; Poulsen *et al.*, 1982). Ce montant est négligeable et beaucoup plus bas que l'estimation de 10 % réalisée par d'autres équipes (Jansen et Scholtz, 1979; Jansen *et al.*, 2002) qui ont basé leur calcul sur le fait que 70 % du Cd de la solution algale était associé au *Dunatiella marina*. Dans l'étude de Borchardt où *Isochrysis galbana* est utilisée, seulement 0,8 % du Cd en était lié. Ceci entraîne une très faible participation de la voie particulaire.

En comparaison aux mesures réalisés en laboratoire, le paramètre cinétique k_u issu de notre étude ($0,039-0,146 \text{ L.g}^{-1}.\text{jour}^{-1}$) reste toutefois bien inférieur. L'efficacité d'assimilation du particulaire (EA) de notre modèle (0,5-21 %) reste aussi dans la partie inférieure de l'intervalle très large des observations (0,1-95 %), l'entrée particulaire dépendant aussi de la fonction nutritive et de la concentration en Cd mesurée dans les particules. Le coefficient de partition dissous-particulaire des mesures en laboratoire est souvent dix fois plus élevé que celui reporté dans notre étude.

Par contre, l'évaluation des courbes et du paramètre d'élimination (k_e) reste un problème difficile. Le Cd accumulé est stocké dans les différents tissus. Il peut aller d'un organe à l'autre selon les différentes affinités. En même temps, une partie est relâchée alors qu'une autre est transférée sur des pièges fixes. k_e issu du modèle de bioaccumulation est complètement sous-estimé, la simplification nous amenant à le négliger.

Enfin, le taux du à la croissance varie du négatif (effet dilution) au positif (effet concentration) et met en évidence la forte corrélation observée entre la concentration dans la chair et les variations de poids de la moule. Ainsi, inversement à l'effet de dilution peut avoir lieu un effet de concentration négligé par les autres études.

c. Le plomb

Pour le Pb, la répartition des différents flux donnent les résultats suivants sur les sites étudiés (Figure 6.20). Le profil ressemble très fortement à celui du Hg, ce qui est normal de par la similitude de leurs cinétiques et performances de bioaccumulation, mais aussi du fait que ce soit le même site contaminé,

à savoir le Lazaret. L'entrée sous forme dissoute prépondère (22 % du total des flux) par rapport à l'entrée sous forme particulaire nulle quelque soit le site. La simplification proposée, éliminant cette entrée, peut-être acceptée plus globalement, du fait de sa valeur nulle même sur Bages, contrairement au Hg où une entrée de 0,2 % était observée malgré la très faible contamination du site. La pénétration du plomb dans les cellules est le résultat principalement du transport sous forme dissoute Pb^{2+} comme cela a déjà été montré (Coombs et George, 1978; Wang et Fisher, 1997a) et est proportionnelle à la concentration en plomb dans le milieu (Schulz-Baldes, 1974; Schulz-Baldes, 1977; Borgmann *et al.*, 1993; Riget *et al.*, 1997; Boisson *et al.*, 1998).

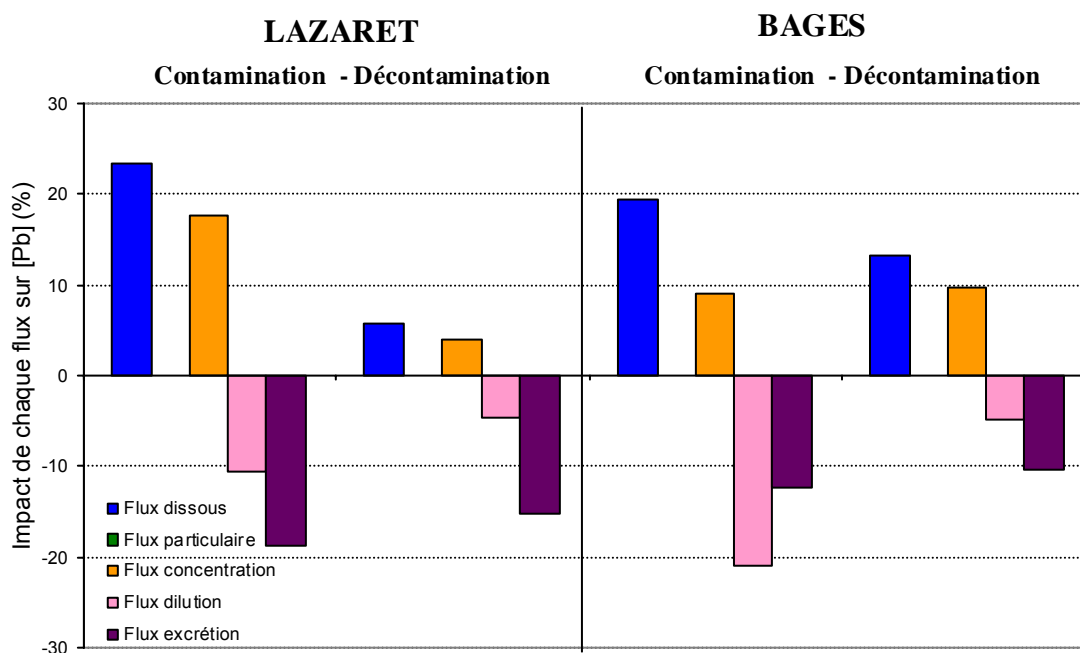


Figure 6.20: Répartition des flux de concentration pour le Pb sur les suivis réalisés: flux dissous, flux particulaire, flux concentration, flux dilution et flux d'excrétion.

La décontamination des moules du Lazaret est clairement due à l'élimination (15 %), le facteur de dilution égalant le facteur de concentration. Les cinétiques sont bien approchées par le modèle, les métallothionéines n'ayant pas de rôle dans la séquestration et la détoxication du plomb (Cossa *et al.*, 1993), simplifiant la simulation. Les résultats obtenus dans différentes études menées sur les cinétiques de bioaccumulation du Pb sont présentés dans le tableau 6.18.

Ainsi, le k_u du modèle, entre 0,28 et 1, est comparable à celui de Thomann *et al.* (1995) ($k_u = 1$), celui de Schulz-Baldes (1974) ($k_u = 33-36$) étant obtenu en conditions extrêmes de contamination. Par contre, avec un r_{pa} nul, l'efficacité d'assimilation particulaire est négligée. Enfin, le taux de sortie est en accord avec les observations en laboratoire alors que comme pour les autres métaux, le taux du à la croissance varie du négatif (effet dilution) au positif (effet concentration).

Tableau 6.18: Récapitulatif des paramètres obtenus concernant le Pb dans les études de bioaccumulation.

Espèce	Modèle ou expérience L coquille, poids chair, C _p , C _d	k _u : Taux entrée sous forme dissoute L.g ⁻¹ .jour ⁻¹ (DW)	EA: Efficacité assimilation du particulaire %	IR: Taux ingestion g.g ⁻¹ .jour ⁻¹ (DW)	k _e : Taux de sortie jour ⁻¹	g: Taux de sortie par croissance jour ⁻¹	Coefficient partition C _p /C _d L.kg ⁻¹	FBC	Références
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, L=19-21 mm, DW=29-31 mg [Pb] dans l'eau= C _d =0,05 mg.L ⁻¹ 0,1 mg.L ⁻¹ 0,2 mg.L ⁻¹ C _p =400-800 mg.kg ⁻¹	33,4 33 36,3	63 %		0,001		4-8.10 ⁴	3,5.10 ⁴	(Schulz-Baldes, 1974)
Bivalves marins dont <i>Mytilus edulis</i>	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ Tailles variées: Mussel Watch Database, 1986-1988	1	10 %	0,25	Eau - Particules 0,013 - 0,013	0,002	6-10.10 ⁵	1.10 ⁴	(Thomann <i>et al.</i> , 1995)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Laboratoire, L = 60 mm, DW = 35 g Laboratoire: Terrain:	60 % 56 %	61 % 64 %		Eau - Particules 0,0196 - 0,0281 0,0142 - 0,0251				(Fisher <i>et al.</i> , 1996)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Modèle simplifié de bioaccumulation, L= 50-70 mm C _d =15-111 ng.L ⁻¹ , C _p =2-20 mg.kg ⁻¹	Min -Max: 0,2843-1,05 (r _{da} = 134,6 cm.jour ⁻¹)	non déterminée (r _{pa} = 0 cm.g.jour ⁻¹ .cm ⁻³)	IR _{max,10°C} = 0,37 variable avec poids, DEB model	Min -Max: 0,0037-0,0139 (r _{ad} = 0,0019 cm.jour ⁻¹)	Min -Max: - 0,1574 + 0,068	1-7.10 ⁵	7-30.10 ⁴	Cette étude

Tableau 6.19: Récapitulatif des paramètres obtenus concernant le Cu dans les études de bioaccumulation.

Espèce	Modèle ou expérience L coquille, poids chair, C _p , C _d	k _u : Taux entrée sous forme dissoute L.g ⁻¹ .jour ⁻¹ (DW)	EA: Efficacité assimilation du particulaire %	IR: Taux ingestion g.g ⁻¹ .jour ⁻¹ (DW)	k _e : Taux de sortie jour ⁻¹	g: Taux de sortie par croissance jour ⁻¹	Coefficient partition C _p /C _d L.kg ⁻¹	FBC	Références
Bivalves marins dont <i>Mytilus edulis</i>	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ Tailles variées: Mussel Watch Database, 1986-1988	5	70 %	0,25	Eau - Particules 0,001 - 0,001	0,002	3-8.10 ⁴	2.10 ⁴	(Thomann <i>et al.</i> , 1995)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Modèle simplifié de bioaccumulation, L= 50-70 mm C _d =0,1-1 µg.L ⁻¹ , C _p =4-45 mg.kg ⁻¹	Min -Max: 91,5-338,5 (r _{da} =0,0178 cm.jour ⁻¹)	non déterminée (r _{pa} = 0 cm.g.jour ⁻¹ .cm ⁻³)	IR _{max,10°C} = 0,37 variable avec poids, DEB model	Min -Max: 0,0126-0,024 (r _{ad} = 0,002 cm.jour ⁻¹)	Min -Max: - 0,1574 + 0,068	3-8.10 ⁴	1-2.10 ⁴	Cette étude

d. Le cuivre

En ce qui concerne le Cu et le Zn, le bilan de flux est à prendre avec précautions, de par la plus grande difficulté d'ajuster le modèle aux observations. Toutefois, celui du Cu (Figure 6.21) ressemble très fortement à celui du Pb avec l'entrée dissoute prépondérante (entre 22 et 28 % du total des flux) et l'importance de l'élimination (22 %).

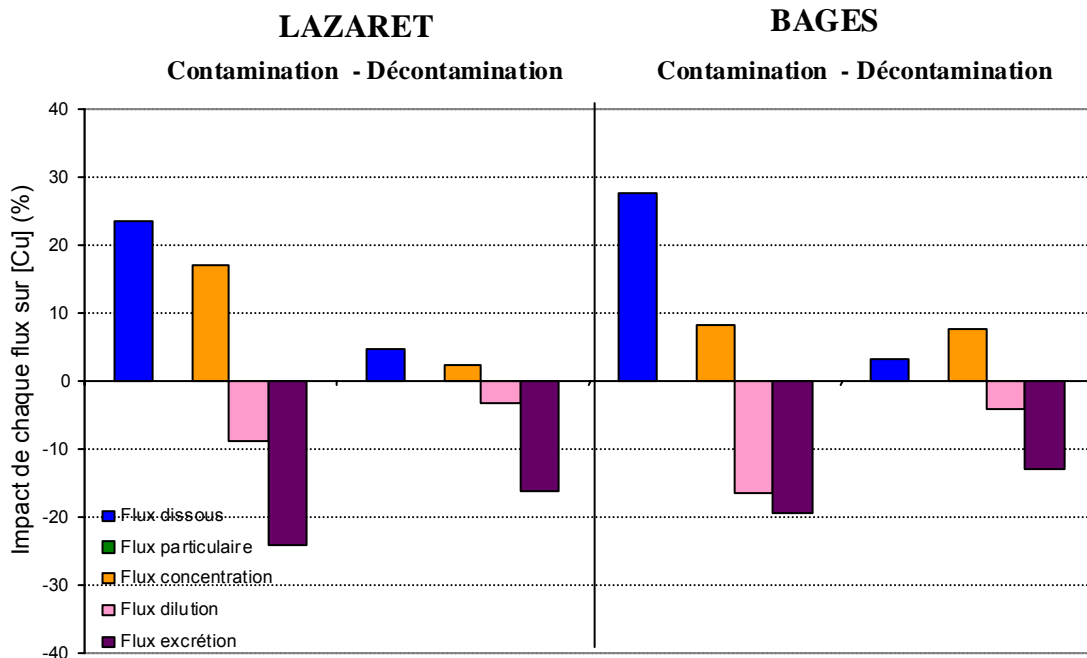


Figure 6.21: Répartition des flux de concentration pour le Cu sur les suivis réalisés: flux dissous, flux particulaire, flux concentration, flux dilution et flux d'excrétion.

La caractéristique de ce bilan pour le Cu est la forte élimination (18 %) par rapport aux autres flux lors de la transplantation des moules du Lazaret sur Port-Cros, amenant la potentialité d'une régulation par l'organisme. En effet, ici, ce sont les taux cinétiques d'entrée dissoute et de sortie qui prépondèrent, par leur action, sur l'effet concentration/dilution du aux variations de poids. Une seule valeur des paramètres cinétiques de bioaccumulation du Cu a été trouvée dans la bibliographie (Tableau 6.19). Par contre, l'entrée de cuivre préférentiellement sous forme ionique (Cu^{2+}) a été démontrée (Sunda et Huntsman, 1998).

Ainsi, le k_u du modèle est beaucoup plus important que celui de Thomann *et al.* (1995). Par contre, l'efficacité d'assimilation particulaire est négligée. Enfin, le taux de sortie est supérieur à celui observé en laboratoire et comme pour les autres métaux, le taux du à la croissance varie du négatif (effet dilution) au positif (effet concentration).

e. *Le zinc*

Enfin, pour le Zn (Figure 6.22), les flux prépondérants sont ceux liés aux variations de poids de l'organisme. En effet, les cinétiques sont très fortement perturbées et l'ajustement se fait en parallèle aux variations de poids. Ceci met l'accent sur le caractère régulé de ce métal et la nécessité d'intégrer une fonction supplémentaire d'autorégulation.

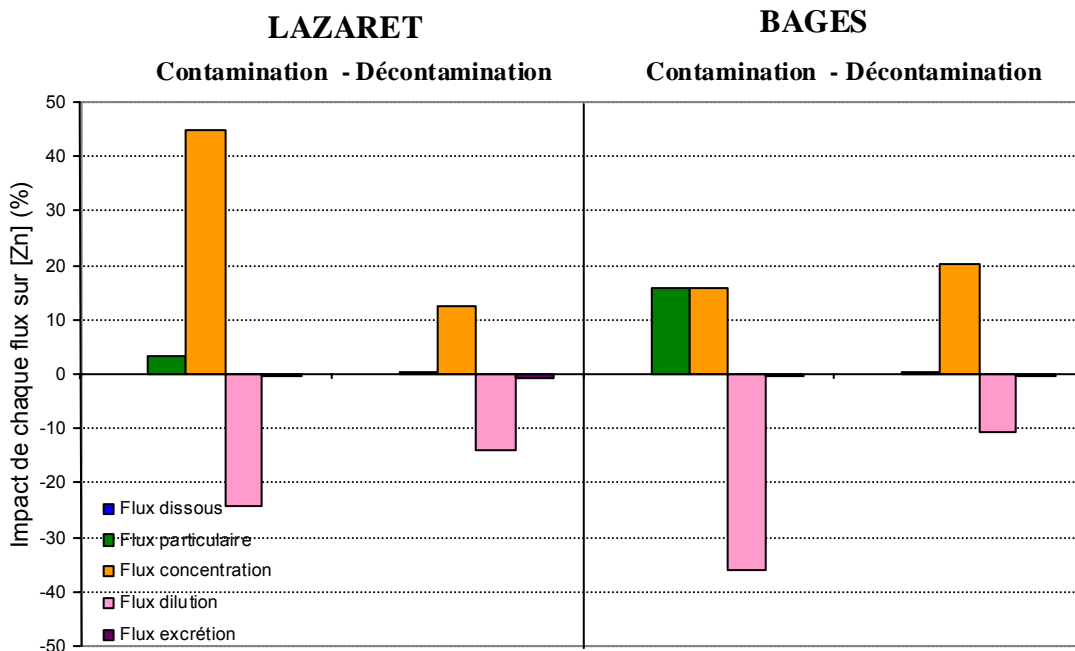


Figure 6.22: Répartition des flux de concentration pour le Zn sur les suivis réalisés: flux dissous, flux particulaire, flux concentration, flux dilution et flux d'excrétion.

Les résultats obtenus dans différentes études menées sur les cinétiques de bioaccumulation du Zn sont présentés dans le tableau 6.20. De la même façon que pour le Cd, le modèle se base essentiellement sur l'impact des variations pondérales sur la concentration dans les tissus. De ce fait, les flux dissous et particulaire interviennent de façon mineure dans les cinétiques simulées, rendant délicat la compréhension du partitionnement des flux métalliques originaires du milieu environnant.

Ainsi, le k_u du modèle ($0,5-1,3 \text{ L.g}^{-1}.\text{jour}^{-1}$) rentre bien dans l'intervalle des différentes observations ($0,7-5 \text{ L.g}^{-1}.\text{jour}^{-1}$) tout en restant dans la partie inférieure. L'efficacité d'assimilation particulaire ($0,5-15 \%$) correspond au minimum observé par certaines études en laboratoire, même si Fisher *et al* (1996) ont mis en évidence une importante différence entre l' $EA_{\text{particulaire}}$ mesurée en laboratoire (54%) et sur le terrain (15%). Enfin, le taux de sortie n'est pas traité par le modèle et comme pour les autres métaux, le taux du à la croissance varie du négatif (effet dilution) au positif (effet concentration).

Tableau 6.20: Récapitulatif des paramètres obtenus concernant le Zn dans les études de bioaccumulation.

Espèce	Modèle ou expérience L coquille, poids chair, C _p , C _d	k _u : Taux entrée sous forme dissoute L.g ⁻¹ .jour ⁻¹ (DW)	EA: Efficacité assimilation du particulaire %	IR: Taux ingestion g.g ⁻¹ .jour ⁻¹ (DW)	k _e : Taux de sortie jour ⁻¹	g: Taux de sortie par croissance jour ⁻¹	Coefficient partition C _p /C _d L.kg ⁻¹	FBC	Références
Bivalves marins dont <i>Mytilus edulis</i>	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ Tailles variées: Mussel Watch Database, 1986-1988	5	70 %	0,25	Eau - Particules 0,001 - 0,001	0,002	1-8.10 ⁴	2.10 ⁴	(Thomann <i>et al.</i> , 1995)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Laboratoire, L = 60 mm, DW = 35 g Laboratoire: Terrain:	EA _{eau} = 52 % EA _{eau} = 19 %	EA _{particule} = 54 % EA _{particule} = 15 %		Eau - Particules 0,0005 - 0,0655 0,0169 - 0,0133				(Fisher <i>et al.</i> , 1996)
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, L=30-35 mm	0,963 - 1,131			1,5 ± 0,9 %		2.10 ⁴		(Wang <i>et al.</i> , 1996)
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, cinétique de 72 h L=30-35 mm		34 - 49 % (concentration en diatomées)		4,1 - 5,6				(Wang et Fisher, 1996b)
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, L=30-35 mm,	1,044	EA = 16 - 48 %		0,015 - 0,02				(Wang et Fisher, 1997a)
<i>Mytilus edulis</i>	$\frac{dC_m}{dt} = k_u C_d + EA \cdot IR \cdot C_p - (k_e + g) \cdot C_m$ L= 15-25-50 mm, DW=0,05-0,15-1 g	4,44-4,64 (15 mm) 1,27-1,68 (25 mm) 0,72-0,86 (50 mm)	80,8 % 46,7 % 96 %	1,44 (15 mm) 0,94 (25 mm) 0,37 (50 mm)	0,0123 (15 mm) 0,0141 (25 mm) 0,0141 (50 mm)	0-0,12			(Wang et Fisher, 1997b)
<i>Mytilus edulis</i>	Laboratoire, L=30-35 mm	1,044	16 - 48 %	0,27	Eau - Particules 0,015 - 0,02			2.10 ⁴	(Wang et Fisher, 1998a) (Wang et Fisher, 1999)
Huîtres	Laboratoire, L=25-30 mm	0,745	52,9 ± 2,8 %	0,45					(Blackmore et Wang, 2004)
<i>Mytilus galloprovincialis</i>	Modèle simplifié de bioaccumulation, L= 50-70 mm C _d =0,2-2 µg.L ⁻¹ , C _p =28-80 mg.kg ⁻¹	Min -Max: 0,5 -1,3 (r _{da} = 1,85.10 ⁻⁴ cm.jour ⁻¹)	0,5-15 % (pour un IR de 0,27) (r _{pa} = 0,0052 cm.g.jour ⁻¹ .cm ⁻³)	IR _{max,10°C} = 0,37 variable avec poids, DEB model	Min -Max: 0 (r _{ad} = 0 cm.jour ⁻¹)	Min -Max: - 0,1574 + 0,068	3-12.10 ⁴	2,4-2,6.10 ⁵	Cette étude

6 Prédiction des concentrations métalliques dans le milieu par l'analyse inverse des données RINBIO

6.1 Principe de l'analyse inverse

De la même façon que le modèle de croissance a été inversé pour en déduire la fonction nutritive ($fnut$), renseignant quant aux caractéristiques trophiques du milieu, une des utilisations du modèle de bioaccumulation est l'analyse inverse des données acquises dans le cadre du réseau RINBIO (concentration en métaux dans la chair) pour en obtenir les concentrations en métaux dans l'eau. Il y a donc deux inconnues, la concentration en métal sous forme dissoute (C_d) et la concentration en métal sous forme particulaire (C_p).

Le flux d'élimination et le flux de dilution/concentration dû à la croissance étant connus et indépendants de la concentration dans le milieu environnant, c'est le flux entrant qui va permettre de les estimer.

$$Flux_entrant = \frac{[r_{da} \cdot C_d + r_{pa} \cdot fnut \cdot C_p] \cdot V^{2/3}}{W}$$

Le principe de l'analyse inverse est d'optimiser la valeur du flux entrant additionnant l'entrée dissoute et particulaire et faisant intervenir les deux concentrations environnementales.

Connaissant le volume de structure (V) et le poids sec total de chair (W), il suffit d'estimer la quantité X , faisant intervenir les deux concentrations recherchées (C_d dissous et C_p particulaire), les deux paramètres cinétiques entrant connus (r_{da} et r_{pa}) et la fonction nutritive connue ($fnut$):

$$X = r_{da} \cdot C_d + r_{pa} \cdot fnut \cdot C_p$$

Une fois cette valeur de X connue, il reste à connaître la part de l'entrée par voie dissoute ($r_{da} \cdot C_d$) et de l'entrée par voie particulaire ($r_{pa} \cdot fnut \cdot C_p$) de façon à obtenir les deux concentrations respectives (C_d en $ng.L^{-1}$ et C_p en $mg.kg^{-1}$). A partir de là, la concentration totale dans le milieu (en $ng.L^{-1}$) peut être calculée, la fonction nutritive étant liée à la concentration en particules dans le milieu. Différents scénarios peuvent alors être réalisés quant au partitionnement dissous / particulaire. En effet, cette valeur de la répartition est spécifique au métal et peut être variable spatio-temporellement.

6.2 Répartition dissous/particulaire sur les sites de l'étude réalisée et prédiction

Avant de tester l'analyse inverse, le modèle de bioaccumulation, mis en place pour les trois sites du Lazaret, de Bages et de Port-Cros, permet de calculer la valeur de X issue des paramètres cinétiques et des concentrations en métal mesurées. Aussi, les fractions dissoute ($r_{da} \cdot C_d$) et particulaire ($r_{pa} \cdot fnut \cdot C_p$) de X sont obtenues sur les cinétiques observées et simulées sur chacun des trois sites pour chaque métal. Une fois la gamme de répartition de la fraction dissoute/particulaire sur la quantité X cernée sur ces trois sites appartenant au réseau RINBIO, l'analyse inverse de l'ensemble des concentrations dans la chair acquises dans le cadre du réseau de surveillance est réalisée pour obtenir une gamme potentielle de concentrations en contaminant dans l'eau, sous forme dissoute et/ou particulaire, sur les stations suivantes (Tableau 6.21).

Tableau 6.21: Noms des stations RINBIO étudiés et numéros de sites attribués.

Station	ns	Station	ns	Station = Etang (Etg)	ns
Banyuls (01A)	2	Bandol-Sanary (21B)	27	Etg Leucate (04B)	78
Port Vendres (01B)	3	Siciè (21C)	28	Etg Lapalme (05A)	79
Argelès (02A)	4	St Mandrier (22A)	29	Etg Bages Sud (06C)	80
Canet plages (02B)	5	Toulon gde rade (22B)	30	Etg Bages Nord (06C)	81
Barcares (02C)	6	Toulon petite rade (22C)	31	Etg Ayrolle (06A)	82
Fleury (07B)	8	Giens (23A)	32	Etg Thau Sud (09A)	83
Valras Ouest (07D)	9	Hyères Ouest (23B)	33	Etg Thau Nord (09B)	84
Valras (07D)	10	Hyères Est (23B)	34	Etg de Vic (11A)	85
Agde (07C)	11	Port-Cros (23C)	35	Etg Prevost (11B)	86
Marseillan (08A)	12	Lavandou (24A)	36	Etg Ingrill (11C)	87
Sète (08B)	13	Cavalaire (24B)	37	Etg Méjean (12A)	88
Frontignan (10A)	14	Pampelone (25A)	38	Etg Ponant (13A)	89
Palavas (10C)	15	St Tropez (26A)	39	Etg Berre (17A)	90
Grau du Roi (10B)	16	Fréjus Ouest (27A)	40		
Saintes Maries (15A)	17	Fréjus Est (27B)	41		
Emb. Rhône (15B)	18	Cannes Ouest (28A)	42		
Carteau (16C)	19	Cannes Est (28B)	43		
Ponteau (16B)	20	Antibes (29A)	44		
Carry (18A)	21	Emb du Var (29D)	45		
Marseille Nord (19A)	22	Apt Nice (29B)	46		
Marseille Sud (19B)	23	Nice (29C)	47		
Cortiou (20A)	24	Beaulieu (30B)	48		
Cassis (20B)	25	Menton (30A)	49		
La Ciotat (21A)	26				

a. Le mercure

A partir des cinétiques de contamination/décontamination réalisées, la valeur de X et les fractions dissoute et particulaire sont calculées pour le mercure, sur les trois sites d'études (Lazaret, Bages et Port-Cros) et notées dans le tableau 6.22 suivant.

Tableau 6.22: Concentrations moyennes (Min/Max) en mercure mesurées, sous forme dissoute, particulaire et totale, sur les trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros), et fraction dissoute, particulaire du paramètre X déduit des concentrations mesurées. Paramètres cinétiques: $r_{da} = 520 \text{ cm.jour}^{-1}$, $r_{pa} = 0 \text{ cm.jour}^{-1} \cdot \text{g.cm}^{-3}$.

Site étude	[Hg] dissous (ng.L ⁻¹)	[Hg] particulaire (mg.kg ⁻¹)	[Hg] total (ng.L ⁻¹)	Fraction dissoute de X (%)	Fraction particulaire de X (%)
Lazaret	1,98 (0,48/2,96)	1,57 (0,052/3,82)	6,43	100 %	0 %
Bages	0,45 (0,32/0,86)	1,01(0,0017/3,15)	13,9	100 %	0 %
Port-Cros	0,34 (0,19/0,48)	0,0737 (0,001/0,39)	0,46	100 %	0 %

L'hypothèse consiste à dire que s'il y a participation d'un flux particulaire, celui-ci est plus proportionnel au flux dissous que fonction du flux particulaire calculable sur la base d'une biodisponibilité totale du particulaire. Du fait de cette simplification, la concentration en Hg sous forme dissoute dans l'eau est directement obtenue par l'analyse inverse des concentrations mesurées dans le cadre du réseau RINBIO. Les résultats sont présentés dans la figure suivante (Figure 6.23).

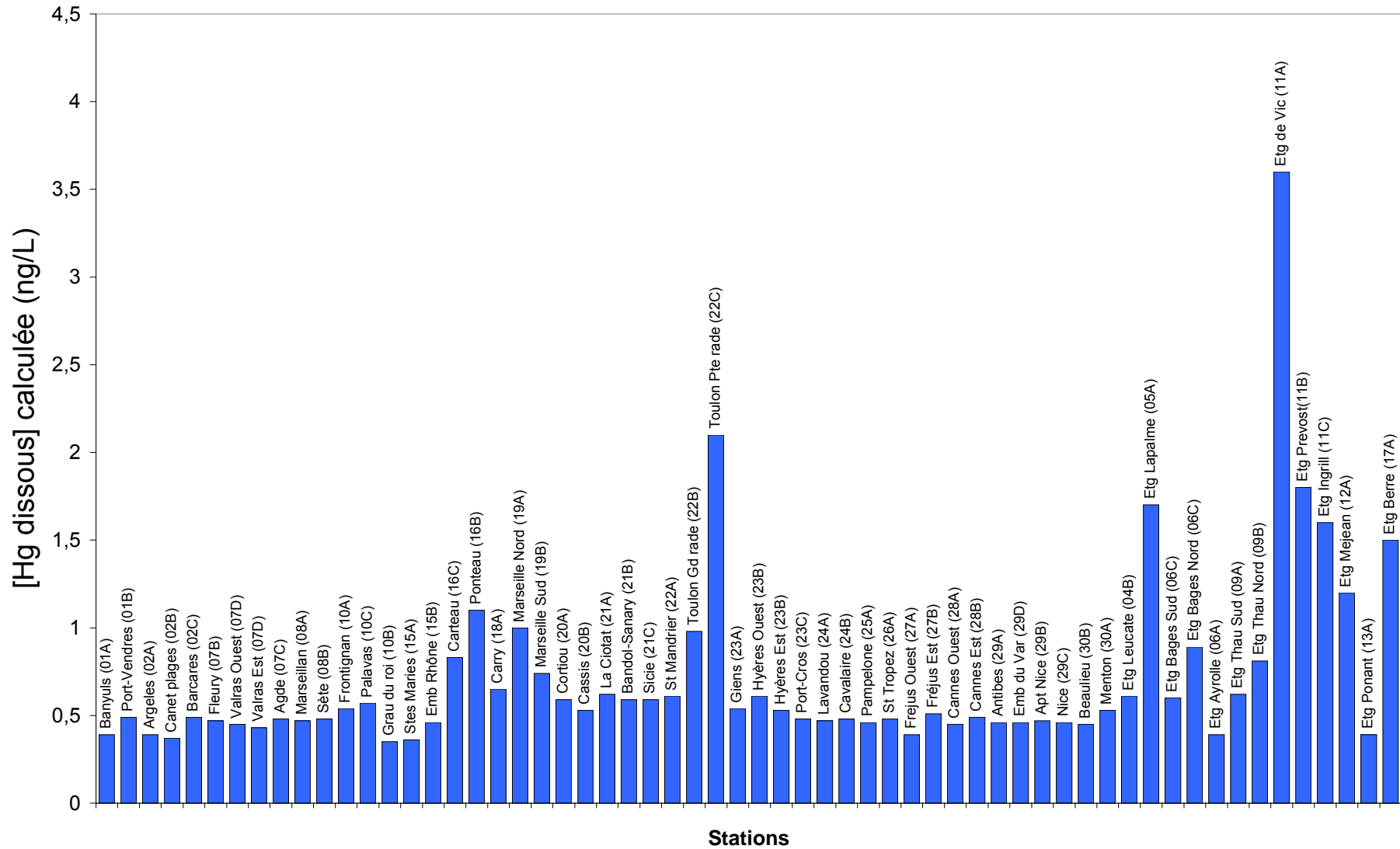


Figure 6.23: Concentrations calculées en Hg dissous par l'analyse inverse des données RINBIO.

b. Le cadmium

A partir des cinétiques de contamination et de décontamination réalisées, la valeur de X et les fractions dissoute et particulaire sont calculées pour le cadmium sur les trois sites d'études (Lazaret, Bages et Port-Cros) et notées dans le tableau 6.23 suivant.

Tableau 6.23: Concentrations moyennes (Min/Max) en cadmium mesurées, sous forme dissoute, particulaire et totale, sur les trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros), et fraction dissoute et particulaire du paramètre X déduit des concentrations mesurées. Paramètres cinétiques: $r_{da} = 20 \text{ cm.jour}^{-1}$, $r_{pa} = 0,087 \text{ cm.jour}^{-1} \cdot \text{g.cm}^{-3}$.

Site étude	[Cd] dissous (ng.L ⁻¹)	[Cd] particulaire (mg.kg ⁻¹)	[Cd] total (ng.L ⁻¹)	Fraction dissoute de X (%)	Fraction particulaire de X (%)
Lazaret	8,75 (5/14)	0,084 (0,03/0,28)	9,01	88 % (<i>fnut</i> : 0,11)	22 %
Bages	35,77 (6/55)	0,66 (0,27/1,29)	44,6	12-40 % (<i>fnut</i> : 0,18 - 0,89)	60-88 %
Port-Cros	6,43 (6/7)	0,098 (0,05/0,23)	6,6	85 % (<i>fnut</i> : 0,02)	15 %

Comme cela est visible dans ce tableau, les fractions dissoute et particulaire de X sont très variables selon les conditions trophiques du milieu. En particulier sur Bages, lorsque les conditions trophiques augmentent, la fraction dissoute diminue de 40 % à 12 % alors que sur le Lazaret et sur Port-Cros, la fraction dissoute prime et gravite autour de 85-88 %. Différents scénarios doivent être envisagés lors de l'analyse inverse des données RINBIO afin d'en déduire une gamme potentielle de concentrations en contaminant dans le milieu.

Une première analyse inverse des données RINBIO a été réalisée sur les trois sites connus (Lazaret, Bages et Port-Cros), en testant 4 scénarios différents: 90, 75, 50 et 25 % de X attribué à la fraction dissoute. Les résultats suivants sont obtenus et présentés dans le tableau 6.24

Tableau 6.24: Concentrations en cadmium obtenues sous forme dissoute et particulaire, sur trois stations RINBIO (Lazaret, Bages et Port-Cros) par l'analyse inverse: 3 scénarios de fraction dissoute 90%,75%, 50% et 25%.

Fraction dissoute	90 %		75 %		50 %		25 %	
	[Cd] dissous (ng.L ⁻¹)	[Cd] particulaire (mg.kg ⁻¹)	[Cd] dissous (ng.L ⁻¹)	[Cd] particulaire (mg.kg ⁻¹)	[Cd] dissous (ng.L ⁻¹)	[Cd] particulaire (mg.kg ⁻¹)	[Cd] dissous (ng.L ⁻¹)	[Cd] particulaire (mg.kg ⁻¹)
Lazaret	10,8	0,029	9	0,073	6	0,145	3	0,22
Bages	58	0,33	48	0,66	32	1,2	16	2
Port-Cros	11,7	0,047	9,7	0,12	6,5	0,23	3,25	0,35

L'étude de ces 4 scénarios de répartition est très intéressante et permet de voir la sensibilité des concentrations en contaminant obtenues par l'analyse inverse. Celui donnant les concentrations les plus proches de celles mesurées dans notre étude est surligné pour chaque site et varie entre 50 et 75 %

De ce fait, la figure 6.24 présente les résultats de l'analyse inverse de l'ensemble des données RINBIO en utilisant cette gamme de répartition (entre 50 et 75 %) de façon à avoir un intervalle de la concentration dissoute (min: 50 %, max: 75 %) et un intervalle de la concentration particulaire (min: 75 %, max: 50%).

c. Le plomb

A partir des cinétiques de contamination et de décontamination réalisées, la valeur de X et les fractions dissoute et particulaire sont calculées pour le plomb sur les trois sites d'études (Lazaret, Bages et Port-Cros) et notées dans le tableau 6.25 suivant.

Tableau 6.25: Concentrations moyennes (Min/Max) en plomb mesurées, sous forme dissoute, particulaire et totale, sur les trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros), et fraction dissoute et particulaire du paramètre X déduit des concentrations mesurées. Paramètres cinétiques: $r_{da} = 134,6 \text{ cm.jour}^{-1}$, $r_{pa} = 0 \text{ cm.jour}^{-1} \cdot \text{g.cm}^{-3}$.

Site étude	[Pb] dissous (ng.L ⁻¹)	[Pb] particulaire (mg.kg ⁻¹)	[Pb] total (ng.L ⁻¹)	Fraction dissoute de X (%)	Fraction particulaire de X (%)
Lazaret	111,4 (19/190)	19,43 (2,32/65,3)	166,6	100 %	0 %
Bages	17,54 (8/50)	11,38 (4,1/20,5)	169,46	100 %	0 %
Port-Cros	15,44 (0,1/26)	2	18,86	100 %	0 %

Comme pour le Hg, l'hypothèse consiste à dire que s'il y a participation d'un flux particulaire, celui-ci est plus proportionnel au flux dissous que fonction du flux particulaire calculable sur la base d'une biodisponibilité totale du particulaire. Du fait de la simplification du modèle, la concentration en Pb sous forme dissoute dans l'eau est directement calculable par l'analyse inverse des concentrations mesurées dans la chair dans le cadre du réseau RINBIO. De plus, la concentration totale étant peu représentative de la contamination effective du milieu et de l'organisme, c'est la concentration dissoute qui est présentée pour la comparaison à l'échelle spatiale (Figure 6.25).

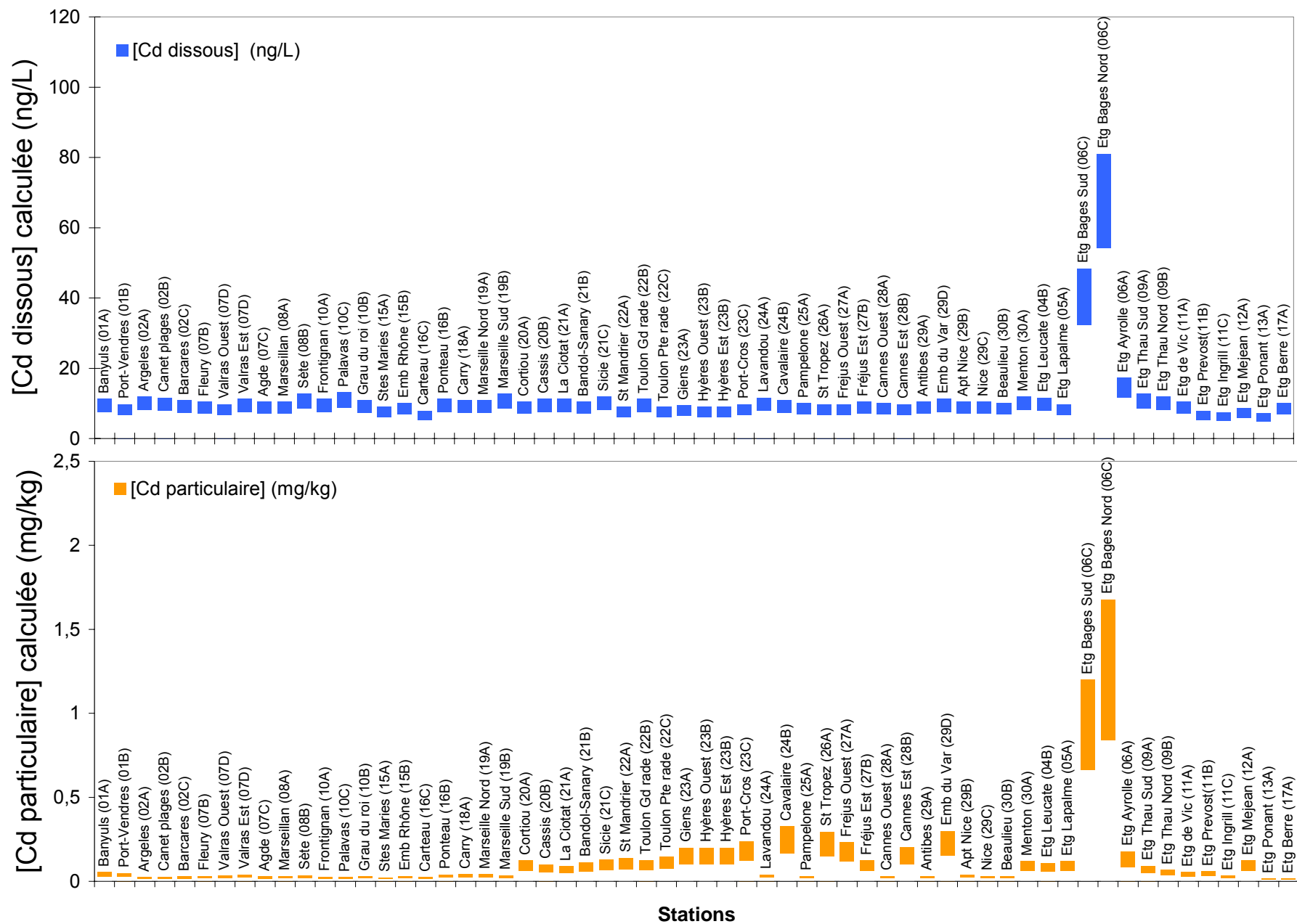


Figure 6.24: Concentrations calculées en Cd dissous et particulaire par l'analyse inverse des données RINBIO.

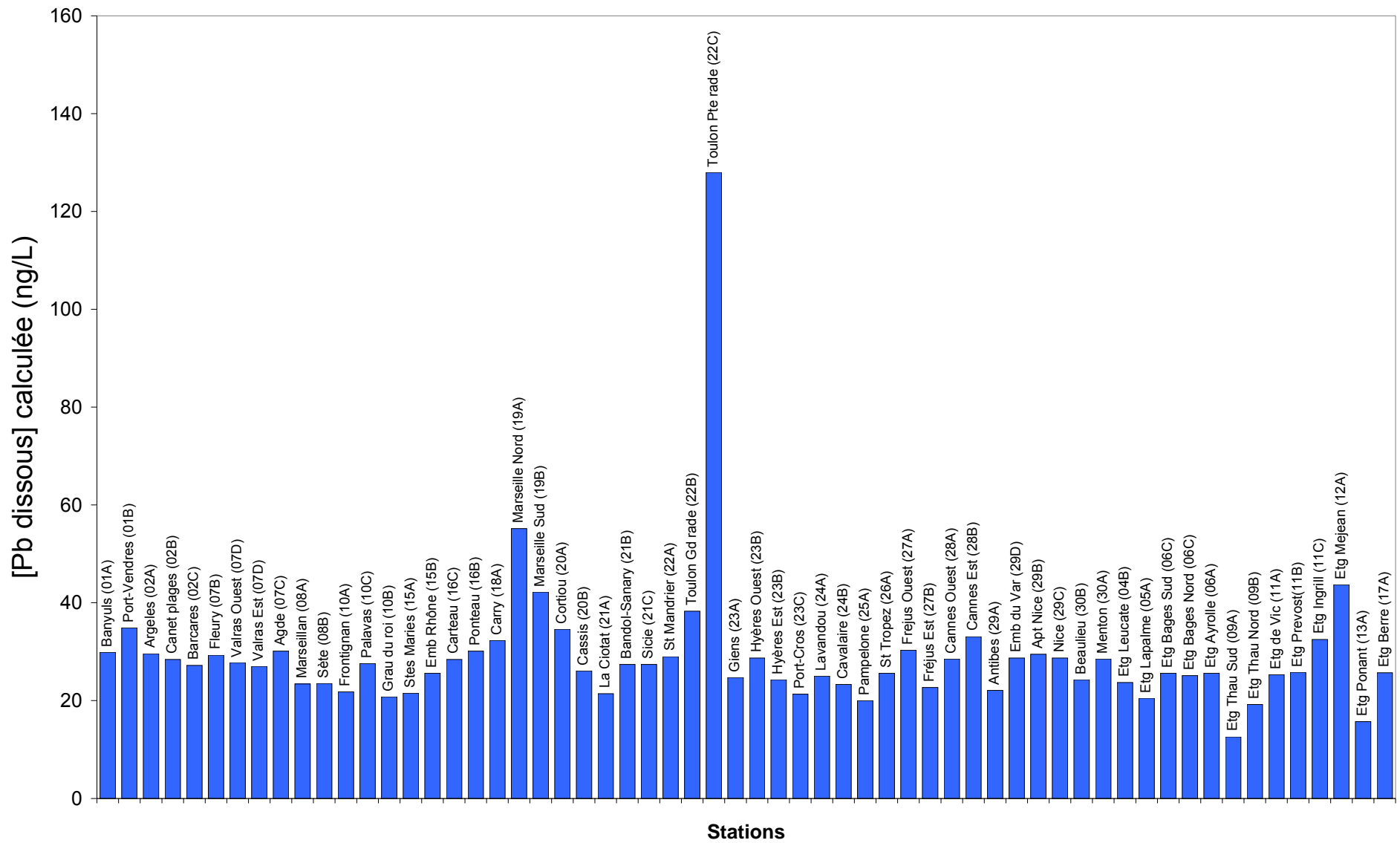


Figure 6.25: Concentrations calculées en Pb dissous par l'analyse inverse des données RINBIO.

d. Le cuivre

A partir des cinétiques de contamination et de décontamination réalisées, la valeur de X et les fractions dissoute et particulaire sont calculées pour le cuivre sur les trois sites d'études (Lazaret, Bages et Port-Cros) et notées dans le tableau 6.26 suivant.

Tableau 6.26: Concentrations moyennes (Min/Max) en cuivre mesurées, sous forme dissoute, particulaire et totale, sur les trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros), et fraction dissoute et particulaire du paramètre X déduit des concentrations mesurées. Paramètres cinétiques: $r_{da} = 0,0178 \text{ cm.jour}^{-1}$, $r_{pa} = 0 \text{ cm.jour}^{-1} \cdot \text{g.cm}^{-3}$.

Site étude	[Cu] dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Cu] particulaire (mg.kg^{-1})	[Cu] total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Fraction dissoute de X (%)	Fraction particulaire de X (%)
Lazaret	0,58 (0,2/1,66)	43,1 (10,1/97)	0,7	100 %	0 %
Bages	0,98 (0,13/1,52)	37,04 (14/73)	1,48	100 %	0 %
Port-Cros	0,113 (0,1/1,24)	4,18 (2/17,3)	0,12	100 %	0 %

L'hypothèse consiste à dire que s'il y a participation d'un flux particulaire, celui-ci est plus proportionnel au flux dissous que fonction du flux particulaire calculable sur la base d'une biodisponibilité totale du particulaire.

Du fait de la simplification du modèle ne considérant pas la participation du flux particulaire, la concentration en Cu sous forme dissoute dans l'eau est directement calculable par l'analyse inverse des concentrations mesurées dans la chair dans le cadre du réseau RINBIO. De plus, la concentration totale étant peu représentative de la contamination effective du milieu et de l'organisme, c'est la concentration dissoute qui est présentée pour la comparaison à l'échelle spatiale (Figure 6.26).

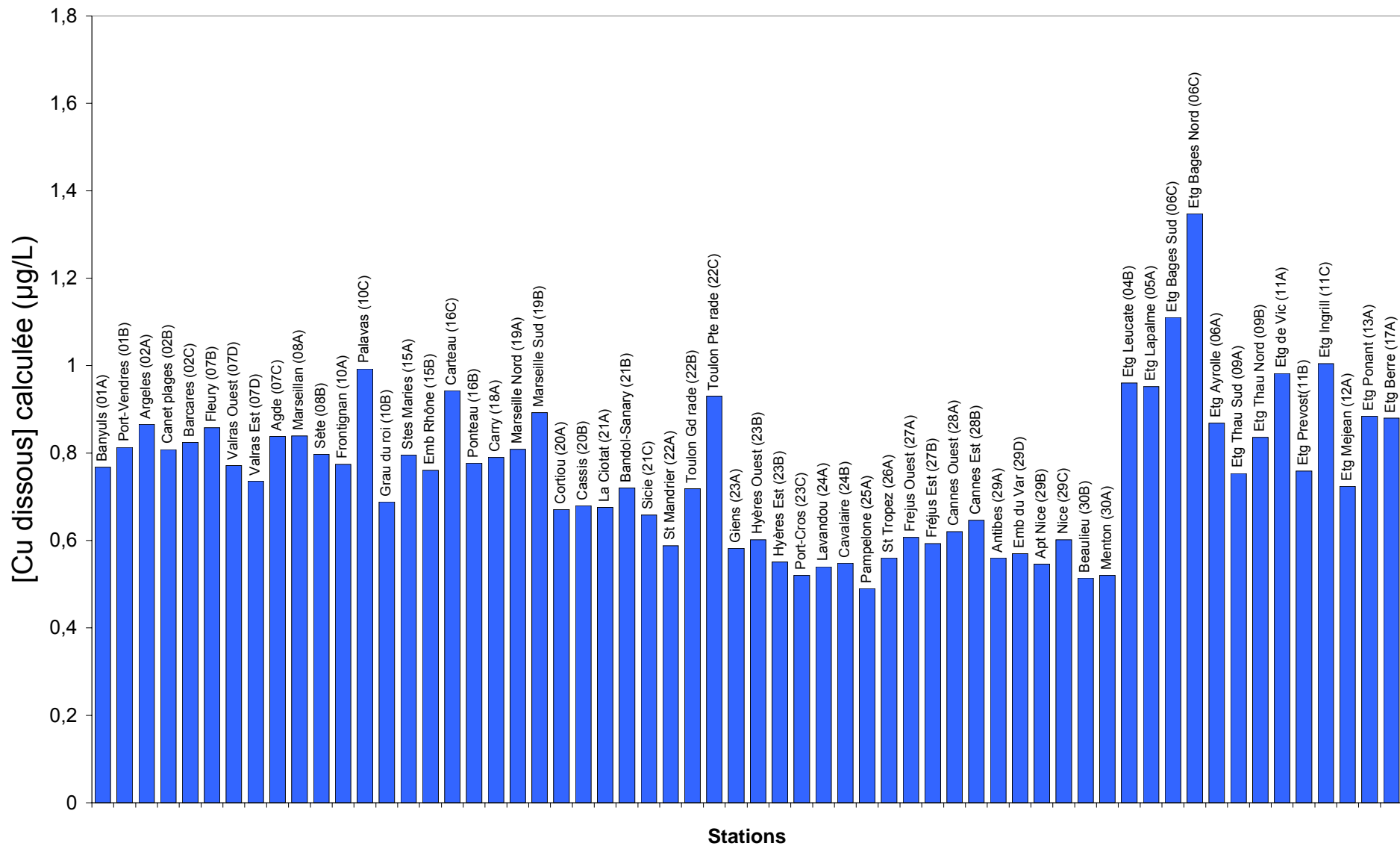


Figure 6.26: Concentrations calculées en Cu dissous par l'analyse inverse des données RINBIO.

e. Le zinc

A partir des cinétiques de contamination et de décontamination réalisées, la valeur de X et les fractions dissoute et particulaire sont calculées pour le zinc sur les trois sites d'études (Lazaret, Bages et Port-Cros) et notées dans le tableau 6.27 suivant.

Tableau 6.27: Concentrations moyennes (Min/Max) en zinc mesurées, sous forme dissoute, particulaire et totale, sur les trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros), et fraction dissoute et particulaire du paramètre X déduit des concentrations mesurées. Paramètres cinétiques: $r_{da} = 1,85.10^{-4} \text{cm.jour}^{-1}$, $r_{pa} = 0,0052 \text{cm.jour}^{-1}.\text{g.cm}^{-3}$.

Site étude	[Zn] dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Zn] particulaire (mg.kg^{-1})	[Zn] total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Fraction dissoute de X (%)	Fraction particulaire de X (%)
Lazaret	2,08 (0,72/7,3)	80,8 (28/283)	2,3	0,7 % (<i>fnut</i> : 0,11)	99,3 %
Bages	0,64 (0,25/2,)	66,4 (28/152)	1,5	0,04-0,2 % selon (<i>fnut</i> : 0,18 - 0,9)	99,8-99,96 %
Port-Cros	0,23 (0,15/0,3)	28 (28/28)	0,27	0,06 % (<i>fnut</i> : 0,02)	99,94 %

Comme cela est visible dans ce tableau, la répartition de X est peu variable selon les conditions trophiques du milieu. Différents scénarios sur une gamme étroite peuvent être envisagés lors de l'analyse inverse des données RINBIO afin d'en déduire une gamme potentielle de concentrations en contaminant dans le milieu: 0,05%, 0,1% et 0,5% de X attribué à la fraction dissoute (Tableau 6.28).

Tableau 6.28: Concentrations en Zn obtenues sous forme dissoute et particulaire, sur trois stations RINBIO (Lazaret, Bages et Port-Cros) par l'analyse inverse avec 3 scénarios de fraction particulaire: 0,05%, 0,1% 0,5%.

Fraction dissoute	0,05 %			0,1 %			0,5 %		
	[Zn] dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Zn] particulaire (mg/kg)	[Zn] total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Zn] dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Zn] particulaire (mg/kg)	[Zn] total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Zn] dissous ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	[Zn] particulaire (mg/kg)	[Zn] total ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Lazaret	0,16	124,12	0,337	0,33	124	0,5	1,65	123	1,82
Bages	0,21	130,4	0,33	0,42	130,3	0,54	2,13	130,2	2,25
Port-Cros	0,11	135,4	0,24	0,23	135,3	0,35	1,18	134,8	1,3

L'étude de ces 3 scénarios est très intéressante et permet de voir la sensibilité de l'analyse inverse sur les concentrations en Zn dissous. Le scénario donnant les concentrations les plus proches de celles mesurées dans notre étude est surligné pour chaque site et varie entre 0,1 et 0,5 %. La valeur de la concentration particulaire est quant à elle très stable quelque soit le scénario utilisé. La concentration

obtenue sur Bages indique une contamination plus forte que sur le Lazaret, ceci allant en direction de l'observation RINBIO dans la chair des moules (Lazaret 178 mg.kg⁻¹ chair, Bages 220 mg.kg⁻¹ chair).

La figure 6.27 présente les résultats de l'analyse inverse de l'ensemble des données RINBIO en utilisant cette gamme de répartition de façon à avoir un intervalle (min: 0,1%, max: 0,5%) de la concentration dissoute. La concentration particulaire étant très peu sensible aux différents scénarios de répartition, seule une courbe moyenne est en évidence.

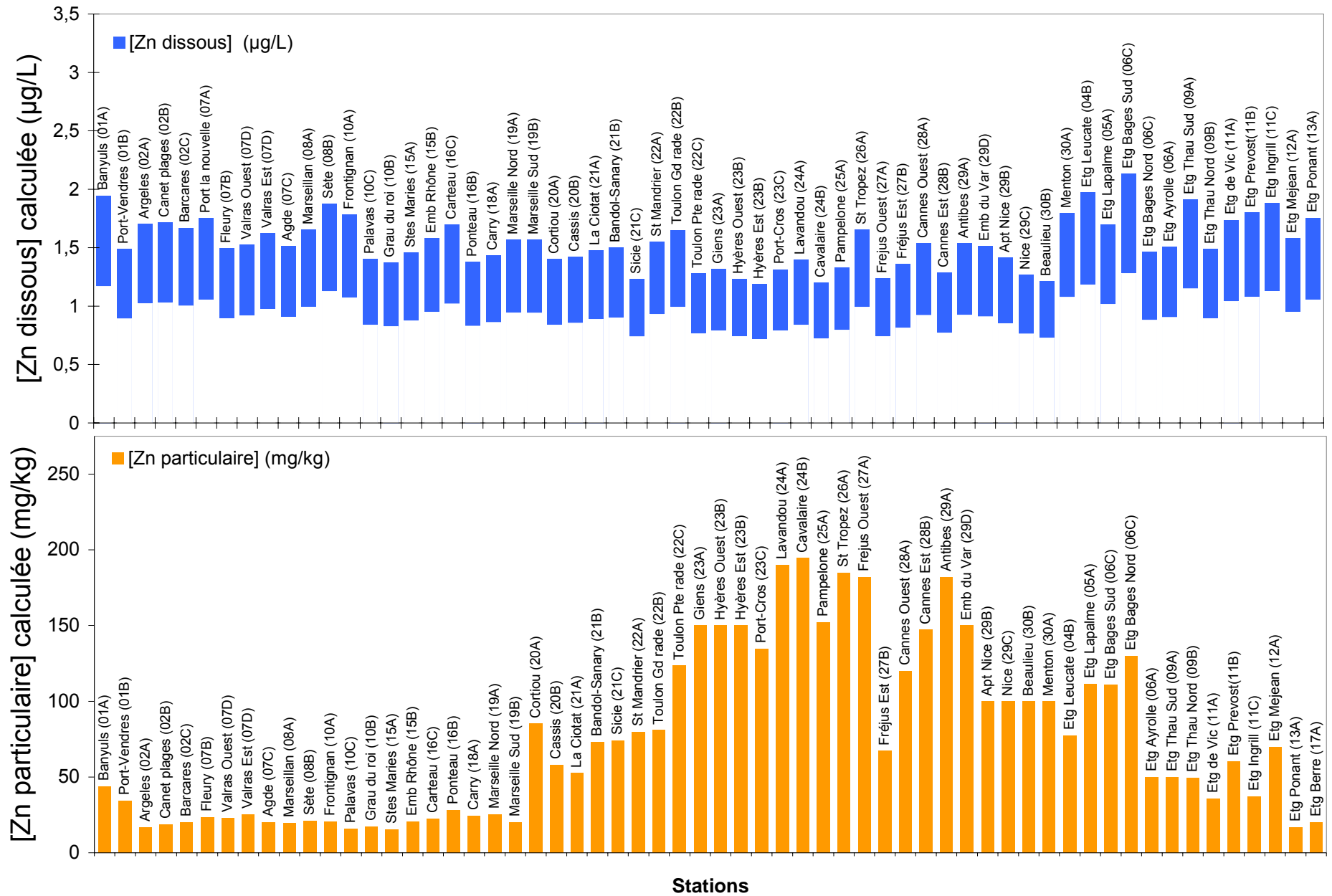


Figure 6.27: Concentrations calculées en Zn dissous et particulaire par l'analyse inverse des données RINBIO.

6.3 Comparaison des deux méthodes: modèle empirique de RINBIO, modèle de bioaccumulation

A l'échelle du réseau RINBIO, les procédures et la méthodologie de traitement des données se font par un ajustement des concentrations mesurées dans la chair à un individu standard, de façon à les comparer entre elles, indépendamment de l'hétérogénéité physiologique propre aux conditions physico-chimiques et trophiques des sites de stabulation (Andral *et al.*, 2004). Ainsi, pour pondérer la contamination mesurée entre secteurs trophiques différents, un modèle de correction du signal obtenu est utilisé, faisant intervenir l'indice de condition (rapport du poids sec sur le poids de coquille), indicateur de l'état physiologique par sa corrélation avec la concentration en contaminant (Cossa et Sanjuan, 2002; Andral *et al.*, 2004). Cette méthode empirique par corrélations est intéressante mais ne permet pas d'en expliquer les processus physiologiques de bioaccumulation.

Parallèlement à cette méthode, le modèle de bioaccumulation des métaux traces chez la moule, développé dans cette étude, quantifie des interactions biogéochimiques en équations mathématiques et met en relation ces équations par des programmes informatiques. Il permet de formaliser les connaissances, aide à comprendre le processus de bioaccumulation en testant des théories mécanistiques et établit l'importance relative des différents processus impliqués. Le compromis entre la complexité et le réalisme du modèle est central pour tout exercice de modélisation.

Ce modèle mécanistique a été conçu pour quantifier les changements de conditions physiologiques et environnementales de l'organisme et repose sur le couplage d'un modèle cinétique de bioaccumulation à un modèle de budget énergétique dynamique (DEB). Ce dernier établit, de façon précise, la dynamique du budget énergétique de la moule déterminant l'état vital de l'organisme tels que la croissance, le développement et la reproduction. Le terme dynamique fait référence au contraste avec les modèles statiques utilisés fréquemment, où les caractéristiques de l'individu ne changent pas explicitement dans le temps.

De plus, par une analyse inverse, ce modèle de bioaccumulation permet de déduire les concentrations en contaminants présents dans l'eau, sans nécessiter un ajustement à un potentiel individu standard. La comparaison des sites d'étude se fait donc directement.

Une comparaison des valeurs obtenues par les deux méthodes s'avère intéressante en faisant la corrélation: concentration ajustée en contaminant dans la chair (méthode d'ajustement RINBIO) en fonction de la concentration en contaminant calculée dans l'eau (analyse inverse). Les résultats sont présentés dans les figures suivantes pour chaque métal: Hg (Figure 6.28), Cd (Figure 6.29 et 6.30), Pb (Figure 6.31), Cu (Figure 6.32) et Zn (Figure 6.33 et 6.34).

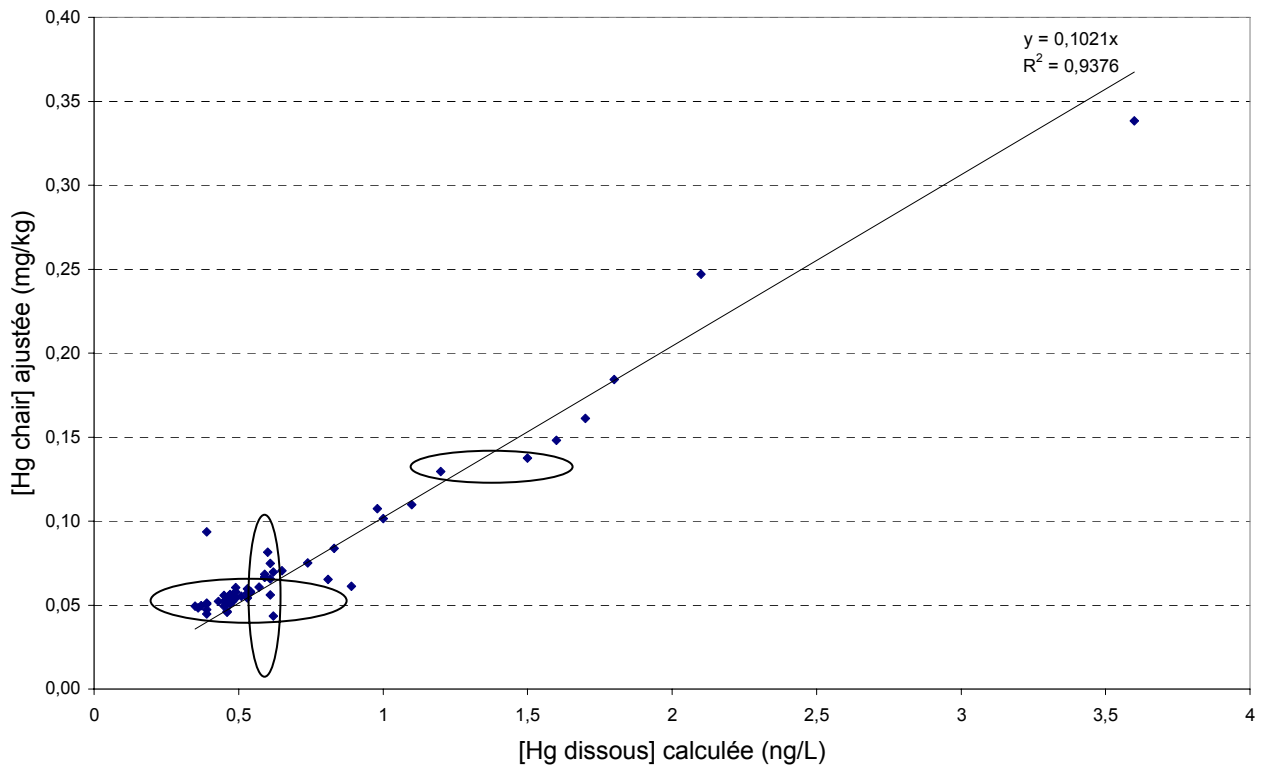


Figure 6.28: Comparaison des résultats des deux méthodes pour le Hg: méthode ajustement empirique et modèle bioaccumulation.

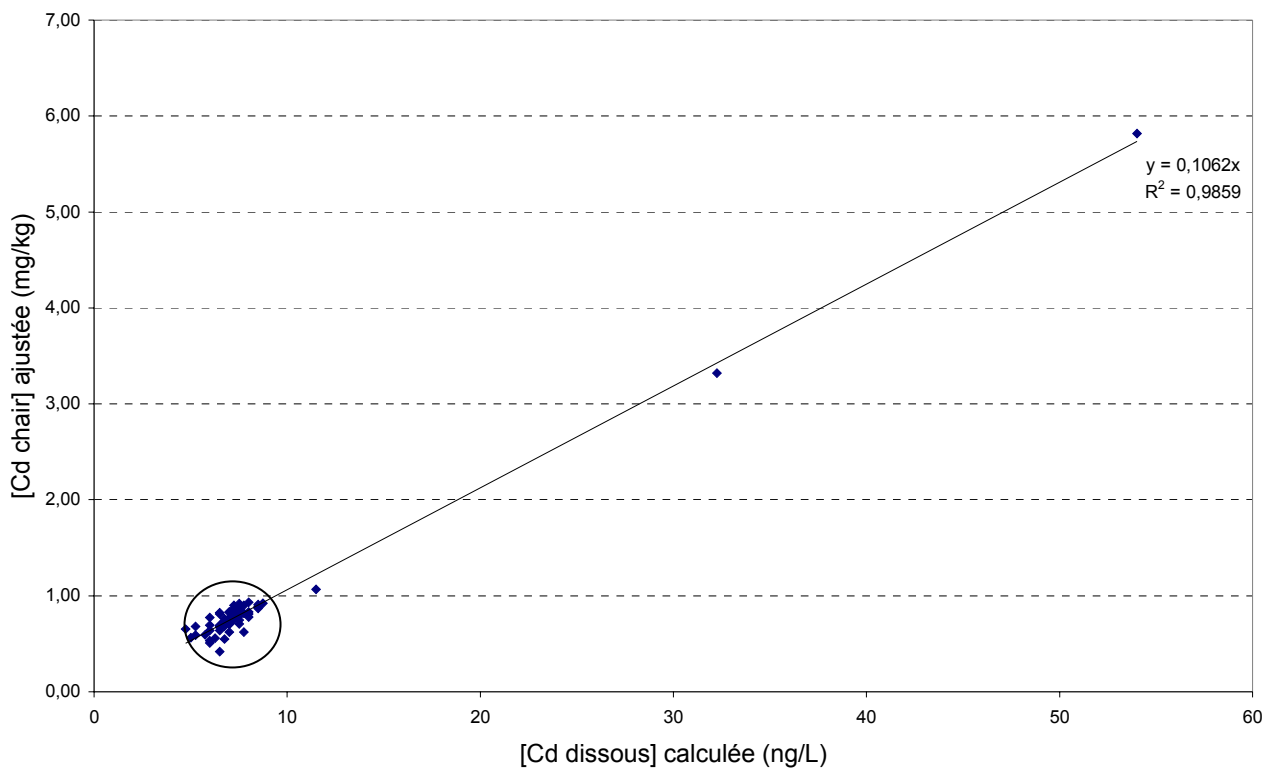


Figure 6.29: Comparaison des résultats des deux méthodes pour le Cd: méthode ajustement empirique et modèle bioaccumulation (Cd dissous, stratégie 75%).

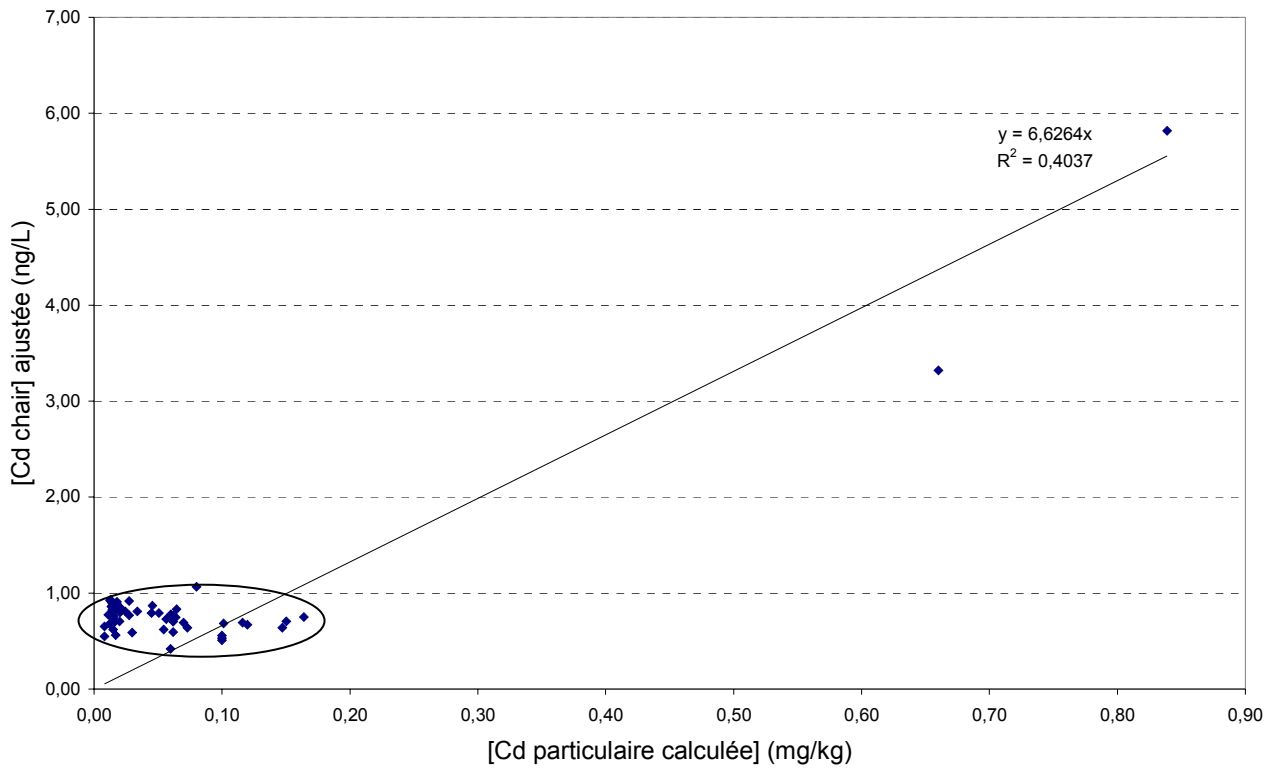


Figure 6.30: Comparaison des résultats des deux méthodes pour le Cd: méthode ajustement empirique et modèle bioaccumulation (Cd particulaire, stratégie 75%).

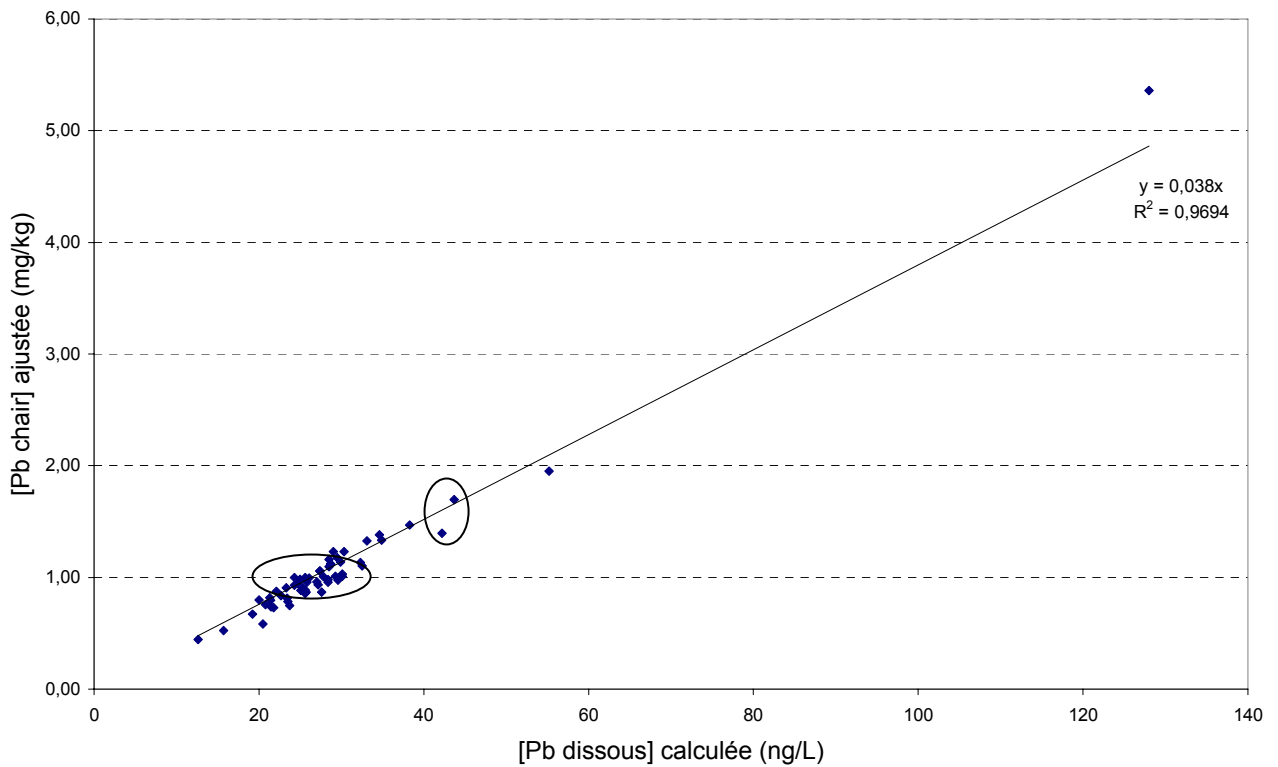


Figure 6.31: Comparaison des résultats des deux méthodes pour le Pb: méthode ajustement empirique et modèle bioaccumulation.

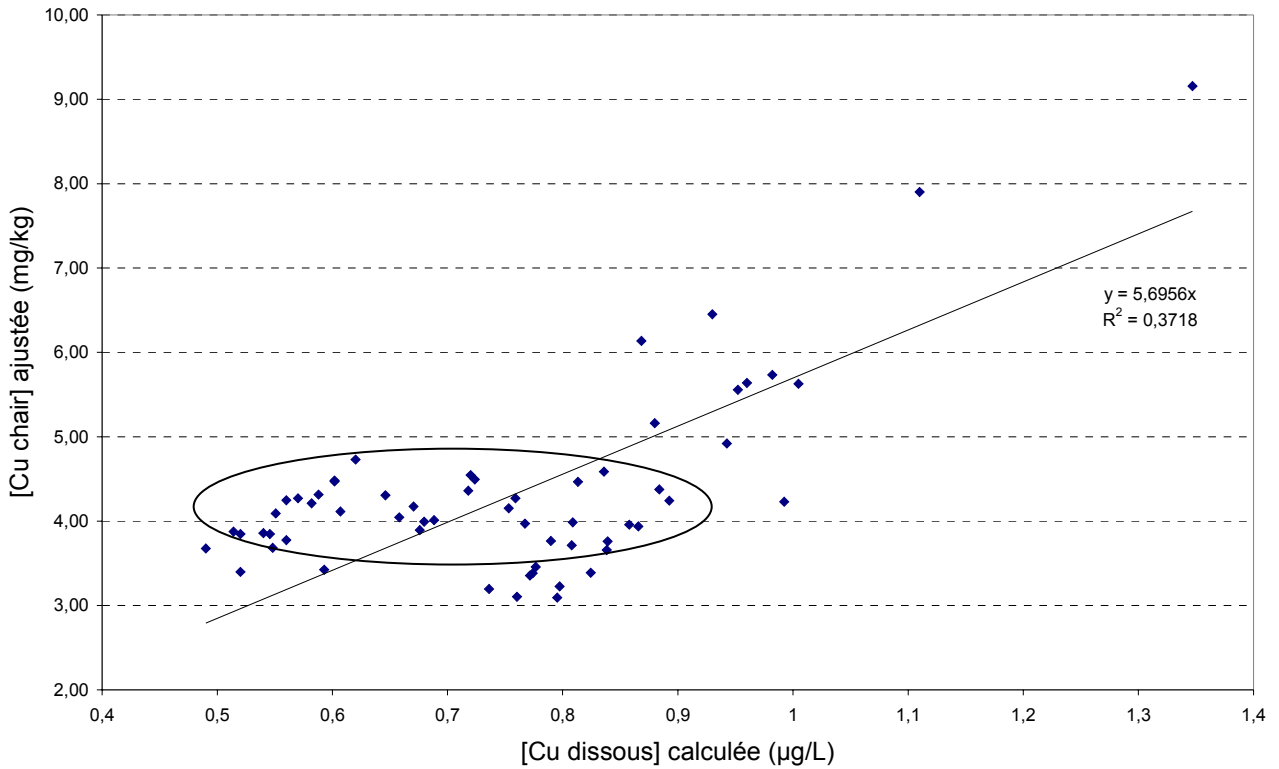


Figure 6.32: Comparaison des résultats des deux méthodes pour le Cu: méthode ajustement empirique et modèle bioaccumulation.

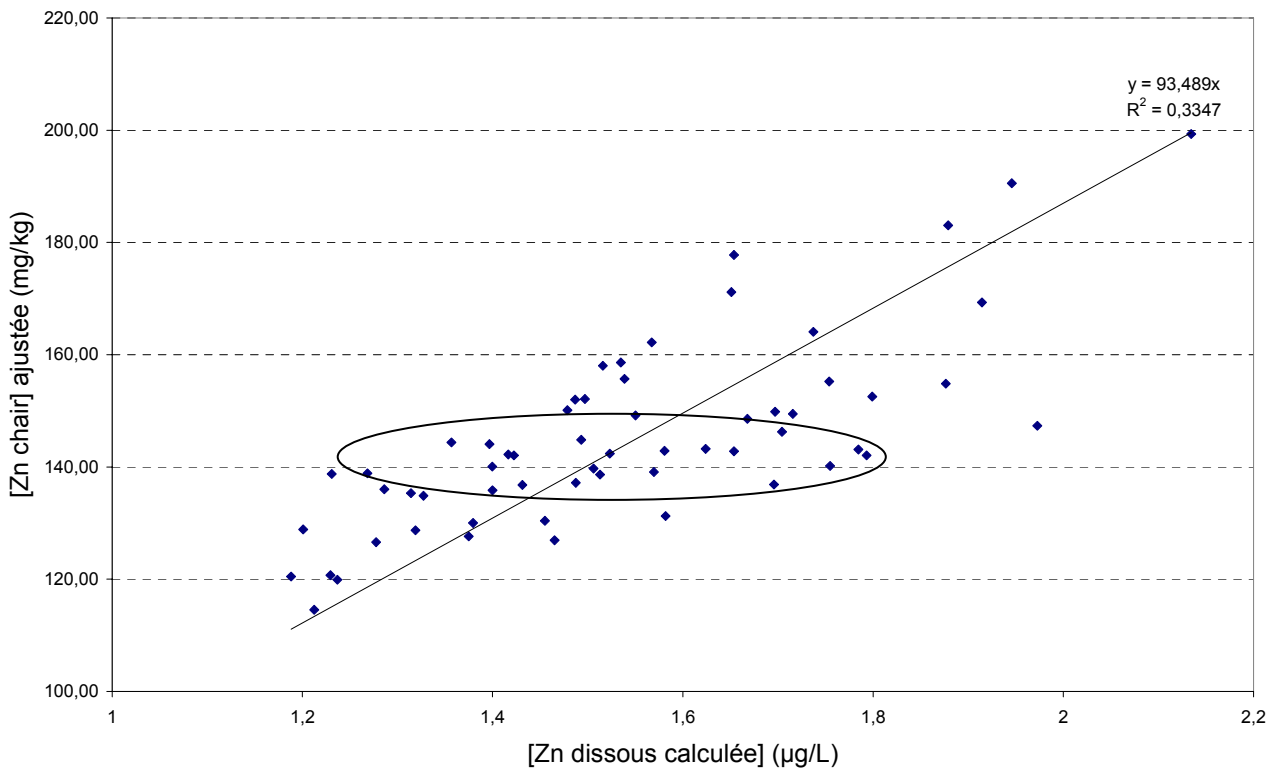


Figure 6.33: Comparaison des résultats des deux méthodes pour le Zn: méthode ajustement empirique et modèle bioaccumulation (Zn dissous, stratégie 0,05%).

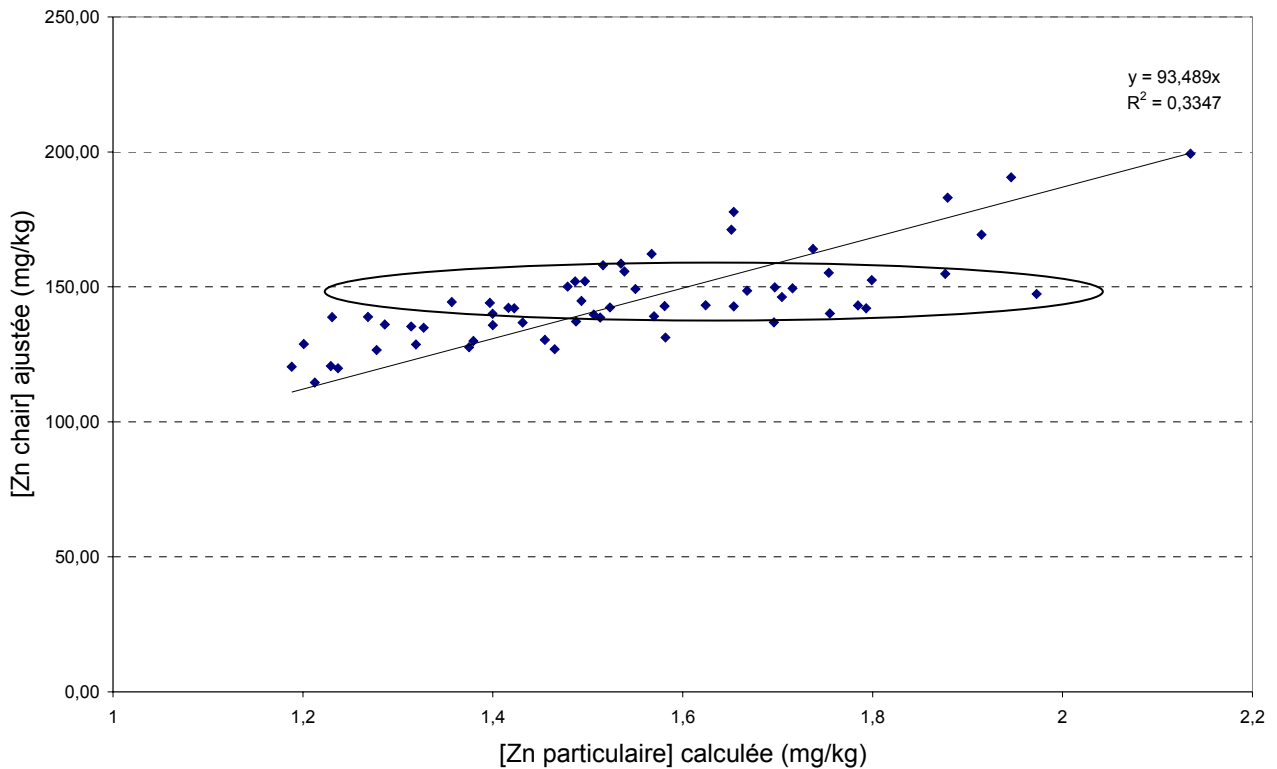


Figure 6.34: Comparaison des résultats des deux méthodes pour le Zn: méthode ajustement empirique et modèle bioaccumulation (Zn particulaire, stratégie 0,05%).

De très bonnes corrélations significatives entre la concentration en contaminant dans la chair ajustée et la concentration en contaminant dissous dans l'eau calculée par l'analyse inverse ont été obtenues: Hg ($R^2=0,93$), Cd ($R^2=0,98$), Pb ($R^2=0,97$), Cu ($R^2=0,37$) et Zn ($R^2=0,33$). Aussi, les corrélations avec la concentration en contaminant particulaire ont été réalisées, la corrélation étant plus délicate du fait des variations spatiales importantes de la quantité de particules: Cd ($R^2=0,4$) et Zn ($R^2=0,33$).

L'analyse inverse, intégrant des processus physiologiques plus complexes que l'indice de condition seul, affine la comparaison des sites à l'échelle spatiale du RINBIO, en terme de concentration en contaminant dissous dans l'eau (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) et particulaire (Cd et Zn). Ainsi, il est observable, pour chaque métal, que le modèle d'analyse inverse différencie certains sites où la concentration ajustée était identique et attribue une concentration égale pour des sites où la concentration ajustée variait.

7 Conclusion générale

Le modèle de bioaccumulation, issu du couplage d'un modèle cinétique de contamination à un modèle dynamique de budget énergétique, reproduit avec réalisme l'évolution temporelle de la concentration en mercure, cadmium et plomb dans la chair de moule, sur des sites aux caractéristiques trophiques et chimiques différentes. Pour le cuivre et le zinc, la reproduction des cinétiques observées est plus difficile de par des variations très importantes de leurs concentrations et une régulation de l'organisme indicateur.

La température, la concentration en phéopigments dans l'eau et les concentrations en contaminants, sous forme dissoute et particulaire, dans le milieu sont utilisées comme variables forçantes, entraînant des performances de bioaccumulation selon les sites étudiés. A ces impacts environnementaux se rajoutent l'effet de la physiologie de la moule: cycle biologique, croissance, amaigrissement, repos sexuel et ponte.

La forte sensibilité du modèle aux paramètres cinétiques (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) montrent bien leur action, plus ou moins importante selon le métal et la voie préférentielle attribuée: dissous pour le Hg, le Pb et le Cu et particulaire pour le Cd et le Zn. La voie de sortie du contaminant (r_{ad}) est, quant à elle, bien considérée sauf pour le Cd et le Zn où la simplification du modèle amène à l'élimination de son action non significative.

De ce fait, la simulation du modèle couplé de bioaccumulation sur le long terme sur les sites d'étude amène à l'atteinte d'un plateau de saturation, représentant un pseudo-équilibre propre au site, sauf pour le Cd et le Zn où la perte de contaminant est négligée, les variations annuelles dépendant uniquement du cycle physiologique de l'organisme. De ce fait, la validation de ce modèle Cd et Zn sur du long terme ne peut pas être attribuée.

Le bilan des flux vient confirmer la répartition de chaque part de l'équation du modèle: flux d'entrée du contaminant par la voie dissoute, flux d'entrée du contaminant par la voie particulaire, flux de sortie, flux de dilution de la concentration accumulée provoqué par la croissance de la moule et flux de concentration du à son amaigrissement. La comparaison des paramètres obtenus avec les valeurs trouvées dans la bibliographie est intéressante, de par les différentes approches réalisées (laboratoire/terrain, durée d'étude, taille des organismes, FBC, concentrations dans le milieu environnant), la considération ou non des variations physiologiques (facteur de dilution, taux constant, facteur de concentration, relations allométriques) ou encore de par les difficultés de reproductivité des conditions environnementales en laboratoire (répartition du contaminant dissous/particulaire, nutrition des organismes).

Ainsi, le modèle couplé de bioaccumulation permet de comprendre la signification de la concentration mesurée à l'instant t , par l'intégration des cinétiques d'accumulation et de décontamination, et le suivi de la physiologie de l'organisme et des caractéristiques environnementales du milieu. A défaut de quantifier de façon objective les principales voies de contamination et de décontamination, il donne une approche possible des interactions « Environnement-Hôte-Contaminant », basée sur les observations réalisées. Il intègre mathématiquement l'effet des variations biologiques (condition physiologique et étapes du cycle biologique de l'organisme bioindicateur, nutrition, croissance, amaigrissement, reproduction), l'effet des variations chimiques du milieu (nature et importance de la contamination du milieu, variation du partitionnement dissous/particulaire, impact de la spéciation et de la biodisponibilité) et l'effet des variations environnementales (température, conditions trophiques) qui interviennent dans le processus de contamination et de décontamination.

Enfin, l'application du modèle par l'analyse inverse de données issues des réseaux de surveillance, tels que RINBIO, montre, au delà de la compréhension des processus physiologiques de bioaccumulation, l'intérêt d'un tel outil opérationnel. En effet, le modèle relie, par une méthode explicative, les concentrations dans l'organisme vivant à celles du milieu environnant. De plus, il permet de comprendre et d'évaluer la contamination chimique effective des sites quelles que soient les conditions trophiques rencontrées en Méditerranée française, en s'affranchissant des différences physiologiques dues au trophisme. La vision intégrée et globale du processus de bioaccumulation, avec ses variations spatiales et temporelles, est donc approchée, donnant des indications parlantes de la contamination côtière.

ANNEXE DU CHAPITRE 6: Détail des équations du modèle de bioaccumulation

Comme cela a été décrit dans les concepts des modèles DEB (chapitre 4 et 5), les tissus de l'organisme sont divisés en 4 compartiments: la fraction aqueuse du volume α_a , la fraction non aqueuse du compartiment de structure α_w , la fraction non aqueuse des réserves d'énergie destinées à la croissance α_e et la fraction non aqueuse des réserves d'énergie destinées à la reproduction α_r . Ainsi, le poids total de l'organisme (W_w) est obtenu par la formule suivante:

$$W_w = d_s \cdot (V_a + V_w + V_e + V_r)$$

Or,

$$V_w = \alpha_w W$$

$$V_e = \alpha_e e W$$

$$V_r = \alpha_e r W$$

$$V_a = (1 - \alpha_w)W + \alpha_e (1 - e) \cdot W$$

Donc,

$$\begin{aligned} W_w &= d_s ((1 - \alpha_w)W + \alpha_e (1 - e)W + \alpha_w W + \alpha_e e W + \alpha_e r W) \\ &= d_s (1 + \alpha_e (1 + r))W \end{aligned}$$

- avec W_w : poids total humide de chair (g) ;
 W : poids du compartiment de structure = poids du soma (cm^3) ;
 d_s : masse volumique (densité spécifique) des tissus mous proche de $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;
 α_w : fraction non aqueuse du compartiment de structure (s.d.) ;
 α_e : rapport du volume maximum de réserves sur le volume de structure (s.d.) ;
 e : densité de stockage ($[E]/[E_m]$, réserves d'énergie/réserves maximales) (s.d.) ;
 r : fraction des réserves d'énergie consacré à l'investissement reproductif (s.d.).

A partir de cette distribution de masse, le nombre total (Q_+) de moles du contaminant au sein de l'organisme est:

$$\begin{aligned} Q_+ &= Q_a + Q_w + Q_e + Q_r = V_a c_a + V_w c_w + V_e c_e + V_r c_r \\ &= \left((1 - \alpha_w) + (1 - e)\alpha_e + \alpha_w \frac{c_w}{c_a} + \alpha_e e \frac{c_e}{c_a} + \alpha_e r \frac{c_r}{c_a} \right) \cdot W \cdot c_a \\ &= \alpha_e \left(\alpha_e^{-1} + 1 + \frac{\alpha_w}{\alpha_e} (P_{wa} - 1) + (P_{ea} - 1)e + P_{ea} - r \right) \cdot W \cdot c_a \end{aligned}$$

$$= \alpha_e h W \cdot c_a$$

$$h = \gamma + e \cdot (P_{ea} - 1) + P_{ea} r$$

$$\gamma = 1 + \alpha_e - 1 + (P_{wa} - 1) \frac{\alpha_w}{\alpha_e}$$

La capture, aussi bien que l'élimination, est supposée proportionnelle à la surface de l'organisme isomorphe, donc à $W^{2/3}$. Ainsi:

$$\frac{dQ_+}{dt} = (r_{da} \cdot c_d + r_{pa} \cdot fnut \cdot c_p - r_{ad} \cdot c_a) \cdot W^{2/3}$$

avec Q_+ : quantité de contaminant dans l'organisme entier (mol) ;
 c_a : concentration en contaminant dans la fraction aqueuse de l'organisme qui est supposée être le seul compartiment en contact avec l'environnement (mol.cm⁻³) ;
 c_d : concentration en contaminant dans l'eau, sous forme dissoute (mol.cm⁻³) ;
 c_p : concentration en contaminant dans la nourriture (mol.cm⁻³) ;
 W : volume structure (cm³) ;
 r_{da} : taux d'entrée du contaminant *via* l'eau (cm.jour⁻¹) ;
 r_{pa} : taux d'entrée du contaminant *via* la nourriture (cm.jour⁻¹.g.cm⁻³) ;
 r_{ad} : taux d'élimination du contaminant (cm.jour⁻¹) ;
 $fnut$: réponse fonctionnelle de nutrition.

$$Q_+ = \alpha_e h W \cdot c_a$$

$$\frac{dQ_+}{dt} = \alpha_e h W \cdot \frac{dc_a}{dt} + \alpha_e \cdot \left(\frac{dh}{dt} W + h \frac{dW}{dt} \right) \cdot c_a$$

$$\frac{dc_a}{dt} = \frac{\frac{dQ_+}{dt} - \alpha_e \cdot \left(\frac{dh}{dt} W + h \frac{dW}{dt} \right) \cdot c_a}{\alpha_e \cdot h \cdot W}$$

En remplaçant:

$$\begin{aligned} \frac{dc_a}{dt} &= \frac{[r_{da} c_d + r_{pa} fnut \cdot c_p - r_{ad} \cdot c_a] \cdot W^{2/3}}{\alpha_e h \cdot W} - \left(\frac{W \frac{dh}{dt} + h \frac{dW}{dt}}{hW} \right) \cdot c_a \\ &= \frac{r_{da} c_d + r_{pa} fnut \cdot c_p}{\alpha_e h \cdot W^{1/3}} - \left(\frac{r_{ad}}{\alpha_e h \cdot W^{1/3}} + \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} + \frac{1}{W} \frac{dW}{dt} \right) \cdot c_a \end{aligned}$$

Cependant, cette équation définit la dynamique du contaminant en quantité dans l'animal et non l'évolution temporelle de la concentration en contaminant dans l'animal.

$$C_{ww} = \frac{Q_+}{W_w} = \frac{\alpha_e h W \cdot c_a}{d_s (1 + \alpha_e \cdot (1 + r)) \cdot W_w} = \frac{c_a h}{d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r)}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{\left(h \frac{dc_a}{dt} + c_a \frac{dh}{dt} \right) \cdot d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r) - hc_a \frac{dr}{dt}}{\left[d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r) \right]^2}$$

$$= \frac{h \frac{dc_a}{dt}}{d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r)} + \frac{c_a \frac{dh}{dt}}{d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r)} - \frac{hc_a \frac{dr}{dt}}{\left[d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r) \right]^2}$$

Or:

$$c_a = \frac{d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r) \cdot C_{ww}}{h}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{h \frac{dc_a}{dt}}{d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r)} + \frac{c_a \frac{dh}{dt}}{d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r)} - \frac{\frac{dr}{dt}}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \cdot C_{ww}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{r_{da} c_d + r_{pa} fnut \cdot c_p}{\alpha_e d_s (1 + \alpha_e^{-1} + r) \cdot V^{1/3}} - \left(\frac{r_{ad}}{\alpha_e h V^{1/3}} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \right) \cdot C_{ww}$$

$$h = \gamma + (P_{ea} - 1)e + P_{ea} r$$

- avec C_{ww} : concentration en contaminant dans l'organisme entier ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ p.s.) ;
 c_d : concentration en contaminant dans l'eau, sous forme dissoute ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ;
 c_p : concentration en contaminant dans la nourriture ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ;
 r_{da} : taux d'entrée du contaminant *via* l'eau ($\text{cm}\cdot\text{jour}^{-1}$) ;
 r_{pa} : taux d'entrée du contaminant *via* la nourriture ($\text{cm}\cdot\text{jour}^{-1}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ;
 r_{ad} : taux d'excrétion du contaminant ($\text{cm}\cdot\text{jour}^{-1}$) ;
 P_{ea} et γ : coefficients de partition du contaminant entre les différents compartiments (s.d.) ;
 $fnut$: réponse fonctionnelle de nutrition ;
 d_s : masse volumique (densité spécifique) des tissus mous ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ;
 α_e : rapport du volume maximum de réserves sur le volume de structure (s.d.) ;
 e : densité de stockage (réserves d'énergie/réserves maximales) (s.d.) ;
 V : volume de structure (cm^3) ;
 r : rapport des gonades et des gamètes sur le volume de structure (s.d.).

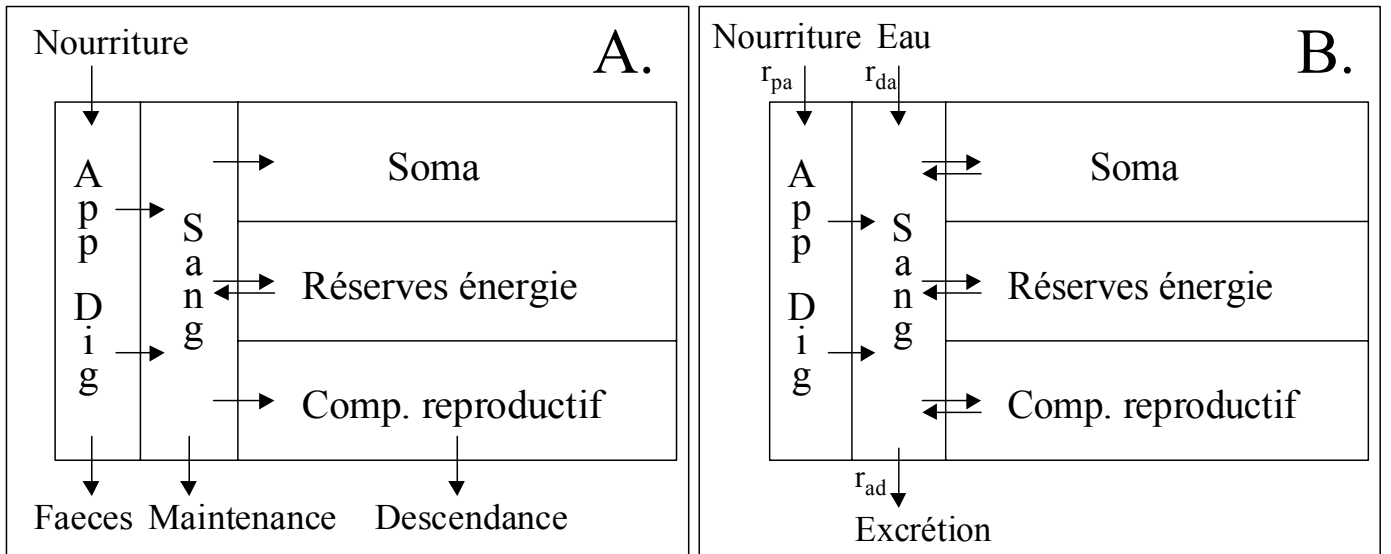


Figure 6.35: Représentation schématique des différents compartiments et flux de l'individu (A.) et du processus de bioaccumulation (B.) (d'après van Haren & Kooijman, 1994). r_{da} et r_{pa} : taux d'entrée du contaminant sous forme dissoute et particulaire, r_{ad} : taux d'élimination du contaminant.

Ce modèle est assez complexe, dans le sens où il implique de nombreux paramètres et tient compte de la répartition du contaminant au sein des différents compartiments de l'organisme (P_{ea} et γ). Cela dit, le manque de connaissance des coefficients de partition entre les différentes structures nous empêche de l'utiliser et nous oriente en une simplification de sa structure avec P_{ea} égal à γ . Ainsi, l'équation précédente devient:

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V^{1/3}} - \left(\frac{r_{ad}}{d_s \left(1 + \frac{P_{ea}}{\gamma} \cdot \alpha_e(1+r)\right) \cdot V^{1/3}} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \right) \cdot C_{ww}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V^{1/3}} - \left(\frac{r_{ad}}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V^{1/3}} + \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} + \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \right) \cdot C_{ww}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{(r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p) \cdot V^{2/3}}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V} - \frac{r_{ad}V^{2/3} \cdot C_{ww}}{d_s(1 + \alpha_e(1+r)) \cdot V} - \frac{1}{V} \frac{dV}{dt} \cdot C_{ww} - \frac{1}{1 + \alpha_e^{-1} + r} \frac{dr}{dt} \cdot C_{ww}$$

$$\frac{dC_{ww}}{dt} = \frac{(r_{da}c_d + r_{pa}fnut \cdot c_p) \cdot V^{2/3}}{W_w} - \frac{r_{ad}V^{2/3} \cdot C_{ww}}{W_w} - \frac{1}{W_w} \frac{dW_w}{dt} \cdot C_{ww}$$

Quatre flux sont distingués: le flux d'entrée du contaminant sous forme dissoute, le flux d'entrée du contaminant sous forme particulaire, le flux d'excrétion et le flux de dilution/concentration.

SYNTHESE ET PERSPECTIVES

SYNTHESE ET PERSPECTIVES

L'objet de ce travail était de réaliser un modèle de bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Deux grandes parties ont été distinguées pour réaliser cette étude: l'approche empirique et modélisatrice.

Par une première étude bibliographique du processus de bioaccumulation, complétée de nos mesures, **les interactions « Environnement-Métaux-Moule »** ont été clairement **mises en évidence**, révélant les différents compartiments à prendre en compte par la suite pour la stratégie expérimentale et modélisatrice. Ainsi, les grandes caractéristiques biologiques et chimiques ont été décrites, la bioaccumulation étant le résultat des processus par lesquels le contaminant entre dans l'organisme, et par lesquels il est excrété et stocké. De ce fait, pénétration, stockage dans les organes cibles et élimination sont sous la dépendance de la nature du contaminant, des facteurs abiotiques du milieu et des caractéristiques physiologiques et biochimiques de l'organisme.

Les données physico-chimiques nous ont permis de cerner précisément les caractéristiques environnementales des trois sites d'étude (Lazaret, Bages et Port-Cros) et surtout leurs évolutions temporelles, primordiales de par leurs forçages tant au niveau de la physiologie de l'organisme que des transferts métalliques.

Ensuite, l'analyse des variations spatio-temporelles de la croissance, en lien avec les paramètres environnementaux, nous a permis d'estimer les besoins des moules, pour assurer leur croissance et leur survie: importance de la quantité nutritive du milieu, cycle de vie annuel, relations allométriques et conditions physiologiques.

Enfin, l'observation et l'interprétation des cinétiques de contamination et de décontamination nous ont permis de comprendre les performances spécifiques à la nature du métal.

Les cinétiques de contamination du mercure et du plomb se ressemblent fortement, les différentes étapes se succèdent de la même façon: accumulation asymptotique, atteinte d'un plateau d'équilibre, augmentation brutale et plateau d'équilibre. Les cinétiques de décontamination sont lentes, celle du Pb étant la plus rapide des deux.

Dans une moindre mesure, les cinétiques de contamination du cadmium se rapprochent fortement de celles du Hg et du Pb, à l'exception près que l'atteinte du pseudo-équilibre est plus longue et fortement perturbée par les variations physiologiques, en particulier par la ponte. Ainsi, en travaillant en terme de quantité par individu, l'allure de la cinétique redevient beaucoup plus typique avec l'atteinte d'un plateau. La décontamination n'est pas visible en terme de concentration, l'organisme perdant du poids par amaigrissement, le cadmium est concentré dans les tissus.

La différence d'allure des cinétiques du Hg et du Pb par rapport à celles du Cd met bien en évidence des performances de bioaccumulation propre à chaque métal mais surtout spécifique au site de

contamination. Cette particularité est bien entendu le résultat des variables environnementales forçant de manière très claire la physiologie et le cycle biologique de l'organisme indicateur.

Les cinétiques de contamination du cuivre et du zinc subissent des variations importantes au cours du temps. Alors que pour le premier, elles sont quasi-identiques pour tous les suivis, des fluctuations importantes sont notées pour le zinc. La décontamination est brutale et importante pour le Cu alors que celle du Zn est négligeable lors de la transplantation sur Port-Cros. Ces deux métaux, contrairement au Hg, au Cd et au Pb, sont essentiels au déroulement des processus biologiques. De par leur rôle indispensable, ils présentent des performances de bioaccumulation spécifiques.

L'approche de la contamination des systèmes naturels se heurte en permanence à la complexité des mécanismes mis en jeu, due à la diversité des modalités et des caractéristiques de la contamination et des facteurs écologiques, abiotiques et biotiques, à leurs interactions et à leurs variations quasi-permanentes, dans l'espace et dans le temps. Les cinétiques observées résultent de ces différents forçages, à plus ou moins court-terme, qui interviennent de façon plus ou moins importante et exercent des effets synergiques et antagonistes selon la contamination. Trois types de forçages ont été distingués: le forçage propre à la contamination chimique du milieu (importance de la contamination, cinétique d'accumulation et décontamination), le forçage physiologique de l'organisme (effet de la croissance, de l'amaigrissement, de la reproduction et de la condition physiologique) et le forçage chimique propre au contaminant et à son évolution temporelle, tous étant dépendant du forçage physico-chimique caractéristique à l'environnement (température, quantité et qualité nutritive).

A partir de la description des organismes et des systèmes, résultat des expérimentations sur le terrain, a commencé **la seconde approche** de l'étude qui est **la formulation du modèle**. En effet, dès que le mécanisme de bioaccumulation est approché, les échelles d'espace et de temps associés aux processus sont tellement diverses que la modélisation s'avère être un outil complémentaire indispensable. Ainsi, les connaissances et observations peuvent être formalisées et quantifiées par des équations mathématiques symboliques, le dilemme étant de trouver un compromis entre la complexité et le réalisme du modèle. Une seconde étude bibliographique a été réalisée sur les modèles de bioaccumulation pour synthétiser les différentes approches de modélisation, dégager les structures de base ainsi que les principaux processus considérés et définir les questions auxquelles ils permettent de répondre.

Compte tenu du propos et des objectifs de l'étude mais aussi des observations réalisées, le modèle de bioaccumulation choisi suit le concept d'un modèle cinétique à base énergétique, innovant de par le couplage d'un modèle de croissance à un modèle simple d'accumulation.

- Le modèle de croissance, à budget énergétique dynamique, reproduit avec réalisme l'évolution temporelle du poids de chair total et de la longueur de coquille de la moule, *Mytilus galloprovincialis*,

sur des sites aux caractéristiques trophiques et environnementales différentes. La température et la concentration en phéopigments dans l'eau sont utilisées comme variables forçantes, entraînant des performances de croissance selon les sites étudiés. Le modèle simule clairement le cycle biologique énergétique et l'adaptation de l'allocation énergétique de la moule aux conditions nutritives du milieu. La stabilité et la cohérence du modèle ont été mises en évidence, le poids de chair total étant issu de la somme des trois compartiments: soma, réserves et compartiment reproductif.

Le bilan énergétique de la moule est bien représenté par le modèle qui intègre tous les processus en liaison avec les gains et pertes d'énergie, ce qui permet la détermination de la quantité d'énergie disponible pour sa croissance et sa reproduction. Ce modèle physiologique, en plus d'être un indicateur du taux de croissance est un indicateur de la condition physiologique de l'organisme du fait de sa sensibilité aux changements environnementaux et de sa précision. La dynamique du modèle repose sur la prise en compte des flux trophiques: les flux entrants et sortants intégrant la consommation interne, telle qu'elle est connue par les lois bioénergétiques applicables aux différentes espèces (lois de filtration et d'assimilation, lois génériques d'allocation d'énergie ingérée).

Aussi, les applications du modèle à d'autres séries de données telles que celles de Gangnery (2003) et de Borchardt (1985) sur *Mytilus edulis*, montrent son aspect générique et sa validation sur d'autres sites d'étude. Cette propriété est un des objectifs de la théorie des budgets énergétiques.

Enfin, en prévision d'un couplage au modèle de bioaccumulation, l'analyse inverse des données RINBIO à l'aide du modèle de croissance permet d'estimer la qualité nutritionnelle du milieu par la fonction nutritive *fnut*. Ce type d'évaluation est très intéressant de par son impact sur l'allocation d'énergie et sert d'index descriptif du site étudié mais il renseigne aussi quant à l'entrée nutritive particulière. Cette dernière est d'un impact majeur dans les modèles de bioaccumulation intégrant le partitionnement dissous et particulaire du contaminant étudié.

C'est suite à la validation de ce modèle de croissance qu'a été réalisé le couplage à la bioaccumulation, en se servant des cinétiques d'accumulation et de décontamination.

- Le modèle de bioaccumulation à base énergétique, permet de comprendre la signification de la concentration mesurée à l'instant t , par l'intégration des cinétiques d'accumulation et de décontamination, et le suivi de la physiologie de l'organisme et des caractéristiques environnementales du milieu. A défaut de quantifier de façon objective les principales voies de contamination et de décontamination, il donne une approche possible de l'interaction « Environnement-Hôte-Contaminant », basée sur les observations réalisées. Il intègre mathématiquement la variabilité du milieu et la diversité des processus mis en jeu. Ainsi l'effet des variations biologiques (condition physiologique et étapes du cycle biologique de l'organisme bioindicateur, nutrition, croissance, amaigrissement, reproduction), des variations chimiques du milieu (nature et importance de la contamination du milieu, variation du partitionnement dissous/particulaire, impact de la spéciation et de la biodisponibilité) et des variations environnementales (température, conditions trophiques) interviennent dans cet outil de recherche qui rassemble l'état de connaissances. Par le couplage

croissance-bioaccumulation, la contribution de la physiologie de l'organisme détermine des variables d'état tels que le soma, les réserves et le compartiment reproductif. Leurs variations dans le temps influencent les cinétiques de capture, de stockage et d'élimination des métaux au sein de l'organisme.

Pour le Hg et le Pb, le modèle de bioaccumulation simule bien les cinétiques observées, en traduisant les différences nettes de contamination entre la baie du Lazaret, l'étang de Bages et l'île de Port-Cros. La cohérence et la justesse du modèle ont été mises en évidence. La simulation sur le long terme permet de décrire l'atteinte d'un équilibre en 224/225 jours (Hg et Pb respectivement) suite à la transplantation sur le Lazaret et en 408/371 jours pour retrouver un niveau faible en décontamination sur Port-Cros. La paramétrisation des trois taux cinétiques (r_{da} , r_{pa} et r_{ad}) réalisée par optimisation nous amène à un modèle qui s'ajuste bien aux cinétiques mais qui considère peu l'effet de l'entrée du métal sous forme particulaire. Cette caractéristique est aussi due au fait que le site de contamination utilisé, à savoir le Lazaret, est un milieu oligotrophe et parallèlement le site peu contaminé (Bages) est riche en particules. Pour élargir la validation du modèle, il aurait été intéressant de travailler aussi sur un site contaminé, riches en particules, de façon à mieux comprendre la biodisponibilité du Hg et du Pb sous forme particulaire.

Pour le Cd, le modèle de bioaccumulation simule relativement bien les cinétiques de contamination et de décontamination. Cela dit, la simulation sur le long terme révèle sa fragilité et ses limites d'application. En effet, le choix des valeurs des paramètres cinétiques a été fait par optimisation, le meilleur modèle étant celui qui s'ajuste le mieux aux observations. Il attribue ainsi beaucoup d'importance à l'entrée particulaire, propice à la contamination métallique importante sur Bages et riche trophiquement, alors que le Lazaret est peu contaminé et oligotrophe. Parallèlement à cette entrée, la décontamination de l'organisme est complètement sous-estimée. De ce fait, le modèle ne peut être validé sur du long terme. La décontamination par l'excrétion étant nulle, la concentration dans la chair ne fait qu'augmenter avec le temps, selon le cycle physiologique de l'organisme. Alors que pour le Hg et le Pb, le modèle reste réaliste sur du long terme avec l'atteinte d'un équilibre dépendant de la concentration dissoute dans le milieu ; pour le Cd, son utilisation est limitée sur du court terme et doit être améliorée en y intégrant d'autres suivis sur des sites aux caractéristiques trophiques différentes. Des cinétiques réalisées sur des sites intermédiaires, tant en terme de contamination que de quantité nutritive sont nécessaires pour confirmer, améliorer ou réfuter les résultats acquis par cet ajustement en terme de bilan de flux et d'impact dissous/particulaire.

Pour le Cu, le modèle simule la tendance générale des observations, sans pour autant s'y ajuster très précisément. En effet, les écarts « estimations-observations » peuvent être très importants à certains moments malgré l'intégration des variations de Cu mesurées dans l'eau. L'organisme semble en permanence réagir aux augmentations et diminutions du Cu du milieu, par une fonction régulatrice, rendant difficile la justesse du modèle seulement basé sur la physiologie et les transferts cinétiques. Une plus grande fréquence des mesures de concentrations dans le milieu aurait permis d'intégrer de façon plus soutenue la variabilité et représentativité de ce forçage environnemental et de mieux cerner

le mécanisme de réponse de l'organisme intégrateur, régulant sa concentration en éléments nécessaires. La simulation sur le long terme permet l'atteinte d'un plateau de contamination de 74 jours sur le Lazaret et sur Bages et d'un plateau de décontamination de 349 jours sur Port-Cros. Malgré une première décontamination très rapide et importante, la cinétique se fait en deux étapes avec une décontamination beaucoup plus lente. Ce mécanisme montre clairement un système de régulation qui expulse le surplus de cuivre d'une seule traite, la seconde phase étant quant à elle le résultat d'une décontamination par les fèces.

Cela dit, la faiblesse de ce modèle réside dans son ajustement sur des sites aux contaminations peu contrastées en Cu, les concentrations dans l'eau du Lazaret étant peu différentes de celles de Bages. De ce fait, l'amplitude des variations est faible et une validation sur un site très contaminé semble nécessaire.

Enfin, pour le Zn, le modèle de bioaccumulation s'ajuste moyennement bien aux données observées. Il traduit bien les différences de contamination entre les deux sites mais son ajustement sur la cinétique reste toutefois limité, de par des variations très importantes au cours du temps. La paramétrisation par optimisation amène à des valeurs de taux cinétiques faibles, sauf pour le particulaire qui semble être la voie d'entrée privilégiée. Cependant, c'est essentiellement sur l'effet dilution/concentration par la croissance/amaigrissement que le bilan de flux se fait. Enfin, la simulation sur le long terme montre la difficulté d'étendre ce modèle à une autre échelle que celle de l'étude, le taux d'élimination étant très faible.

Ces considérations étant faites, il est clair que la stratégie d'expérimentation a été fondée sur l'étude de la bioaccumulation du Hg, du Cd et du Pb chez la moule. De façon simultanée, le sujet a été étendu au Cu et Zn afin d'appliquer la structure du modèle de bioaccumulation à d'autres métaux.

Bien entendu, des précautions doivent être prises quant aux résultats du modèle, de par son optimisation sur trois sites particuliers, qui même s'ils se veulent représentatifs des milieux méditerranéens, restent toutefois spécifiques, tant en terme de contamination que de richesse trophique. D'autres suivis de contamination/décontamination seraient un atout supplémentaire à la validation de la répartition des flux d'entrée et de sortie. De cette façon, la paramétrisation du modèle et sa simplification seraient justifiés de façon plus globale. Actuellement, des suivis de contamination sont en cours d'acquisition, dans le cadre du GDR Corse (Groupement de Recherche) et de l'Interreg-MONIQUE (Monitoring de la qualité des eaux littorales). Par un protocole très similaire à celui de l'étude, ils constituent une base de données utilisables. En effet, deux sites supplémentaires au Lazaret sont étudiés en Corse: la baie de Calvi comme site de référence et le site de Canari contaminé en Cr et Ni (Mine d'amiante) et à un moindre degré en Cd, dû à la nature du socle. D'un point de vue environnemental, ces sites restent oligotrophiques. Ainsi, le site de Canari correspond bien à notre demande de validation sur un site contaminé par le Cd et pauvre trophiquement.

Le modèle constitue un outil pertinent dans la validation et l'optimisation de l'utilisation des moules comme bioindicateurs quantitatifs, en reproduisant aussi fidèlement que possible l'importance relative des différents processus et leurs variations spatio-temporelles.

Enfin, l'application du modèle par l'analyse inverse de données issues des réseaux de surveillance, tels que RINBIO, montre, au delà de la compréhension des processus physiologiques, l'intérêt d'un tel outil opérationnel. En effet, le modèle relie, par une méthode explicative, les concentrations dans l'organisme vivant à celles du milieu environnant. De plus, il permet de comprendre et d'évaluer la contamination chimique effective des sites quelles que soient les conditions trophiques rencontrées dans le golfe du Lion, en s'affranchissant des différences physiologiques dues au trophisme. La vision intégrée et globale du processus de bioaccumulation, avec ses variations spatiales et temporelles, est donc approché, donnant des indications parlantes de la contamination côtière. Suffisamment validé, il devient un outil opérationnel permettant de tester des modifications de ses entrées pour en prévoir les conséquences sur le fonctionnement du système. Son application et utilisation à la surveillance doivent être envisagées, en améliorant son potentiel de prédiction des concentrations en métaux dans le milieu. Pour cela, des expérimentations terrain d'ajustement sur un panel plus large de sites doivent être réalisées. La structure du modèle généralisable à d'autres métaux et la possibilité de l'utiliser en d'autres circonstances en font sa richesse.

Au delà de ses applications opérationnelles, de nombreuses améliorations peuvent être apportées, la structure de base du modèle restant commune à de nombreuses autres études. En effet, le concept du modèle, basé sur la théorie des modèles dynamiques de budget énergétique, est que sa structure ne doit pas être spécifique à l'espèce et qu'il pèse les différents critères avec respect du réalisme et de la simplicité. L'impressionnante biodiversité est intégrée par la différence de valeurs des paramètres. De ce fait, l'objectif est qu'il aide à connecter les différents niveaux d'organisation: de la molécule à l'écosystème. Les modèles DEB constituent une base pour développer des modèles physiologiques structurés (Metz et Dikmann, 1986; Tuljapurkar et Caswell, 1997) dont le but est de lier la physiologie de l'individu au niveau de la population par exemple. Ils sont aussi utilisés pour l'application en toxicologie (Norstrom *et al.*, 1976; Kooijman et van Haren, 1990; Landrum *et al.*, 1992; van Haren *et al.*, 1994; Kooijman et Bedaux, 1996) et en biotechnologie (Nisbet *et al.*, 2000; Péry *et al.*, 2002).

Dans un but d'élargir son domaine d'application à un réseau trophique, le modèle peut être multiplié pour différents échelons d'une chaîne, afin de décrire le processus de bioamplification. S'agissant de composés présumés toxiques comme les PCB, la bioaccumulation conditionne les effets à long terme sur les organismes de rang trophique supérieur. Les quantités de PCB stockées dans les graisses peuvent, dans les situations où les organismes ont recours à ces réserves d'énergie, atteindre des concentrations susceptibles de perturber des fonctions vitales. Cela correspond au travail de thèse

commencé à l'IFREMER par Xavier Bodiguel et encadré par Véronique Loizeau, où de la même façon que pour la moule, un modèle de croissance DEB va être couplé à un modèle d'accumulation des PCB chez le merlu.

A plus grande échelle, le couplage du modèle de bioaccumulation à base énergétique à un modèle hydrodynamique peut être envisagé tel que le développent les équipes de Sète, sur l'étang de Bages par exemple, dans le cadre du PNEC Lagunes (Programme National sur l'Environnement Côtier). Cela permettrait de modéliser, sur des bases multidisciplinaires, les processus physiques et biologiques qui contrôlent la productivité et l'état sanitaire des écosystèmes pour améliorer la compréhension, les capacités de diagnostic et de prédiction en matière de phénomènes environnementaux majeurs ou d'aménagements.

A des fins d'intégration des résultats issus de la recherche fondamentale, le modèle cinétique d'accumulation peut être utilisé dans l'optique de travailler à l'échelle de l'organe par exemple, afin de mieux gérer le stockage et l'excrétion des métaux traces chez la moule. Ainsi, au lieu de suivre la concentration dans l'organisme entier, la compartimentation de cette concentration dans les différents organes (organotropisme) pourrait être réalisée, en particulier pour le cadmium, particulièrement concerné par son piégeage dans les métallothionéines. De ce fait, les études concernant le potentiel de la métallothionéine comme biomarqueur d'exposition et les recherches de contaminant dans les différents compartiments sont d'un intérêt important et pourraient à terme être intégrées au modèle. De la même façon, la compréhension et la simulation de la régulation de certains métaux (Cu et Zn) semblent primordiales à l'amélioration de l'outil de prédiction.

Un autre aspect qui semble intéressant d'intégrer est l'effet même du contaminant sur la physiologie de l'organisme. Dans notre étude, cette propriété néfaste des métaux n'est pas considérée précisément, si ce n'est dans la valeur globale des paramètres ou peut-être, sans le traiter directement, dans la simulation de la physiologie de l'organisme. Par définition, l'écotoxicologie étudie les processus de transfert et de bioaccumulation des substances polluantes au sein des écosystèmes, et les effets qu'elles induisent. Dans ce cadre, dans le domaine marin, deux approches complémentaires sont mises en œuvre pour évaluer et surveiller la qualité de l'environnement. La première approche, qui était en partie celle de cette thèse, s'intéresse aux processus de bioaccumulation des substances chimiques dans les organismes: transfert par l'eau, les sédiments ou transfert trophique, étude des cinétiques d'accumulation et d'excrétion, organotropisme, localisation subcellulaire des polluants, *etc.* La seconde approche, toxicologique, consiste à étudier les effets létaux, puis sublétaux, des altéragegens. Cette approche « traditionnelle » reste indispensable ; elle est complétée, à l'heure actuelle, par une approche plus fine consistant à utiliser des biomarqueurs d'exposition afin d'évaluer l'effet biologique des polluants chimiques sur les organismes marins. L'effet de la réponse biologique provoquée par le métal pourrait être substantiellement ajouté pour paramétrer le modèle de croissance (taux d'ingestion et de filtration) puis de bioaccumulation (taux de capture du contaminant *via* la nourriture, les

particules ou le sédiment). Il est crucial d'intégrer ce genre de résultats dans le modèle et de coupler les tests en laboratoires aux données terrain. C'est ce que font les modèles nommés DEBtox (Norstrom *et al.*, 1976; Kooijman et van Haren, 1990; Landrum *et al.*, 1992; van Haren *et al.*, 1994; Kooijman et Bedaux, 1996; Péry *et al.*, 2002).

Enfin, le dernier point qui me semble nécessaire d'être éclairé et intégré au modèle de bioaccumulation est celui de la variabilité de la biodisponibilité des métaux. Lors de cette thèse, des capteurs passifs (Diffusive Gradient in Thin Films) ont été utilisés et nous ont renseigné sur la fraction totale dissoute d'ions libres, biodisponibles. Leur utilisation trop dispersée, ne nous a pas permis d'en déduire un comportement spatio-temporel. Le couplage du modèle de bioaccumulation à un modèle général de biodisponibilité (modèle de l'ion libre, modèle de complexation) serait une approche fort intéressante, autant pour explorer les réactions de complexation du contaminant que pour comprendre et décrire leurs effets sur la bioaccumulation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abdelrhman, M. A., B. J. Bergen et W. G. Nelson (1998). "Modeling of PCB concentrations in water and biota (*Mytilus edulis*) in New Bedford Harbor, Massachusetts." Estuaries **21**: 435-448.
- Adami, G., P. Barbieri, M. Fabiani, S. Piselli, S. Predonzani et E. Reisenhofer (2002). "Levels of cadmium and zinc in hepatopancreas of reared *Mytilus galloprovincialis* from the Gulf of Trieste (Italy)." Chemosphere **48**: 671-677.
- Adema, D. M. M. (1981). Accumulatie en eliminatie van enkelen metalen door de model *Mytilus edulis*, volgens laboratorium onderzoek (in dutch), Report MT-TNO, MD-N&E 81/3: 1-32.
- Albentosa, M., A. P. Camacho et R. Beiras (1996). "The effect of food concentration on the scope for growth and growth performance of *Ruditapes decussatus* (L.) seed reared in an open-flow system." Aquac. Nutr. **2**: 213-220.
- Alfaro-De la Torre, M. C., P.-Y. Beaulieu et A. Tessier (2000). "In situ measurement of trace metals in lakewater using the dialysis and DGT techniques." Analytica Chimica Acta **418**: 53-68.
- Allison, N., M. B. Jones et G. E. Millward (1995). The uptake of trace and minor metals from suspended particulate matter by the blue mussel, *Mytilus edulis*. Proceedings of the 30th European Marine Biological Symposium, Southampton, UK.
- Allison, N., G. E. Millward et M. B. Jones (1998). "Particle processing by *Mytilus edulis*: effects on bioavailability of metals." J. Exp. mar. Biol. Ecol **222**: 149-162.
- Amiard, J. C., C. Amiard-Triquet, B. Berthet et C. Metayer (1987). "Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **106**(1): 73-89.
- Amiard, J. C., C. Amiard-Triquet, C. Berthet et C. Metayer (1986). "Contribution to the ecotoxicological study of cadmium lead, copper and zinc in the mussel *M. edulis* I: Field study." Mar. Biol **90**: 425-431.
- Amiard-Triquet, C., C. Amiard-Triquet et C. Metayer (1982). "Distribution de quelques métaux (Cd, Pb, Cu, Zn) chez les organismes vivants de l'estuaire de la Loire et des zones côtières adjacentes." Bull. Soc. Sc. Nat. Ouest de la France **4**: 153-168.
- Amiard-Triquet, C. et F. Caurant (1994). "Les formes physicochimiques de stockage des métaux chez les organismes marins." Analisis Magazine **22**(1): 24-26.
- Amiard-Triquet, C., D. Guiral et D. Claisse (1999). Biomonitoring of the marine environment quality: experience of the French National Observation Network (RNO) and the development of biomarkers. Recent progress in marine chemistry and ecotoxicology, Symposium of the Oceanographic Institute.
- Amiard-Triquet, C., A. Y. Jeantet et B. Berthet (1993). "Metal transfer in marine food chains: bioaccumulation and toxicity." Acta. Biologica Hungarica **44**(4): 387-409.
- Anandraj, A., D. J. Marshall, A. Gregory et T. P. McClurg (2002). "Metal accumulation, filtration and O₂ uptake rates in the mussel *Perna perna* (Mollusca: Bivalvia) exposed to Hg²⁺, Cu²⁺ and Zn²⁺." Comp. Biochem. Physiol Part C: Toxicology & Pharmacology **132**(3): 355-363.

- Andral, B. et J. Y. Stanisiere (1999). Réseaux Intégrateurs Biologiques. RINBIO. Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée: résultats de la campagne 1998., Ifremer. DEL/TL/99-038.
- Andral, B., J. Y. Stanisiere, D. Cossa, A. Abarnou, D. Claisse, M. Joanny, C. Lebec, J. P. Angeli, Y. Henocque et L. A. Romana (1997). Réseau Intégrateurs Biologiques. RINBIO: étude de la contamination chimique du milieu littoral méditerranéen. Rapport de contrat dans le cadre de la Convention n°95095 pour l'Agence de l'Eau RMC, Ifremer Toulon.
- Andral, B., J. Y. Stanisiere et S. Mercier (2001). Réseau Intégrateurs Biologiques. RINBIO. Evaluation de la contamination chimique des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée: résultats de la campagne 2000., Ifremer. R.INT.DEL/TL/01-03.
- Andral, B., J. Y. Stanisiere, D. Sauzade, E. Damier, H. Thebault, F. Galgani et P. Boissery (2004). "Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging." Mar. Pollut. Bull. **49**: 704-712.
- Angelidis, M. O. et V. A. Catsiki (2002). Metal bioavailability and bioaccumulation in the marine environment: methodological questions, CIESM Workshop Monograph, Monaco: 128p.
- Arai, T., M. Maeda, H. Yamakawa, A. Kamatani et N. Miyazaki (2002). "Growth effect on the uptake and elimination of trace metals in the abalones *Haliotis*." Fisheries Science **68**: 1094-1098.
- Arifin, Z. et L. I. Bendell-Young (2000). "Influence of a selective feeding behaviour by the blue mussel *Mytilus trossulus* on the assimilation of ¹⁰⁹Cd from environmentally relevant seston matrices." Mar. Ecol. Prog. Ser **192**: 181-193.
- ATSDR (1990). "Toxicological profiles for copper. Agency for toxic substances and disease registry, atlanta, GA: US department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>."
- Augier, H., R. Desmerger, M. Egea, E. Imbert, W. K. Park, G. Ramonda et M. Santimone (1994). "Study of heavy metal contamination in harbour-industrial zone of the gulf of Fos-sur-Mer (Mediterranean, France), using biological indicators (mussels and sea urchins)." Mar. Life **4**(2): 59-67.
- Barillé, A.-L. (1996). Contribution à l'étude des potentialités conchylicoles du Pertuis Breton. Thèse es sciences. Univ. Aix-Marseille II: 312.
- Bayne, B. L. (1976). Marine mussels. Their ecology and physiology. Cambridge (U.K), Cambridge University Press. 506p.
- Bayne, B. L. (1993). Feeding physiology of bivalves time dependance and compensation for changes in food bioavailability. Bivalve Filter Feeders in Estuarine and Marine Ecosystem Processes. R. F. Dame. Berlin Heidelberg, Springer Verlag: 1-24.
- Bayne, B. L. et A. J. S. Hawkins, Eds. (1990). Filter feeding in bivalve molluscs. Animal nutrition and transport processes: 1. Nutrition in wild and domestic animals. Comparative Physiology, Karger, basel.
- Bayne, B. L., A. J. S. Hawkins, E. Navarro et J. I. P. Iglesias (1989). "Effects of seston concentration on feeding digestion and growth in the mussel *Mytilus edulis*." Mar. Ecol. Prog. Ser **55**(1): 47-54.
- Bayne, B. L., J. I. P. Iglesias, A. J. S. Hawkins, E. Navarro, M. Heral et J. M. Deslous-Paoli (1993). "Feeding behaviour of the mussel, *Mytilus edulis*: responses to variations in quantity and organic content of the seston." J. Mar. Biol. Ass. UK **73**: 813-829.

- Bayne, B. L., M. N. Moore, J. Widdows, D. R. Livingstone et P. Salked (1979). "Measurements of the responses of individuals to environmental stress and pollution: studies with bivalve molluscs." Phil. Trans. R. Soc. Lond. **286**(Ser B 286): 563-581.
- Bayne, B. L. et R. C. Newell (1983). Physiological energetics of marine molluscs. The mollusca 4. Physiology, part 1. A. S. M. Saleuddin et K. M. Wilbur. New York, Academic Press: 407-515.
- Bayne, B. L. et C. M. Worrall (1980). "Growth and production of mussels *Mytilus edulis* from two populations." Mar. Ecol. Prog. Ser **3**: 317-328.
- Beadman, H. A., R. I. VWillows et M. J. Kaiser (2002). "Potential applications of mussel modelling." Helgoland Marine Research **56**(1): 76-85.
- Beck, M. B. (1987). "Water quality modeling: a review of the analysis of uncertainty." Water. Res. **23**: 1393-1442.
- Behrens, W. J. et J. W. Duedall (1981). "The behaviour of heavy metals in transplanted hard clams, *Mercenaria mercenaria*." J. Cons. Int. Explor. Mer **39**: 223-230.
- Bei, F., V. A. Catsiki et E. Stroggyloudi (1998). Seasonal and spatial variations of Cu, Cr, Ni and Pb concentrations in *Mytilus galloprovincialis* of Saranikos Gulf, Greece. Rapports de la Commission Internationale pour l'Exploitation Scientifique de la Mer Méditerranée **35** (2).
- Bendell-Young, L. I. et Z. Arifin (2004). "Application of a kinetic model to demonstrate how selective feeding could alter the amount of cadmium accumulated by the blue mussel (*Mytilus trossulus*)." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **298**(1): 21-33.
- Besada, V., J. Fumega et A. Vaamonde (2002). "Temporal trends of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn in mussel (*Mytilus galloprovincialis*) from the Spanish North-Atlantic coast 1991-1999." The Science of the Total Environment **288**: 239-253.
- Bjork, M. et M. Gilek (1997). "Bioaccumulation kinetics of PCB 31, 49 and 153 in the blue mussel, *Mytilus edulis*, as a function of algal food concentration." Aquatic Toxicology. **38**: 101-123.
- Blackmore, G. et W.-X. Wang (2004). "The transfer of cadmium, mercury, methylmercury and zinc in an intertidal rocky shore food chain." J. Exp. Mar. Biol. Ecol.
- Blust, R., E. Kockelbergh et M. Bailleul (1992). "Effect of salinity on the uptake of cadmium by the brine shrimp *Artemia franciscana*." Mar. Ecol. Prog. Ser **84**: 245.
- Boalch, R., S. Chan et D. Taylor (1981). "Seasonal variation in the trace metal content of *Mytilus edulis*." Mar. Pollut. Bull. **12**: 276-280.
- Boening, D. W. (1999). "An evaluation of bivalves as biomonitors of heavy metal pollution in marine waters." Environ. Monitoring and Assessment **55**: 459-470.
- Boisson, F., O. Cotret et S. W. Fowler (1998). "Bioaccumulation and retention of lead in the mussel *Mytilus galloprovincialis* following uptake from seawater." The Science of the Total Environment **222**: 55-61.
- Boisson, F., O. Cotret, J. L. Teyssié, M. El-Baradeï et S. W. Fowler (2003). "Relative importance of dissolved and food pathways for lead contamination in shrimp." Mar. Pollut. Bull. **46**(12): 1549-1557.

- Borchardt, T. (1983). "Influence of food quantity on the kinetics of cadmium uptake and loss *via* food and seawater in *Mytilus edulis*." Mar. Biol **76**: 67-76.
- Borchardt, T. (1985). "Relationship between carbon and cadmium uptake in *Mytilus edulis*." Mar. Biol **85**: 233-244.
- Borgmann, U., W. P. Norwood et B. C. Clarke (1993). "Accumulation, regulation and toxicity of copper, zinc, lead and mercury in *Hyalella azteca*." Hydrobiologia **259**: 79-89.
- Boudou, A. (1982). Recherches en écotoxicologie expérimentale sur les processus de bioaccumulation et de transfert des dérivés du mercure. Thèse de doctorat d'Etat, Université de Bordeaux 1: 297.
- Boudou, A., M. Delnomdedieu, D. Georgescauld, F. Ribeyre et E. Saouter (1991). "Fundamental roles of biological barriers in mercury accumulation and transfer in freshwater ecosystems." Water Soil Pollut **56**: 807-821.
- Boudou, A., J. P. Desmazes et D. Georgescauld (1982). "Fluorescence quenching study of mercury compounds and liposome interactions: effect of charged lipid and pH." Ecotox. Environment. Safety **6**: 379-387.
- Boudou, A., D. Georgescauld et J. P. Desmazes (1983). Ecotoxicological role of the membrane barriers in transport and bioaccumulation of mercury compounds. Aquatic Toxicology. J. O. Nriagu. New York, J. Wileyland Sons.: 118-136.
- Bouquegneaux, J. H. et F. Noël-Lambot (1978). Les métallothionéines: structure, fonction et incidence dans les milieux marins pollués par les métaux lourds. Journées du GABIM, La Rochelle, 16-17 nov 1978.
- Bourg, A. (1979). "Spéciation chimique des métaux traces dans les systèmes aquatiques." J. Franc. Hydrologie **10 (3)**: 159-164.
- Boutron, C. F. et C. C. Patterson (1983). "The occurrence of lead in Antarctic recent snow firns deposited over the last two centuries and prehistoric ice." Geochim. Cosmochim. Acta. **47**: 1355-1368.
- Bowen, H. J. M. (1966). "Trace elements in biochemistry." Academic Press, Londres: 241.
- Boyden, C. R. (1974). "Trace element content and body size in molluscs." Nature, Lond. **251**: 311-314.
- Boyden, C. R. (1977). "Effect of size upon metal content of shellfish." J. Mar. Biol. Ass. UK **57**: 675-714.
- Brix, H. et J. E. Lyngby (1984). The influence of size upon the concentration of heavy metals in the common mussel (*Mytilus edulis*). Proceedings of Symposium on Heavy metals in Water Organisms. Balatonfured, 2-8 sept 1984, Symp. Biol. Hung. **29**.
- Buat-Menard, P., M. Arnold, D. Baron, H. Bernard et R. Chesselet (1980). "Particulate trace metal chemistry in the open ocean and the Western Mediterranean: a comparative study." Ves. Journées Etud. Pollutions, Cagliari, CIESM: 1005-1039.
- Buestel, D. (1997). Croissance et conditions des moules *Mytilus galloprovincialis* dans quelques sites caractéristiques de Méditerranée., Atelier RINBIO. Ifremer, DEL/DRV.

- Butler, P. A., L. Andren, G. J. Bonde, A. Jernelov et D. J. Reisch (1971). Monitoring organisms. FAO Conference on marine pollution and its effects on living resources and fishing. Rome, FAO fisheries report 99, Suppl. 1: 101-112.
- Cain, D. J. et S. N. Luoma (1986). "Effect of seasonally changing tissue weight on trace metal concentration in the bivalve *Macoma bathica* in San Francisco bay." Mar. Ecol. Prog. Ser **28**: 209-217.
- Campbell, D. E. et C. R. Newell (1998). "MUSMOD, a production model for bottom culture of the blue mussel, *Mytilus edulis* L." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **219**(1-2): 171-203.
- Campbell, P. G. C. (1995). Interactions between trace metals and organisms: critique of the free-ion activity model. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. A. Tessier et D. R. Turner, J. Wiley & Sons, Chichester, UK: 45-97.
- Campbell, P. G. C. et P. M. Stokes (1985). "Acidification and toxicity of metals to aquatic biota." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **42**: 2034.
- Campbell, P. G. C., M. R. Twiss et K. J. Wilkinson (1997). "Accumulation of natural organic matter on the surfaces of living cells-implications for the interaction of toxic solutes with aquatic biota." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **54**: 2543-2554.
- Carballal, M. J., A. Villalba et C. Lopez (1998). "Seasonal variation and effects of age, food availability, size, gonadal development and parasitism on the hemogram of *Mytilus galloprovincialis*." Journal of Invertebrate Pathology **72**(3): 304-312.
- Cardoso, J. F. M. F., J. van der Meer et H. W. van der Veer (2001). Interspecies comparison of energy flow in some North Atlantic bivalve species by means of dynamic energy budget. C. International Council for the Exploitation of the Sea, J 43, Living Resources.
- Carpene, E. et S. G. George (1981). "Absorption of cadmium by gills of *Mytilus edulis*." Molecular Physiology **1**: 23-34.
- Cartier, S., J. Pellerin-Massicotte, M. Fournier, E. Tamigneaux, L. Girault et N. Lemaire (2004). "Use of an index based on the blue mussel (*Mytilus edulis* and *Mytilus trossulus*) digestive gland weight to assess the nutritional quality of mussel farm sites." Aquaculture **241**: 633-654.
- Catsiki, V. A. et A. Arnoux (1987). "Study of the variations of content of Hg, Cu, Zn and Pb in three species of mollusks from the Berre Lagoon (France)." Mar. Environ. Res **21**(3): 175-187.
- Chan, H. M. (1999). "Temporal and spatial fluctuations in trace metal concentrations in transplanted mussels in Hong Kong." Mar. Pollut. Bull. **20**(2): 82-86.
- Cherian, M. G. et R. A. Goyer (1978). "Metallothioneins and their role in the metabolism and toxicity of metals." Life. Sci. **23**: 1-10.
- Chiffolleau, J. F., D. Auger, B. Boutier, E. Rozuel et I. Truquet (2003). Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique. Méthodes d'analyses en milieu marin. Editions Ifremer, Plouzané, France: 44.
- Chiffolleau, J. F., D. Auger et E. Chartier (2002). Dosage de certains métaux dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquide-liquide. Méthodes d'analyses en milieu marin. Editions Ifremer, Plouzané, France: 39.

- Chiffolleau, J. F., D. Auger, E. Chartier, P. Michel, I. Truquet, A. Ficht, J. L. Gonzalez et L. A. Romana (2001). "Spatiotemporal changes in Cadmium contamination in the Seine estuary (France)." Estuaries **24**(6B): 1029-1040.
- Chiffolleau, J. F., H. Augier, E. Chartier et A. Grouhel (2002). Dosage de certains métaux traces (Ag, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, V, Zn) dans les organismes marins par absorption atomique. Méthodes d'analyse en milieu marin. Editions Ifremer, Plouzané, France: 36.
- Chiffolleau, J. F., D. Claisse, D. Cossa, A. Ficht, G. Gonzalez, T. Guyot, P. Michel, P. Miramand, C. Oger et F. Petit (2001). La contamination métallique, Programme scientifique Seine-Aval: 39.
- Chong, K. et W.-X. Wang (2001). "Comparative studies on the biokinetics of Cd, Cr and Zn in the green mussel *Perna viridis* and the Manila clam *Ruditapes philippinarum*." Environ. Pollut **115**(1): 107-121.
- Claisse, D. (1989). "Chemicals concentration of french coast : the result of ten year mussel watch." Mar. Pollut. Bull. **20**: 523-528.
- Claisse, D., B. Boutier et A. Aranda (1990). La contamination de l'étang de Bages-Sigean par le cadmium, Rapport IFREMER DRO-90-07-MR, Centre de Nantes.
- Claisse, D., D. Cossa, J. Bretaudeau-Sanjuan, G. Touchard et B. Bombled (2001). "Methylmercury in molluscs along the French coast." Mar. Pollut. Bull. **42**(4): 329-332.
- Claisse, D., M. Joanny et J. M. Quintin (1992). "The French marine pollution monitoring network (RNO)." Analisis (Masson, Paris) **20**(6): 19-22.
- Coimbra, J. et S. Carraca (1990). "Accumulation of Fe, Zn, Cu and Cd during the different stages of reproductive cycle in *Mytilus edulis*." Comp. Biochem. Physiol **95C**: 265-270.
- Comité-de-Bassin (1995). Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux du Bassin Rhône-Méditerranée-Corse. L. Agence de l'eau RMC Ed.
- Connoly, J. P. (1991). "Application of a food chain model to PCB contamination of the lobster and winter flounder food chains in New Bedford harbor." Environ. Sci. Technol. **25**: 760-770.
- Coombs, T. L. et S. G. George (1978). Mechanisms of immobilisation and detoxification of metals in marine organisms. Physiology and behaviour of marine organisms. D. S. McLusky et A. J. Berry. Oxford, Pergamon Press: 179-187.
- Cossa, D. (1980). Utilisation de la moule bleue comme indicateur du niveau de pollution par les métaux lourds et les hydrocarbures dans l'estuaire et le golfe du St Laurent, Rapport INRS Oceanologie (Université du Quebec). NSI-43600/00: 74.
- Cossa, D. (1987). Les éléments traces dans l'eau de mer: leurs niveaux de concentration et leurs mesures. Nantes (France), Rapport Ifremer DERO 87-04-MR: 11.
- Cossa, D. (1989). "Cadmium in *Mytilus spp.*: Worldwide Survey and Relationship between seawater and Mussel Content." Mar. Environ. Res **26**: 265-284.
- Cossa, D. (1989). "A review of the use of *Mytilus spp* as quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters." Oceanologica acta **12**(4).
- Cossa, D., A. Abarnou, B. Andral, S. Bougrier, D. Buestel, D. Claisse, P. J. Hatt et J. Y. Stanisiere (1998). De l'usage de la méthode des transplants de moule pour le suivi de la contamination chimique

le long des cotes méditerranéennes françaises. Compte rendu et recommandations de l'atelier RINBIO, Rapport DEL/PC, RA708, Ifremer: 76.

Cossa, D., B. Averty, J. Bretaudeau-Sanjuan et A. S. Sénard (2003). Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. Dosage du mercure total, gazeux, réactif, mono et diméthylmercure. Méthodes d'analyses en milieu marin. Editions Ifremer, Plouzané, France: 27.

Cossa, D., E. Bourget et J. Piuze (1979). "Sexual maturation as a source of variation in the relationship between cadmium concentration and body weight of *Mytilus edulis*." Mar. Pollut. Bull. **10**: 174-176.

Cossa, D., E. Bourget, D. Pouliot, J. Piuze et J. P. Chanut (1980). "Geographical and seasonal variations in the relationship between trace metal content and body weight in *Mytilus edulis*." Mar. Biol **58**: 7-14.

Cossa, D., M. Coquery, K. Naklé et D. Claisse (2002). Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et sédiments marins. Méthodes d'analyses en milieu marin. Editions Ifremer, Plouzané, France: 26.

Cossa, D., F. Elbaz-Poulichet, M. Gnassia-Barelli et M. Romeo (1993). Le plomb en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie, Editions Ifremer, Plouzané, France. **3**: 75.

Cossa, D. et A. Ficht (1999). La dynamique du mercure, Programme scientifique Seine-Aval, Editions Ifremer, Plouzané, France: 26.

Cossa, D. et P. Lassus (1989). Le cadmium en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie, Editions Ifremer, Plouzané, France. **16**: 111.

Cossa, D. et J.-G. Rondeau (1985). "Seasonal, geographical and size-induced variability in mercury content of *Mytilus edulis* in an estuarine environment: a re-assessment of mercury pollution level in the estuary and gulf of St Laurent." Mar. Biol **88**: 43-49.

Cossa, D. et J. Sanjuan (2002). Bioaccumulation du Hg chez *Mytilus galloprovincialis*. Analyse de la covariance entre le facteur de concentration et l'indice de condition selon les caractéristiques physico-chimiques et trophiques des milieux, Ifremer, DEL/PC, Nantes.

Cossa, D., Y. Thibaud, M. Romeo et M. Gnassia-Barelli (1990). Le mercure en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie. Rapports scientifiques et techniques, Editions Ifremer, Plouzané, France. **19**: 130.

Couillard, Y., P. G. C. Campbell, M. Pellizzato et J. C. Auclair (1995). "Field transplantation of a freshwater bivalve, *Pyganodon grandis*, across a metal contamination gradient. II. Metallothionein response to metal exposure, evidence for cytotoxicity, and links to effects at higher levels of biological organization." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **52**: 703-715.

Couillard, Y., P. G. C. Campbell et A. Tessier (1993). "Response of metallothionein concentrations in a freshwater bivalve (*Anodonta grandis*) along an environmental cadmium gradient." Limnol. Oceanogr. **38**: 299-313.

Couillard, Y., P. G. C. Campbell, A. Tessier, J. Pellerin-Massicotte et J. C. Auclair (1995). "Field transplantation of a freshwater bivalve, *Pyganodon grandis*, across a metal contamination gradient. I. Temporal changes of metallothionein and metal (Cd, Cu, Zn) concentrations in soft tissues." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **52**: 690-702.

- Crescenti, N., S. Martella et G. Martino (1983). "Relationship between body size and biological concentration of heavy metals Cd and Pb in a population of *Mytilus galloprovincialis* L. from the lake of Faro (Messina)." Mem. Biol. Mar. Oceanogr. **13**(3): 229-236.
- Cunningham, P. A. (1979). "The use of bivalve molluscs in heavy metal pollution research." Mar. Pollut Functionnal Responses.
- Dameron, C. et P. D. Howe (1998). Copper Environmental Health criteria n°200. Geneva, World Health Organization.
- Daracott, A. et H. Watling (1975). "The use of molluscs to monitor cadmium levels in estuaries and coastal marine environments." Trans. R. Soc. S. Afr. **41**: 325-338.
- Davison, W. et H. Zhang (1994). "In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gel." Nature, Lon **367**: 546-548.
- Decho, A. et S. N. Luoma (1991). "Time courses in the relation of food material in the bivalves *Potamocorbula amurensis* and *Macoma balthica*: significances to the absorption of carbon and chromium." Mar. Ecol. Prog. Ser **78**: 303-314.
- Decho, A. et S. N. Luoma (1994). "Humic and Fulvic acids: sink or source in the availability of metals in the marine bivalve *Macoma bathilca* and *Potamocorbula amurensis* ?" Mar. Ecol. Prog. Ser **108**: 133-145.
- Decho, A. W. et S. N. Luoma (1996). "Flexible digestive strategies and trace metal assimilation in marine bivalves." Limnol. Oceanogr. **41**: 568-572.
- Denis, L., E. Alliot et D. Grzeby (1999). "Clearance rate responses of Mediterranean mussels, *Mytilus galloprovincialis*, to variations in the flow, water temperature, food quality and quantity." Aquat. Liv. Resour. **12**: 279-288.
- Depledge, M. H. et P. S. Rainbow (1990). "Models of regulation and accumulation of trace metals in marine invertebrates." Comp. Biochem. Physiol **97C**: 1-7.
- Dowd, M. (1997). "On predicting the growth of cultured bivalves." Ecol. Model. **104**(2-3): 113-131.
- Draper, N. R. et H. Smith (1998). Applied regression analysis. New York, J.Wiley & Sons.
- Dunn, J., J. Zhang et W. Davison (2003). "Evaluation of the diffusive gradient in thin film technique for monitoring trace metals in estuarine waters." Env. Sci. Technol. **37**: 2794-2800.
- Eisler, R. (1981). Trace metal concentration in marine organisms. Oxford, Pergamon Press.
- Ernst, W. (1980). "Effects of pesticides and related organic compounds in the sea." Helgoländers Meeresunters **3**: 301-312.
- Errecalde, O., M. Seidl et P. G. C. Campbell (1998). "Influence of low molecular weight metabolite (citrate) on th toxicity of cadmium and zinc to the unicellular green alga *Selenastrum capricornutum*: an exception to the Free-Ion Model." Wat. Res. **32**: 419-429.
- Esser, H. O. (1986). "A review of the correlation between physicochemical properties and bioaccumulation." Pesticide Science **17**: 265-276.

- Fabris, J. G., B. J. Richardson, J. E. O'Sullivan et F. C. Brown (1994). "Estimation of cadmium, lead and mercury concentration in estuarine waters using the mussel *Mytilus edulis planutalus* L." Environ. Toxicol. Wat. Qual. **9**: 183-192.
- Fisher, H. (1983). "Shell weight as an independent variable in relation to cadmium content of molluscs." Mar. Ecol. Prog. Ser **12**: 59-75.
- Fisher, H. (1984). Cadmium body burden-shell weight of mussels: a precise index for environmental monitoring. International Council for the Exploration of the Sea, C.M. 1984/E41, Marine Environmental Quality Comittee: 1-19.
- Fisher, H. (1988). "*Mytilus edulis* as a quantitative indicator of dissolved cadmium. Final study and synthesis." Mar. Ecol. Prog. Ser **48**: 163-174.
- Fisher, N. S. et J. R. Reinfelder (1995). The trophic transfer of metals in marine systems. In "Metal speciation and bioavailability in aquatic systems". A. Tessier et D. R. Turner. Wiley: 363-396.
- Fisher, N. S., J. L. Teyssié, S. W. Fowler et W.-X. Wang (1996). "The accumulation and retention of metals in mussels from food and water: a comparison under field and laboratory conditions." Environ. Sci. Technol. **30**: 3232-3242.
- Fisher, S. W., D. C. Gossiaux, K. A. Bruner et P. F. Landrum (1992). Preliminary investigations of the toxicokinetics of hydrophobic contaminants in the zebra mussel, *Dressena polymorphia* Pallas. Zebra mussels: Biology, impacts and control. T. F. Nalepa et D. W. Schloesser. Chelsea, MI, Lewis Publishers: 466-490.
- Fitzgerald, W. F. et T. W. Clarkson (1991). "Mercury and monomethylmercury: Present and future concerns." Environ. Health Perspectives **96**: 159-166.
- Fitzgerald, W. F. et C. J. Watras (1989). "Mercury in surfacial waters of rural Wisconsin lakes." Sci. Total. Environ. **87/88**: 223-232.
- Fowler, S. W. (1982). Biological transfer and transport processes. Pollutant transfer and transport in the sea. G. Kullenberg, CRC press. Boca Raton: 2-65.
- Fung, C. N., J. C. W. Lam, G. J. Zheng, D. W. Connell, I. Monirith, S. Tanabe, B. J. Richardson et P. K. S. Lam (2004). "Mussel-based monitoring of trace metal and organic contaminants along the east coast of China using *Perna viridis* and *Mytilus edulis*." Environ. Pollut **127**(2): 203-216.
- Gagnon, C. et N. S. Fisher (1997). "The bioavailability of sediment bound Cd, Co and Ag to the mussel *Mytilus edulis*." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **54**: 147-156.
- Gangnery, A. (2003). Etude et modélisation de la dynamique des populations de bivalves en élevage (*C. gigas* et *M. galloprovincialis*) dans le bassin de Thau (Med. France) et des ascidies solitaires associées. Thèse Doct., Univ. Montpellier 2: 175 p.
- Gangnery, A., C. Bacher et D. Buestel (2004). "Application of a population dynamic model to the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, reared in the Thau Lagoon (France)." Aquaculture **229**(1-4): 289-313.
- Gardner, J. P. A. (2002). "Effects of seston variability on the clearance rate and absorption efficiency of the mussels *Aulacomya maoriana*, *Mytilus galloprovincialis* and *Perna canaliculus* from New Zealand." J. Exp mar. Biol. Ecol **268**: 83-101.

- George, S. G. (1980). "Correlation of metal accumulation in mussels with the mechanisms of uptake, metabolism and detoxification: a review." Thalassia Jugoslavica **16 (2-4)**: 347-365.
- George, S. G., E. Carpenne et T. L. Coombs (1978). The effect of salinity on the uptake of cadmium by the common mussel, *Mytilus edulis* (L.). Physiology and behaviour of marine organisms. D. S. McLusky et A. J. Bary. Oxford, Pergamon Press: 189-193.
- George, S. G. et T. L. Coombs (1977). "The effects of chelating agents on the uptake and accumulation of cadmium by *Mytilus edulis*." Mar. Biol **39**: 261-268.
- GESAMP (1997). IMO/FAO/Unesco/WMO/WHO/IAEA/UN/Unep. Joint Group of Experts on Scientific Aspects of Marine Pollution. Report of the Thirty-third session, Working group on the evaluation of the hazards of harmful substances carried by ships, EHS/Feb 97, International Maritime Organization, London.
- Gilles, R. et A. Pequeux (1983). Interactions of chemical and osmotic regulation with the environment. The biology of Crustacea, Environmental adaptations. D. E. Bliss, F. J. Vernberg et W. B. Vernberg. New York, Academic Press. **8**: 109-177.
- Gimpel, J., H. Zhang et W. Davison (2003). "In-situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis and filtration." Env. Sci. Technol. **37**: 138-146.
- Gobas, F. A. P. C. (1993). "A model for predicting the bioaccumulation for hydrophobic organic chemicals in aquatic food webs: application to lake Ontario." Ecol. Model. **69**: 1-17.
- Goldberg, E. D. (1975). "The Mussel Watch." Mar. Pollut. Bull. **6**: 111-113.
- Goldberg, E. D., V. T. Bowen, J. W. Farrington, G. Harvey, J. H. Martin, P. L. Parker, R. W. Risebrough, W. Robertson, E. Schneider et E. Gamble (1978). "The Mussel Watch." Envir. Conserv. **5**: 101-125.
- Gonzalez, J. L., J. F. Chiffoleau, P. Miramand et B. Thouvenin (1999). Le cadmium: comportement d'un contaminant métallique en estuaire, Programme scientifique Seine Aval, Editions Ifremer, Plouzané, France: 31.
- Grant, J. (1996). "The relationship of bioenergetics and the environment to the field growth of culture bivalves." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **200**(1-2): 239-256.
- Grant, J. et C. Bacher (1998). "Comparative models of mussel bioenergetics and their validation at field culture sites." Journal of Experimental Marine Biology and Ecology **219**: 21-44.
- Grant, J., M. Dowd, C. E. Thompson et A. Hatcher (1993). Perspectives on field studies and related biological models of bivalve growth and carrying capacity. Bivalve filter feeders in estuarine and coastal processes. (NATO ASI series, vol G33). R. F. Dame. Springer, Berlin Heidelberg New York: 371-420.
- Griscom, S. B., N. S. Fisher et S. N. Luoma (2000). "Geochemical influences on assimilation of sediment bound metals in clams and mussels." Environ. Sci. Technol. **34**: 91-99.
- Griscom, S. B., N. S. Fisher et S. N. Luoma (2002). "Kinetic modeling of Ag, Cd and Co bioaccumulation in the clam *Macoma balthica*: quantifying dietary and dissolved sources." Mar. Ecol. Prog. Ser **240**: 127-141.

- Gunther, A. J., J. A. Davis, H. D.D, J. Gold, D. Bell, J. R. Crick, G. M. Scelfo, J. Sericano et M. D. Stephenson (1999). "Long-term bioaccumulation monitoring with transplanted bivalves in the San Francisco estuary." Mar. Pollut. Bull. **38**(3): 170-181.
- Gurney, W. S. C. et R. M. Nisbet (1998). Ecological dynamics, Oxford University Press.
- Hamon, P.-Y. (1983). Croissance de la moule *Mytilus galloprovincialis* dans l'étang de Thau. Estimation des stocks de mollusques en élevage. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques du Languedoc: 331.
- Hariati, T. (1986). "Some notes on condition index analysis of two populations of "Bob Creek Mussel" (*Mytilus edulis*) grown at Olympia (Washington State) and the other at Winchester (Oregon State), USA." J. Mar. Fish. Res **36**: 85-93.
- Hawkins, A. J. S. et B. L. Bayne (1992). Physiological interrelations and the regulation of production. The mussel *Mytilus*: ecology, physiology, genetics and culture. E. Gosling, Elsevier, Amsterdam: 171-222.
- Haynes, D., P. Mosse et G. Levay (1995). "The use of transplanted cultured mussels (*Mytilus edulis*) to monitor pollutants along the ninety mile beach, Victoria, Australia I. Extractable Organohalogenes (EOX)." Mar. Pollut. Bull. **30**(7): 463-469.
- Haynes, D. et D. Toohey (1998). "The use of transplanted cultured mussels (*Mytilus edulis*) to monitor pollutants along the Ninety Mile Beach, Victoria, Australia III. Heavy metals." Marine Pollution Bulletin **36**(5): 396-399.
- Honkoop, P. J. C., B. L. Bayne, A. J. Underwood et S. Svensson (2003). "Appropriate experimental design for transplanting mussels (*Mytilus* species) in analyses of environmental stress : an example in Sydney harbour (Australia)." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **297**: 253-268.
- Iglesias, J. I. P., A. Pérez Camacho, E. Navarro, U. Labarta, R. Beiras, A. J. S. Hawkins et J. Widdows (1996). "Microgeographic variability in feeding, absorption and condition of mussels (*Mytilus galloprovincialis*): A transplant experiment." Journal of Shellfish Research **15**(3): 673-680.
- Incze, L. S., R. A. Lutz et L. Walting (1980). "Relationship between effect of environmental temperature and seston on growth and mortality of *Mytilus edulis* in a temperate northern estuary." Mar. Biol **58**: 147-156.
- Jansen, H. H. et N. Scholtz (1979). "Uptake and cellular distribution of Cd in *Mytilus edulis*." Mar. Biol **55**: 133-141.
- Jansen, S., R. Blust et H. P. VanLeeuwen (2002). "Metal speciation dynamics and bioavailability: Zn(II) and Cd(II) uptake by mussel (*Mytilus edulis*) and carp (*Cyprinus carpio*). A flux-based model for experimental metal uptake data demonstrates the role of labile complexes." Environ. Sci. Technol. **36**(10): 2164-2170.
- Joanny, M., C. Belin, D. Claisse, A. Grouhel et L. Moissec (1994). "Assesment of the French littoral zone through biological monitoring." Equinoxe **47-48**: 10-19.
- Jorgensen, S. E. (1988). Fundamentals of ecological modelling, Elsevier Publishers.
- Kagi, J. H. R. et H. R. Hapke (1984). Biochemical interactions of mercury, cadmium and lead. In "Changing metal cycles and human health". J. O. Nriagu. Berlin, Springer Verlag: 237-250.

- Kaimoussi, A., A. Chafik, M. Cheggour, A. Mouzdahir et S. Bakkas (2000). "Seasonal variations of metal concentrations (Cd, Cu, Zn, Fe and Mn) in mussel *Mytilus galloprovincialis* from El jadida coastline (Morocco)." Mar. Life **10**(1-2): 77-85.
- Kaimoussi, A., A. Chafik, A. Mouzdahir et S. Bakkas (2001). "The impact of industrial pollution on the Jorf Lasfar coastal zone (Morocco, Atlantic Ocean) : the mussel as an indicator of metal concentration." Earth Planet. Sci. **333**: 337-341.
- Kalpaxis, D. L., C. Theos, M. A. Xaplanteri, G. P. Dinos, A. V. Catsiki et M. Leotsinidis (2004). "Biomonitoring of Gulf of Patras, N. Peloponnesus, Greece. Application of a biomarker suite including evaluation of translation efficiency in *Mytilus galloprovincialis* cells." Environmental Research **94**: 211-220.
- Karayücel, S. et I. Karayücel (2000). "The effect of environmental factors, depth and position on the growth and mortality of raft-cultured blue mussels (*Mytilus edulis* L.)." Aquaculture Research **31**: 893-899.
- Kljakovic Gaspic, Z., I. Ujevic et A. Baric (2002). "The mediterranean blue mussel as an environmental indicator of metal pollution in the coastal area of eastern adriatic." Fresenius Environmental Bulletin **11**(9b): 620-625.
- Kock de, W. C. (1983). "Accumulation of cadmium and PCBs by *Mytilus edulis* transplanted from pristine water into polluted gradient." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **40** (sup 2): 282-294.
- Kock de, W. C. (1986). "Monitoring bio-available marine contaminants with mussels (*Mytilus edulis*) in the Netherlands." Environ. Monitoring and Assessment **7**: 209-220.
- Kock de, W. C. et H. Van Het Groenewoud (1985). Modelling bioaccumulation and elimination dynamics of some xenobiotic pollutants (Cd, Hg, PCB, HCB) based on "in situ" observations with *Mytilus edulis*. TNO report. The Hague: 68-79.
- Kohler, K. et H. U. Riisgard (1982). "Formation of metallothioneins in relation to accumulation of cadmium in the common mussel *Mytilus edulis*." Mar. Biol **66**: 53-58.
- Kooijman, S. A. L. M. (1986a). Population dynamics on the basis of budgets. The dynamics of physiologically structured populations. J. A. J. Metz et O. Dickmann, Springer Lecture Notes in Biomathematics. Springer Verlag, Berlin: 266-297.
- Kooijman, S. A. L. M. (1986b). "Energy budgets can explain body size relations." J. Theor. Biol **121**: 269-282.
- Kooijman, S. A. L. M. (1988). The von Bertalanffy growth rate as a function of physiological parameters: a comparative analysis. Mathematical Ecology. T. G. Hallam, L. J. Gross et S. A. Levin. World Scientific, Singapore.
- Kooijman, S. A. L. M. (1991a). "Effects of feeding conditions on toxicity for the purpose of extrapolation." Comp. Biochem. Physiol **100c**: 305-310.
- Kooijman, S. A. L. M. (1993). Dynamic energy budgets in biological systems, theory and applications in ecotoxicology. Cambridge.
- Kooijman, S. A. L. M. (2000). Dynamic energy and mass budgets in biological systems, Cambridge University Press, Cambridge.

- Kooijman, S. A. L. M. (2001). "Quantitative aspects of metabolic organization: a discussion of concepts." Phil. Trans. R. Soc. Lond. **356**: 331-349.
- Kooijman, S. A. L. M. et J. J. M. Bedaux (1996). "The analysis of aquatic toxicity data." Chemosphere **57**(8): 745-753.
- Kooijman, S. A. L. M., A. O. Hanstveit et N. Van der Hoeven (1987). "Research on the physiological basis of population dynamics in relation to ecotoxicology." Water. Sci. Technol. **19**: 21-37.
- Kooijman, S. A. L. M. et T. Jager (2004). "The relationship between elimination rates and partition coefficients of chemical compounds." Environ. Sci. Technol. **In press**.
- Kooijman, S. A. L. M. et J. A. J. Metz (1983). "On the dynamics of chemically stressed populations. The deduction of population consequences from effects on individuals." Ecotox. Environ. Saf. **8**: 254-274.
- Kooijman, S. A. L. M. et R. J. F. van Haren (1990). "Animal energy budgets affect the kinetics of xenobiotics." Chemosphère **21**: 681-693.
- Kuiper, J. (1984). Marine ecotoxicological tests: multispecies and model ecosystem experiments. Environ. State Univ. Ghent, Belgique. 527-587.
- La Touche, Y. D. et M. C. Mix (1982). "The effects of depuration, size and sex on trace metal levels in bay mussels." Mar. Pollut. Bull. **13**: 27-29.
- Lake, J. L., N. I. Rubinstein et S. Pavignano (1987). Prediction bioaccumulation: Development of a partitioning model for use as a screening tool in regulating ocean disposal of wastes. Fate and effects of sediment bound chemicals in aquatic systems. K. L. Dickson, A. W. Maki et W. A. Brungs. Elmsford, N.Y, Pergamon Press: 151-166.
- Lalli, C. M. et T. R. Parsons (1993). Biological Oceanography: An introduction, Pergamon Press, Oxford.
- Landrum, P. F. (1988). "Toxicokinetics of organic xenobiotics in the amphipod, *Pontoporeia hoyi*. Role of physiological and environmental variables." Aquat. Toxicol. **12**: 245-271.
- Landrum, P. F., H. Lee et M. J. Lydy (1992). "Toxicokinetics in aquatic systems: model comparisons and use in hazard assesment." Environ. Toxicol. Chem **11**: 1709-1725.
- Landrum, P. F. et C. R. Stubblefield (1991). "Role of respiration in the accumulation of organic xenobiotis by the amphipod *Diporeia sp.*" Environ. Toxicol. Chem **10**: 1019-1028.
- Lane, T. W. et F. M. M. Morel (2000). "A biological function for cadmium in marine diatoms." Proceedings of the National Academy of Sciences **97**(9): 4627-4631.
- Langston, W. J. (1986). "Metals in sediments and benthic organisms in the Mersey estuary." Estuarine, Coastal and Shelf Science **23**: 239-261.
- Langston, W. J. et S. K. Spence (1995). "Biological factors involved in metal concentrations observed in aquatic organisms." Environ. Sci. Technol. **26**: 407-467.
- Lawson, N. M. et R. P. Mason (1998). "Accumulation of mercury in estuarine food-chains." Biochemistry **40**: 235-247.

- Lee, B. G. et S. N. Luoma (1998). "Influences of microalgal biomass on absorption efficiency of Cd, Cr and Zn by two bivalves from San Francisco Bay." Limnol. Oceanogr. **43**: 1455-1466.
- Lee, K. M., H. Kruse et O. Wassermann (1996). "Seasonal fluctuation of organochlorines in *Mytilus edulis* L. from the South West Baltic Sea." Chemosphere **32**(10): 1883-1895.
- Lika, K. et R. M. Nisbet (2000). "A dynamic energy budget model based on partitioning of net production." J.Math.Biol **41**: 361-386.
- Lindqvist, O. (1991). "Mercury in the Swedish environment. recent research on causes, consequences and corrective methods." Water Air Soil Pollut **55**: 261.
- Lindqvist, O. et H. Rhode (1985). "Atmospheric mercury - a review." Tellus **37B**: 136-159.
- Lobel, P. B. et D. A. Wright (1982). "Relationship between body zinc concentration and allometric growth measurements in the mussel *Mytilus edulis*." Mar. Biol **66**: 145-150.
- Loizeau, V. et P. Cugier (2002). A model of PCB bioaccumulation in the blue mussel (*Mytilus edulis*) from the bay of Seine (Eastern English Channel). SETAC Europe 12th annual meeting, 12-16 May 2002, Vienna, Austria.
- Loizeau, V. et A. Ménesguen (1993). "A steady state model of PCB accumulation in dab food web." Oceanologica acta **16**: 633-639.
- Luoma, S. N. (1983). "Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review." Sci. Total. Environ. **28**: 1-22.
- Luoma, S. N., C. Johns, N. S. Fisher, N. A. Steinberg, R. S. Oremland et J. R. Reinfelder (1992). "Determination of selenium bioavailability to benthic bilvave from particulate and solute pathways." Environ. Sci. Technol. **26**: 485-491.
- Majori, L., G. Nedoclan, G. B. Modonutti et F. Daris (1978). "Study of seasonal variations of some trace elements in the tissue of *Mytilus galloprovincialis* taken in the gulf of trieste." Revue. Int. Oceanogr. méd. **49**: 37-40.
- Mantel, L. H. et L. L. Farmer (1983). Osmotic and ionic regulation. The biology of crustacea, internal anatomy and physiology regulation. D. E. Bliss et L. H. Mantel. New York, Academic Press. **5**: 53-161.
- Marchand, M. et R. Kantin (1997). "Les métaux traces en milieu aquatique." Océanis **23**(4): 595-629.
- Marchand, M., C. Tissier, C. Tixier et J. Tronszynski (2004). Les contaminants chimiques dans la Directive Cadre sur l'Eau, Ifremer Nantes, R.INT.DIR/DEL-PC/2004.11.
- Margus, D. (1985). "Comparative methods for calculation of index of condition in mussels (*Mytilus galloprovincialis*, Lmk.)." Acta. Biologica Jugosl. **17**(1): 59-67.
- Martel, P., T. Kovacs, R. Voss et S. Megraw (2003). "Evaluation of caged freshwater mussels as an alternative method for environmental effects monitoring (EEM) studies." Environ. Pollut **124**(3): 471-483.
- Martoja, M. et R. Martoja (1982). "La bioaccumulation des métaux, processus physiologique normal et conséquences de la pollution." Le courrier du CNRS **54**: 32-37.

- Martoja, R. et M. Martoja (1978). "L'antagonisme sélénium-mercure." Actual. Biochim. Mar **1**: 149-184.
- Mason, R. P., W. F. Fitzgerald et F. M. M. Morel (1994). "The biogeochemical cycling of elemental mercury: Anthropogenic influences." Geochim. Cosmochim. Acta. **58**: 3191-3198.
- Mason, R. P., J. R. Reinfelder et F. M. M. Morel (1995). "Bioaccumulation of mercury and methylmercury." Water Air Soil Pollut **80**: 915-921.
- Mason, R. P., J. R. Reinfelder et F. M. M. Morel (1996). "Uptake, toxicity and trophic transfer of mercury in a coastal diatom." Environ. Sci. Technol. **30**: 1835-1845.
- Maury, R. et P. Engrand (1986). Recherches en ecotoxicologie expérimentale sur la bioaccumulation et les transferts de mercure dans un système "sédiment-eau-macrophytes". Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1: 320.
- Metz, J. A. J. et O. Dikmann (1986). The dynamis of physiologically structured populations, Springer-Verlag, Berlin, West Germany.
- Mikac, N., M. Branica, W.-X. Wang et R. M. Harrison (1996). "Organolead compounds in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from the Eastern Adriatic Coast." Environ. Sci. Technol. **30**: 499-508.
- Mikac, N., Z. Kwokal, D. Martincic et M. Branica (1996). "Uptake of mercury species by transplanted mussels *Mytilus galloprovincialis* under estuarine conditions (Krka river estuary)." Science of the Total Environment **184**: 173-182.
- Miquel, M. (2001). Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques (Dir.). Rapport Sénat n°261: 360.
- Moore, M. N. (1981). Elemental accumulation in organisms and food chains. Analysis of Marine Ecosystems. A. R. Longhurst, Academic Press London: 535-569.
- Morono, A., F. Arévalo, M. L. Fernandez, J. Maneiro, Y. Pazos, C. Salgado et J. Blanco (2003). "Accumulation and transformation of DSP toxins in mussels *Mytilus galloprovincialis* during a toxic episode caused by *Dinophysis acuminata*." Aquat. Toxicol. **62**(4): 269-280.
- Morono, A., J. Franco, M. Miranda, M. I. Reyero et J. Blanco (2001). "The effect of mussel size, temperature, seston volume, food quality and volume specific toxin concentration on the uptake rate of PSP toxins by mussels (*Mytilus galloprovincialis*)." Journal of Experimental Marine Biology and Ecology **257**: 117-132.
- Mourgaud, Y., E. Martinez, A. Geffard, B. Andral, J. Y. Stanisiere et J. C. Amiard (2002). "Metallothionein concentration in the mussel *Mytilus galloprovincialis* as a biomarker of response to metal contamination : validation in the field." Biomarkers **7**(6): 479-490.
- Murozumi, M., T. J. Chow et C. C. Patterson (1969). "Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Groeland and Arctic snow strata." Geochim. Cosmochim. Acta. **33**: 1247-1294.
- NAS/NRC (1989). Recommended dietary allowances, National Academy of Science/National Research Council, Washington.
- Navarro, E., J. I. P. Iglesias, A. Pérez Camacho et U. Labarta (1996). "The effect of diets of phytoplankton and suspended bottom material on feeding and absorption of rafts mussels (*Mytilus galloprovincialis*, Lmk.)." J. Exp mar. Biol. Ecol **198**: 175-189.

Navarro, J. M., U. Labarta, M. J. Fernandez-Reiriz et A. Velasco (2003). "Feeding behavior and differential absorption of biochemical components by the infaunal bivalve *Mulinia edulis* and the epibenthic *Mytilus chilensis* in response to changes in food regimes." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **287**: 13-35.

Neff, J. M. (2002). Bioaccumulation in Marine Organisms: Effect of contaminants from oil well produced water, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Nelder, J. A. et R. Mead (1965). "A simplex method for function minimization." Computer Journal **7**: 308-313.

Newell, C. R. (1999). "The effects of current speed and particle concentration on mussel (*Mytilus edulis*) filtration rate: A recirculating flume study." Journal of Shellfish Research **18**(1).

Newell, C. R. (2001). "The effects of velocity and seston concentration on the exhalant siphon area, valve gape and filtration rate of the mussel *Mytilus edulis*." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **262**(1): 91-111.

Nielsen, M. V. (1988). "Effect of temperature on the shell length growth of juvenile *Mytilus edulis*." J. Exp mar. Biol. Ecol **123**: 227-234.

Nisbet, R. M., E. B. Muller, K. Lika et S. A. L. M. Kooijman (2000). "From molecules to ecosystems through dynamic energy budget models." Journal of Animal Ecology **69**: 913-926.

Nisbet, R. M., A. H. Ross et A. J. Brooks (1996). "Empirically-based dynamic energy budget models: theory and an application to ecotoxicology." Nonlinear World **3**: 85-106.

Norstrom, R. J., A. E. McKinnon et A. S. W. de Freitas (1976). "A bioenergetic based model for pollutant accumulation by fish. Simulation of PCB and methyl mercury residue level in Ottaxa river yellow perch (*Perca falvescens*)." J. Fish. Res. Bd. Can **28**: 815-819.

Odzac, N., D. Kistler, H. B. Xue et L. Sigg (2002). "In situ trace metal speciation in a eutrophic lake using the technique of diffusive gradients in thin films (DGT)." Aquat. Sci. **64**: 292-299.

Odzac, N., T. Zvonaric, Z. Kljakovic Gaspic, M. Horvat et A. Baric (2000). "Biomonitoring of mercury in the Kastela Bay using transplanted mussels." The Science of the Total Environment **261**: 61-68.

Odzac, N., T. Zvonaric, G. Z.K et A. Baric (2001). "Biomonitoring of copper, cadmium, lead zinc and chromium in the Kastela Bay using transplanted mussels." Fresenius Environmental Bulletin **10**(1): 37-41.

Okumus, I. et H. P. Stirling (1998). "Seasonal variations in the meat weight, condition index and biochemical composition of mussels (*Mytilus edulis* L.) in suspended culture in two Scottish area lochs." Aquaculture **159**(3-4): 249-261.

OMS-IPCS (1998). Environmental Health Criteria n°200: copper, World Health Organisation, International Programme on chemical safety. <http://www.inchem.org/fullist.htm>.

Orban, E., G. Di Lena, T. Navigato, I. Casini, A. Marzetti et R. Caproni (2002). "Seasonal changes in meat content, condition index and chemical composition of mussels (*Mytilus galloprovincialis*) cultured in two different Italian sites." Food Chemistry **77**: 57-65.

Orren, M. J., G. A. Eagle, H. F.-K. O. Hennig et A. Green (1980). "Variation in trace metal content of the mussel *Chloromytilus meridionalis* (Kr.) with season and sex." Mar. Pollut. Bull. **11**: 253-257.

OSPAR, C. (2000). Quality status report 2000: Region IV Bay of Biscay and Iberian Coast, OSPAR Commission, London.

Paez-Osuna, F., M. G. Frias-Espericueta et J. I. Osuna-Lopez (1995). "Trace metal concentrations in relation to season and gonadal maturation in the oyster *Crassostrea iridescens*." Mar. Environ. Res **40**: 19-31.

Pan, J. F. et W.-X. Wang (2004). "Influences of dissolved and colloidal organic carbon on the uptake of Ag, Cd and Cr by the marine mussel *Perna viridis*." Environ. Pollut **129**(3): 467-477.

Parent, L., M. R. Twiss et P. G. C. Campbell (1996). "Influences of natural dissolved organic matter on the interaction of aluminium with the microalga *Chlorella*: A test of the free-ion model of trace metal toxicity." Environ. Sci. Technol. **30**: 1713-1720.

Pérez Camacho, A. P., U. Labarta et E. Navarro (2000). Energy balance of mussels *Mytilus galloprovincialis* : The effect of length and age. Mar. Ecol. Prog. Ser. **199**: 149-158.

Péry, A. R. R., J. J. M. Bedaux, C. Zonneveld et S. A. L. M. Kooijman (2001). "Analysis of bioassays with time-varying concentrations." Wat. Res. **35**(16): 3825-3832.

Péry, A. R. R., P. Flammarion, B. Vollat, J. J. M. Bedaux, S. A. L. M. Kooijman et J. Garric (2002). "Using a biology based model (Debtox) to analyse bioassays in ecotoxicology: opportunities and recommendations." Environ. Toxicol. Chem **21**(2): 459-465.

Pessatti, M. L., J. R. C. Resgalla, R. W. Reis Fo, J. Kuehn, L. C. Salomao et J. D. Fontana (2002). "Variability of filtration and food assimilation rates, respiratory activity and multixenobiotic resistance (MXR) mechanism in the mussel *Perna perna* under lead influence." Braz. J. Biol **62**(4A): 651-656.

Phelps, D. K. (1983). Application of mussel watch concept; transplant experiments, hot spot and ocean disposal studies. U.S. environmental Protection Agency. Environmental Research Laboratory. South Ferry Road Narragansett, Rhode Island 02882 USA.

Philips, D. J. H. (1977). "The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in marine and estuarine environments - a review." Environ. Pollut **13**: 281-317.

Philips, D. J. H. et D. A. Segar (1986). "Use of indicators in monitoring conservative contaminants." Mar. Pollut. Bull. **17**: 10-17.

Phillips, D. J. H. (1976). "The Common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper I. Effects of environmental variables on uptake of metal." Mar. Biol **38**: 59-69.

Phillips, D. J. H. (1976). "The Common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper II. Relationship of Metals in the mussel to those discharged by industry." Mar. Biol **38**: 71-80.

Phillips, D. J. H. (1980). Quantitative aquatic biological indicators: their use to monitor trace metal and organochlorine pollution, Applied Science Publishers, London.

Phillips, D. J. H. et P. S. Rainbow (1994). Biomonitoring of trace aquatic contaminants, Aldenn Press Ltd, Oxford.

Pieters, H., J. H. Kluytmans, W. Zurburg et D. I. Zandee (1979). The influence of seasonal changes on energy metabolism in *Mytilus edulis* (L.) I. Growth rate and biochemical composition in relation to

- environmental parameters and spawning. Cyclic phenomena in marine plants and animals. E. Naylor et R. G. Hartnoll, Pergamon Press, Oxford: 285-292.
- Poulsen, E., H. U. Riisgard et F. Mohlenberg (1982). "Accumulation of cadmium and bioenergetics in the mussel *Mytilus edulis*." Mar. Biol **68**: 25-29.
- Price, N. M. et F. M. M. Morel (1990). "Cadmium and cobalt substitution for zinc in a marine diatom." Nature **344**(6267): 658-660.
- Quémerais, B. et D. Cossa (1997). Procedures for sampling and analysis of mercury in natural waters. E. C. Environnement Canada-Quebec Region, St. Lawrence Centre, Scientific and technical Report ST-31E: 34.
- Quémerais, B. et D. Cossa (1999). Dosage du mercure dissous et particulaire au niveau picomolaire dans les eaux de mer, Rapport interne DEL/PC RA 106, Ifremer: 32.
- Quémerais, B., D. Cossa, B. Rondeau, T. T. Pham et B. Fortin (1998). "Mercury distribution in relation to iron and manganese in the waters of the St. Lawrence River." Sci. Total. Environ. **213**: 193-201.
- Rainbow, P. S. (1990). Heavy metal levels in marine environment. Heavy metals in the marine environments. R. W. Furness, P. S. Rainbow et C. Press, CRC Press, Boca Raton: 68-79.
- Rainbow, P. S. (1995). "Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment." Mar. Pollut. Bull. **31**: 183-192.
- Rainbow, P. S., W. Fialkowski, A. Sokolowski, B. D. Smith et M. Wolowicz (2004). "Geographical and seasonal variation of trace metal bioavailabilities in the Gulf of Gdansk, Baltic Sea using mussels (*Mytilus trossulus*) and barnacles (*Balanus improvisus*) as biomonitors." Mar. Biol **144**: 271-286.
- Rainbow, P. S., D. J. H. Phillips et M. Depledge (1990). "The significance of trace metal concentrations in marine invertebrates. A need for laboratory investigation of accumulation strategies." Mar. Pollut. Bull. **21**(7): 321-324.
- Ramade, F. (1992). Précis d'écotoxicologie. Paris.
- Regoli, F. et E. Orlando (1993). "*Mytilus galloprovincialis* as a bioindicator of lead pollution: biological variables and cellular responses." The Science of the Total Environment Supplement: 1283-1292.
- Regoli, F. et E. Orlando (1994). "Accumulation and subcellular distribution of metals (Cu, Fe, Mn, Pb, Zn) in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, during a field transplant experiment." Mar. Pollut. Bull. **28**(10): 592-600.
- Reinfelder, J. R. et N. S. Fisher (1991). "The assimilation of elements by marine copepod." Science **251**: 794-796.
- Reinfelder, J. R., N. S. Fisher, S. N. Luoma, F. H. Nichols et W.-X. Wang (1998). "Trace element trophic transfer in aquatic organisms: a critique of the kinetic model approach." The Science of the Total Environment **219**: 117-135.
- Ren, J. S. et A. H. Ross (2001). "A dynamic energy budget model of the Pacific oyster *Crassostrea gigas*." Ecological Modelling **142**: 105-120.

- Ribeyre, F. et A. Boudou (1980). "Transfer of CH₃HgCl in an experimental freshwater trophic chain - temperature effects." Environ. Pollut **1**: 259-268.
- Ribeyre, F. et A. Boudou (1989). Trophic chains and experimental ecosystems: study of bioaccumulation and transfer processes. Aquatic Ecotoxicology: Fundamental Concepts and Methodologies. A. Boudou et F. Ribeyre, CRC Press, Boca Raton, FL. **1**: 3-46.
- Riget, F., P. Johansen et G. Asmund (1997). "Uptake and release of lead and zinc by blue mussels (*Mytilus edulis*). Experience from transplantation experiments in greeland." Mar. Pollut. Bull. **34**: 805-815.
- Riisgard, H. U. (1991). "Filtration rate and growth in the blue mussel, *Mytilus edulis* Linnaeus: Dependence on algal concentration." Journal of Shellfish Research **10**(1): 29-35.
- Riisgard, H. U. (2001). "On measurements of filtration rates in bivalves - the stony road to reliable data : Review and interpretation." Mar. Ecol. Prog. Ser **211**: 275-291.
- Riisgard, H. U., E. Bjornestad et F. Mohlenberg (1987). "Accumulation of cadmium in the mussel *Mytilus edulis*: kinetics and importance of uptake via food and seawater." Mar. Biol **96**: 349-353.
- Riisgard, H. U. et S. Hansen (1990). "Biomagnification of mercury in a marine grazing food-chain: Algal cell *Phaeodactylum tricornutum*, Mussels *Mytilus edulis* and Flounders *Platichthys flesus* studied by means of a stepwise-reduction-CVAA method." Mar. Ecol. Prog. Ser **62**: 259-270.
- Riisgard, H. U., H. U. Kittner et D. F. Seerup (2003). "Regulation of opening state and filtration rate in filter-feeding bivalves (*Cardium edule*, *Mytilus edulis*, *Mya arenaria*) in response to low algal concentration." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **284**(1-2): 105-127.
- Riisgard, H. U. et A. Randlov (1981). "Energy budget, growth and filtration rates in *Mytilus edulis* at different algal concentrations." Mar. Biol **61**(2/3): 227-234.
- RNO (1974-2004). "Surveillance du milieu marin. Bulletins annuels édités par l'Ifremer et le Ministère de l'Aménagement du Territoire de l'Environnement."
- Rodhouse, P. G., J. H. McDonald, R. I. E. Newell et R. K. Koehn (1986). "Gamete production, somatic growth and multiple-locus enzyme heterozygosity in *Mytilus edulis*." Mar. Biol **90**: 209-214.
- Rodhouse, P. G., C. M. Roden, M. P. Hensey et T. H. Ryan (1984). "Resource allocation in *Mytilus edulis* on the shore and in suspended culture." Mar. Biol **84**: 27-34.
- Rodhouse, P. G., C. M. Roden, M. P. Hensey et T. H. Ryan (1985). "Production of mussels, *Mytilus edulis*, in suspended culture and estimates of carbon and nitrogen flow: Killary Harbour, Ireland." J. Mar. Biol. Ass. UK **65**: 55-68.
- Roditi, H. A. et N. S. Fisher (1999). "Rates and routes of trace element uptake in zebra mussels." Limnol. Oceanogr. **44**: 1730-1749.
- Roditi, H. A., N. S. Fisher et S. A. Sanudo-Wilhelmy (2000). "Field testing a metal bioaccumulation model for zebra mussels." Environ. Sci. Technol. **34**: 2817-2825.
- Romeo, M., P. Horau, G. Garello, M. Gnassia-Barelli et J. P. Girard (2003). "Mussel transplantation and biomarkers as useful tools for assessing water quality in the NW Mediterranean." Environ. Pollut **122**(3): 369-378.

- Ross, A. H. (1989). Dynamic models of growth and reproduction of the mussel *Mytilus edulis*. MPhil thesis, University of Strathclyde, Glasgow.
- Ross, A. H. et R. M. Nisbet (1990). "Dynamic models of growth and reproduction of the mussel *Mytilus edulis* L." Functional Ecology **4**: 777-797.
- Rouillon, G. et E. Navarro (2003). "Differential utilisation of species of phytoplankton by the mussel *Mytilus edulis*." Acta Oecologica **24**: 299-305.
- Roy, R. et P. G. C. Campbell (1997). "Decreased toxicity of Al to juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar*) in acidic soft water containing natural organic matter: a test of the Free-Ion Model." Environ. Toxicol. Chem **16**: 1962-1969.
- Ruiz-Pino, D. P., C. Jeandel, J. P. Berthou et J. F. Minster (1990). "Are the trace metal cycles balanced in the Mediterranean Sea ?" Global and Planetary Change **2**(3-4): 369-388.
- Ruiz-Pino, D. P., C. E. Lambert, C. Jeandel et P. Buat-Menard (1990). "Modelling the biogenic transport of atmospheric particles in the Mediterranean Sea." Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology **89**(1-2): 47-64.
- Ruiz-Pino, D. P., E. Nicolas, J. P. Bethoux et C. E. Lambert (1991). "Zinc budget in the Mediterranean Sea: A hypothesis for non steady-state behavior." Mar. Chem. **33**(1-2): 145-169.
- Ruzic, I. (1972). "Two compartment model of radionucleid accumulation into marine organisms I. Accumulation from a medium of constant activity." Mar. Biol **15**: 105.
- Saavedra, Y., A. Gonzalez, P. Fernandez et J. Blanco (2003). "The effect of size on trace metal levels in raft cultivated mussels (*Mytilus galloprovincialis*)." The Science of the Total Environment **318**(1-3): 1115-1124.
- Scholten, H. et A. C. Smaal (1998). "Responses of *Mytilus edulis* L. to varying food concentrations: testing EMMY, an ecophysiological model." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **219**(1-2): 217-239.
- Scholten, H. et A. C. Smaal (1999). "The ecophysiological response of mussels (*Mytilus edulis*) in mesocosms to a range of inorganic nutrient loads: simulations with the model EMMY." Aquat. Ecol. **33**: 83-100.
- Schroeder, W. H., J. Munthe et O. Lindqvist (1989). "Cycling of mercury between water, air and soil compartments of the environment." Water Soil Pollut **48**: 337-347.
- Schulz-Baldes, M. (1974). "Lead uptake from seawater and food, and lead loss in the common mussel *Mytilus edulis*." Mar. Biol **25**: 177-193.
- Schulz-Baldes, M. (1977). Lead transport in the common mussel *Mytilus edulis*. Proc. Int. Conf., Heavy metals in the Environment, natl. res. Council Can.
- Serafim, M. A., R. M. Company, M. J. Bebianno et W. J. Langston (2002). "Effect of temperature and size on metallothionein synthesis in the gill of *Mytilus galloprovincialis* exposed to cadmium." Mar. Environ. Res **54**(3-5): 361-365.
- Simkiss, K. et D. Taylor (1981). "Cellular mechanisms of metal ion detoxification and some new indices of pollution." Aquat. Toxicol. **1**: 279-290.
- Simkiss, K., M. Taylor et A. Z. Mason (1982). "Metal detoxification and bioaccumulation in molluscs." Mar. Biol. Letters **3**: 197-201.

- Simkiss, K. et M. G. Taylor (1995). Transport of Metals across Membranes. In "Metal speciation and bioavailability in aquatic systems". A. Tessier et D. R. Turner, Wiley. **3**: 2-39.
- Simpson, R. D. (1979). "Uptake and loss of zinc and lead by mussels (*Mytilus edulis*) and relationship with body weight and reproductive cycle." Mar. Pollut. Bull. **10**: 74-78.
- Skei, J. (1992). "Sediment-water interactions." Hydrobiologia: 629-638.
- Skei, J., K. Hyland, M. T. Schaanning, J. A. Berge, J. S. Gunnarsson, M. Sköld et D. Eriksen (1996). "Interaction between eutrophication and contaminants I. Principles, experimental design and synthesis." Marine Pollution Bulletin **33**(n°1-6): 64-70.
- Smaal, A. C., A. P. M. A. Vonck et M. Bakker (1997). "Seasonal variation in physiological energetics of *Mytilus edulis* and *Cerastoderma edule* of different size classes." Journal of the marine biological association of the United Kingdom **77**(3): 817-838.
- Soto, M., M. P. Ireland et I. Marigomez (1997). "The contribution of metal/shell-weight index in target tissues to metal body burdens in sentinel marine molluscs. 2. *Mytilus galloprovincialis*." The Science of the Total Environment **198**: 149-160.
- Soto, M., M. P. Ireland et I. Marigomez (2000). "Changes in mussel biometry on exposure to metals: Implications in estimation of metal bioavailability in 'Mussel Watch' programmes." The Science of the Total Environment **2-3**: 175-187.
- Soto, M., M. Kortabitarte et I. Marigomez (1995). "Bioavailable heavy metals in estuarine waters as assessed by metal/shell-weight indices in sentinel mussels *Mytilus galloprovincialis*." Mar. Ecol. Prog. Ser **125**: 127-136.
- Sprung, M. (1984). "Physiological energetics of mussel larvae (*Mytilus edulis*) I. Shell growth and biomass." Mar. Ecol. Prog. Ser **17**: 283-293.
- Stoeckmann, A. M. et D. W. Garton (1997). "A seasonal energy budget for zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) in western Lake Erie." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **54**: 2743-2751.
- Stronkhorst, J. (1992). "Trends in pollutants in the blue mussel *Mytilus edulis* and flounders *Platichthys flesus* from two dutch estuaries, 1985-1990." Marine Pollution Bulletin **24**(n°5): 250-258.
- Sunda, W. G. et S. A. Huntsman (1998). "Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: Phytoplankton as model systems." The Science of the Total Environment **219**: 165-181.
- Tarr, B. D., M. G. Barron et W. L. Hayton (1990). "Effect of body size on the uptake and bioconcentration of di-2-ethylhexylphthalate in rainbow trout." Environ. Toxicol. Chem **9**: 989-995.
- Tebble, N. (1976). British bivalve seashells, Alden Press Osney Mead, Oxford.
- Tessier, A., Y. Couillard, P. G. C. Campbell et J. C. Auclair (1993). "Modelling cadmium partitioning oxic lake sediments and cadmium concentrations in the freshwater bivalve *Anodonta grandis*." Limnol. Oceanogr. **38**: 1-17.
- Thibaud, Y. (1992). "Utilisation du modèle de Thomann pour l'interprétation des concentrations en mercure des poissons de l'Atlantique." Aquat. Liv. Resour. **5**: 57-80.

- Thibaud, Y. et B. Boutier (1988). "Surveillance du mercure et du cadmium dans les huîtres et les moules du littoral français (1979-1985)." **Rapport Synthèse RNO Vol IV**: 55-100.
- Thibaud, Y. et J. Noel (1991). Evaluation of the content of mercury, methylmercury and selenium in fish and shellfish of the French coast of the Mediterranean Sea. UNEP Mediterranean Action Plan, Athens (Greece), FAO, Rome (Italy). 1-18.
- Thomann, R. V. (1989). "Bioaccumulation model of organic chemical distribution in aquatic food chains." Environ. Sci. Technol. **23**(6): 699-707.
- Thomann, R. V. et J. P. Connoly (1984). "Model of PCB in the lake Michigan trout food chain." Environ. Sci. Technol. **18**(1): 65-71.
- Thomann, R. V., J. P. Connoly et T. F. Pakerton (1992). "An equilibrium model of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction." Environ. Toxicol. Chem **11**: 615-629.
- Thomann, R. V., J. D. Mahony et R. Mueller (1995). "A steady-state model of biota sediment accumulation factor for metals in two marine bivalves." Environ. Toxicol. Chem **14**: 1989-1998.
- Thompson, R. J. et B. L. Bayne (1974). "Some relationships between growth, metabolism and food on the mussel *Mytilus edulis*." Mar. Biol **27**: 317-326.
- Tran, D., A. Boudou et J. C. Massabuau (2002). "Relationship between feeding-induced ventilatory activity and bioaccumulation of dissolved and algal-bound cadmium in the asiatic clam *Corbicula fluminea*." Environmental Toxicology and Chemistry **21**: 327-333.
- Tuljapurkar, S. et H. Caswell (1997). Structured population models in marine, freshwater and terrestrial systems, Chapman & Hall.
- Turner, D. R. (1995). Problems in trace metals speciation modeling. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. A. Tessier et D. R. Turner, Wiley. **3**: 150-196.
- Twiss, M. R. et J. W. Moffett (2002). "Comparison of copper speciation in coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient in thin-film techniques." Environ. Sci. Technol. **36**: 1061-1068.
- Vahl, O. (1973). "Pumping and oxygen consumption rates of *Mytilus edulis* of different sizes." Ophelia **12**: 45-52.
- van der Veer, H. W., S. A. L. M. Kooijman et J. van der Meer (2001). "Intra- and interspecies comparison of energy flow in North Atlantic flatfish species by means of dynamic energy budgets." Journal of Sea Research **45**: 303-320.
- van der Veer, H. W., D. Kooiman et J. van der Meer (2003). "Body size scaling relationships in flatfish as predicted by Dynamic Energy Budgets (DEB theory): implications for recruitment." Journal of Sea Research **50**: 255-270.
- van Haren, R. J. F. (1995). Application of Dynamic Energy Budgets to xenobiotics in *Mytilus edulis* and population dynamics of *Globodera pallida*. PhD Thesis, Vrije Universiteit. Amsterdam.
- van Haren, R. J. F. et S. A. L. M. Kooijman (1990). Feeding history affects xenobiotics accumulation in the marine mussel *Mytilus edulis*: Model development. Physiological and biogemical approaches to the toxicological assessment of environmental pollution. D. A. Holwerda: 1-26.

- van Haren, R. J. F. et S. A. L. M. Kooijman (1993). "Application of a dynamic energy budget model to *Mytilus edulis* (L.)." Neth. J. Sea Res. **31**: 119-133.
- van Haren, R. J. F., H. E. Schepers et S. A. L. M. Kooijman (1994). "Dynamic energy budgets affect kinetics of xenobiotics in the marine mussel *Mytilus edulis*." Chemosphère **29** (2): 163-189.
- van Haren, R. J. F., J. van der Meer et M. B. Vries de (1990). "Cadmium and copper accumulation in the common mussel *Mytilus edulis* in the Western Scheldt estuary: a model approach." Hydrobiologia **195**: 105-118.
- Veith, G. D., D. L. Defoe et B. J. Bergstedt (1979). "Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish." J. Fish. Res. Bd. Can **36**: 1040-1048.
- Velasco, A. et J. M. Navarro (2003). "Energetic balance of infaunal (*Mulinia edulis* King, 1831) and epifaunal (*Mytilus chilensis* Hupé, 1854) bivalves in response to wide variations in concentration and quality of seston." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **296**(1): 79-92.
- Viarengo, A., G. Mancinelli, M. Pertica, R. Fabri et M. Orunesa (1993). "Effects of heavy metals on the Ca²⁺ ATPase activity present in gill cellule plasma membrane of mussels (*Mytilus galloprovincialis*)." Comp. Biochem. Physiol **106C**: 655-660.
- Walker, C. H. (1987). "Kinetic models for predicting bioaccumulation of pollutants in ecosystems." Environ. Pollut **44**: 227-240.
- Walker, C. H. (1990). "Kinetic models to predict bioaccumulation of pollutants." Functional Ecology **4**: 295-301.
- Wang, W.-X. (2001). "Comparison of metal uptake rate and absorption efficiency in marine bivalves." Environ. Toxicol. Chem **20**: 1367-1373.
- Wang, W.-X., Y. Couillard, P. G. C. Campbell et P. Jolicoeur (1999). "Changes in subcellular metal partitioning in the gills of freshwater bivalves (*Pyganodon grandis*) living along an environmental cadmium gradient." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **56**(5): 774-784.
- Wang, W.-X. et N. S. Fisher (1996a). "Assimilation of trace elements and carbon by the mussel *Mytilus edulis*: effects of food composition." Limnol. Oceanogr. **41**: 197-207.
- Wang, W.-X. et N. S. Fisher (1996b). "Assimilation of trace elements by the mussel *Mytilus edulis*: Effects of diatom chemical composition." Mar. Biol **125**: 715-724.
- Wang, W.-X. et N. S. Fisher (1997). "Modeling the influence of body size on trace element accumulation in the mussel *Mytilus edulis*." Mar. Ecol. Prog. Ser **161**: 103-115.
- Wang, W.-X. et N. S. Fisher (1997a). "Modeling metal bioavailability for marine mussels." Rev. Environ. Contam. Toxicol. **151**: 39-65.
- Wang, W.-X. et N. S. Fisher (1997b). "Modeling the influence of body size on trace element accumulation in the mussel *Mytilus edulis*." Mar. Ecol. Prog. Ser **161**: 103-115.
- Wang, W.-X. et N. S. Fisher (1998a). "Accumulation of trace elements in a marine copepod." Limnol. Oceanogr. **43**: 273-283.
- Wang, W.-X. et N. S. Fisher (1998b). "Excretion of trace elements by marine copepods and their bioavailability to diatoms." Journal of Marine Research **56**: 713-729.

- Wang, W.-X. et N. S. Fisher (1999). "Delineating metal accumulation pathways for marine invertebrates." The Science of the Total Environment **237/238**: 459-472.
- Wang, W.-X., N. S. Fisher et S. N. Luoma (1995). "Assimilation of trace elements ingested by the mussel *Mytilus edulis*: Effects of algal food abundance." Mar. Ecol. Prog. Ser **129**: 165-176.
- Wang, W.-X., N. S. Fisher et S. N. Luoma (1996). "Kinetic determinations of trace element bioaccumulation in the mussel *Mytilus edulis*." Mar. Ecol. Prog. Ser **140**: 91-113.
- Wang, W.-X., C. Ke, K. N. Yu et P. K. S. Lam (2000). "Modeling radiocesium bioaccumulation in a marine food chain." Mar. Ecol. Prog. Ser **208**: 41-50.
- Wang, W.-X. et R. C. K. Wong (2003). "Combined effects of food quantity and quality on Cd, Cr and Zn assimilation to the green mussel *Perna viridis*." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **290**(1): 49-69.
- Webb, J. A. et M. J. Keough (2002). "Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques." Mar. Pollut. Bull. **44**: 222-229.
- Widdows, J. (1973a). "The effects of temperature on the metabolism and activity of *Mytilus edulis*." Neth. J. Sea Res. **7**: 387-398.
- Widdows, J. (1973b). "Effect of temperature and food on the heart beat, ventilation rate and oxygen uptake of *Mytilus edulis*." Mar. Biol **20**: 269-276.
- Widdows, J. (1978). "Combined effects of body size, food concentration and season on the physiology of *Mytilus edulis*." J. Mar. Biol. Ass. UK **58**: 105-124.
- Widdows, J. (1985). Physiological measurements and procedures. The effects of stress and pollution on marine animals. B. L. Bayne. New York, Preager: 3-45.
- Widdows, J. et B. L. Bayne (1971). "Temperature acclimatation of *Mytilus edulis* with reference to its energy budget." J. Mar. Biol. Ass. UK **51**: 827-843.
- Widdows, J. et P. Donkin (1992). Mussels and environmental contaminants: bioaccumulation and physiological aspects. The mussel Mytilus: Ecology, Physiology, Genetics and Culture. E. E. Goslin. Amsterdam, Elsevier: 383-424.
- Widdows, J., P. Fieth et C. M. Worall (1979). "Relationship between seston, available food and feeding activity in the common mussel *Mytilus edulis*." Mar. Biol **50**: 195-207.
- Wilkinson, K. J., P. M. Bertsh, C. H. Jagoe et P. G. C. Campbell (1993). "Surface complexation of Al on isolated fish gill cells." Environ. Sci. Technol. **27**: 1132-1138.
- Wilkinson, K. J., P. G. C. Campbell et P. Couture (1990). "Effect of fluoride complexation on aluminium toxicity towards juvenile Atlantic salmon (*Salmo salar* L.)." Can. J. Fish. Aquat. Sci. **47**: 1446-1452.
- Willows, R. I. (1992). "Optimal digestive investment: a model for filter feeders experiencing variable diets." Limnol. Oceanogr. **37**: 829-847.
- Winter, J. E. (1974). "Growth in *Mytilus edulis* using different types of food." Ber. Dt. Wiss. Komm. Meeresforsch. **23**: 360-375.

- Wolfe, D. A. (1991). Selection of bioindicators of pollution for marine monitoring programmes. Coastal monitoring and bioeffects assesment division, National oceanic & atmospheric administration. Rockville, MD 20852 USA: 149-167.
- Wong, W. H. et S. G. Cheung (1999). "Feeding behaviour of the green mussel, *Perna viridis* (L.): Responses to variation in seston quantity and quality." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **236**(2): 191-207.
- Wong, W. H. et S. G. Cheung (2001). "Feeding rates and scope for growth of green mussels, *Perna viridis* (L.) and their relationship with food availability in Kat O, Hong Kong." Aquaculture **193**(1-2): 123-137.
- Wong, W. H. et S. G. Cheung (2001). "Feeding rythms of the green-lipped mussel, *Perna viridis* (Linnaeus, 1758) (Bivalvia: Mytilidae) during spring and neap tidal cycles." J. Exp. Mar. Biol. Ecol **257**(1): 13-36.
- Wood, J. M., F. S. Kennedy et C. G. Rosen (1968). "Synthesis of methyl-mercury compounds by extracts of a methanogenic bacterium." Nature, Lond. **220**: 173.
- Wright, D. A. (1995). "Trace metal and major ion interactions in aquatic animals." Mar. Pollut. Bull. **31**(1-3): 8-18.
- Wright, P. et C. F. Mason (1999). "Spatial and seasonal variation in heavy metals in the sediments and biota of two adjacent estuaries, the Orwell and the Stour, in eastern England." The Science of the Total Environment **226**(2-3): 139-156.
- Zandee, D. I., J. H. Kluytmans, W. Zurburd et H. Pieters (1980). "Seasonal variations in biochemical composition of *Mytilus edulis* with reference to energy metabolism and gametogenesis." Neth. J. Sea Res. **14**: 1-29.
- Zaranko, D. T., R. W. Griffiths et K. Kaushik (1997). "Biomagnification of polychlorinated biphenyls through a riverine food web." Environ. Toxicol. Chem **16**(7): 1463-1471.
- Zarogian, G. E. et S. Cheer (1976). "Accumulation of cadmium by the American oyster, *Crassostrea virginica*." Nature **261**: 408-410.
- Zemlys, P., D. Daunys et A. Razinkovas (2003). "Revision pre-ingestive efficiency definition for suspension feeding bivalves: facilitating the material fluxes modelling." Ecological Modelling **166**(1-2): 67-74.
- Zhang, H. et W. Davison (1995). "Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for in situ measurement of trace metals in aqueous solutions." Analytical Chemistry **67**: 3391-3400.
- Zhang, H. et W. Davison (1999). "Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques." Analytica Chimica Acta **398**: 329-340.
- Zhang, H., W. Davison, S. Miller et W. Tych (1995). "In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT." Geochim. Cosmochim. Acta. **59**: 4181-4192.
- Zonneveld, C. et S. A. L. M. Kooijman (1989). "The application of a dynamic energy budget model to *Lymnae stagnalis*." Functional Ecology **3**: 269-279.
- Zwolsman, J. J. G. et G. T. M. van Eck (1993). "Dissolved and particulate trace metal chemistry in the scheldt estuary, s.w.-netherlands (water column and sediments)." Neth. J. Aquat. Biology **27**: 287-300.

ANNEXES

IN SITU KINETICS OF MERCURY BIOACCUMULATION IN *MYTILUS GALLOPROVINCIALIS* ESTIMATED BY TRANSPLANTATION EXPERIMENTS

Stellio Casas¹, Daniel Cossa², Jean-Louis Gonzalez¹, Cedric Bacher³, Bruno Andral¹

¹Institut français de recherche pour l'exploitation durable de la mer (Ifremer), BP 330, F.83507 La Seyne-sur-mer, France. Stellio.Casas@ifremer.fr

²Institut français de recherche pour l'exploitation durable de la mer (Ifremer), BP 21105, F.44311 Nantes cedex 03, France

³Institut français de recherche pour l'exploitation durable de la mer (Ifremer), BP 70, F.29280 Plouzané, France

Abstract : Monitoring coastal contamination by trace metals pollution using mollusks bivalves as quantitative bioindicators is widely performed in many international biomonitoring programs. **For** this purpose, studying mercury dynamic in marine mussels is a reliable tool. *In situ* experiments on uptake and elimination kinetics were conducted in three Mediterranean sites, chosen on the basis of their contamination levels. Mussels were transplanted from a clean area to a highly contaminated one and then transferred back to a clean site. This approach makes it possible to define bioaccumulation factors and uptake and elimination rates consistently with the real environmental conditions.

Keywords : Bioindicator, *Mytilus galloprovincialis*, bioaccumulation, heavy metals, transplantation.

Introduction

Mussels (*Mytilus spp.*) are used as quantitative bioindicators of metal contamination in coastal waters throughout the world. The common term for this monitoring technique is "Mussel Watch" (e.g., Goldberg, 1975). The traditional approach (or passive approach) for a Mussel Watch program is to collect and analyze indigenous populations from designated sites. However, the natural variability of trace metals in tissue is a major concern for temporal and geographical trend interpretations of the data (Cossa, 1989). Active monitoring approaches have been proposed to partially overcome these problems. They consist in using mussels transplanted from a reference population to the monitored sites (e.g., Riget et al., 1997). The data collected from the active monitoring are however dependent on animal equilibration time with the ambient levels of the chemicals concerned. The resulting bioaccumulation is also influenced by environmental factors and biological processes. For example, as proxies for growth rate, the variation of the soft tissue weight has been shown to produce significant changes in metal concentrations in the tissues during the starvation or spawning period and this must be provided for in the monitoring system.

The present experiments address the question of the exposure period required for the equilibration for both uptake and depuration situations in the case of mercury in the mussel, *Mytilus galloprovincialis*. Many comparative studies of food and environmental contamination have been achieved in short term laboratory experiments, using tracer technique labeling algae and seawater to estimate the metal kinetics with mollusks (Borchardt, 1983; Fowler, 1982; Lee et al., 1998; Roditi and Fisher, 1999; Roesijadi et al., 1984). The significant differences in the results observed in these studies emphasize the need for caution when predicting the *in situ* bioaccumulation factors (BF) of metals. Our experiments have been designed to explore the mercury kinetics *in situ* within *M. galloprovincialis*, with the simultaneous measurements of the metal concentrations in water and suspended particles, and

measurements of the mussel biometrics. They make it possible to simultaneously observe both the metal accumulation and physiological change within the mollusk.

M. galloprovincialis used in the experiments were from a pristine mussel farm (Les Aresquiers, Gulf of Lions, Northwestern Mediterranean Sea) with a dissolved mercury concentration in water of around 0.35 ng L⁻¹. They have been transplanted for 6 months in Lazaret Bay where a permanent mercury contamination exists (the dissolved mercury concentration in water amounts to 2.2 ng L⁻¹). This contamination period was followed by a 3-month depuration period in Port-Cros Island. The same transplantation was performed in the Bages lagoon, where mercury contamination is low (dissolved mercury is 0.5 ng.L⁻¹).

Results and discussion

The uptake of mercury in mussels transplanted in Lazaret Bay showed an accumulation curve characterized by an initially rapid period followed by a slower one (Figure 1A). The kinetics looked like an asymptotic curve reaching a pseudo-equilibrium. During the 6-month exposure, the rate of uptake was steady except between 9 and 16 December 2002, which was the period in which there was a visibly abrupt loss of weight in the mussel soft tissue due to spawning (Figure 1B). A pseudo-equilibrium was attained after 110 days at a mercury concentration of 0.5 mg. kg⁻¹. During the 3-month experiment, the pseudo-equilibrium (0.42 mg.kg⁻¹) was reached somewhat rapidly after 60 days. These two mercury accumulation curves are similar and attain a saturation plateau at the same time. At the end of the experiments, observations were made pertaining to amounts of mercury of 1.57 and 1.64 µg per mussel for the 3 and 6-month experiments respectively.

In the uncontaminated Bages lagoon, the kinetics of mercury concentration in soft-tissue were flat and devoid of any significant accumulation (Figure 1). The mercury concentration in soft tissue at the end of the experiments was about 5 times lower compared to the contaminated site at Lazaret Bay. A perturbation of kinetics was observed in each location, around the 17/12/02, during a substantial loss of soft weight corresponding to the spawning period.

The decontamination kinetics of mercury in soft-tissue of mussels transplanted from Lazaret Bay to Port-Cros was significant and comprised a decrease of 23% after 103 days (Figure 1A). Consistently with the absence of mercury contamination in the Bages lagoon, no mercury change in the mussel soft-tissue could be observed after the transplantation of mussels from Bages to Port-Cros.

Bioaccumulation is the result of interaction between physiological factors (growth, reproduction, storage, etc.), chemical factors (uptake, excretion, accumulation, etc.) and environmental factors (temperature, salinity, etc.). These factors influence the bioaccumulation process in time and space, and thus are forcing variables. In kinetic term, these factors interact on each others in relation to time, to the characteristics of the sites and to the magnitude of the contamination. During the accumulation process in the contaminated site, the uptake attained a maximum rate at the beginning of the experiment and the major forcing variable was the contamination level of the environment.

Growth and reproduction are the two major biological factors influencing the bioconcentration process. On the one hand, the spawning of mussel, which corresponds to a significant loss of weight (up to 40% of the soft tissue mass here), coupled to the accumulation process, causes an abrupt increase of mercury concentration in tissue. On the other hand, the growth counteracts the mercury accumulation and its increase seemingly dilutes the mercury content of the animals.

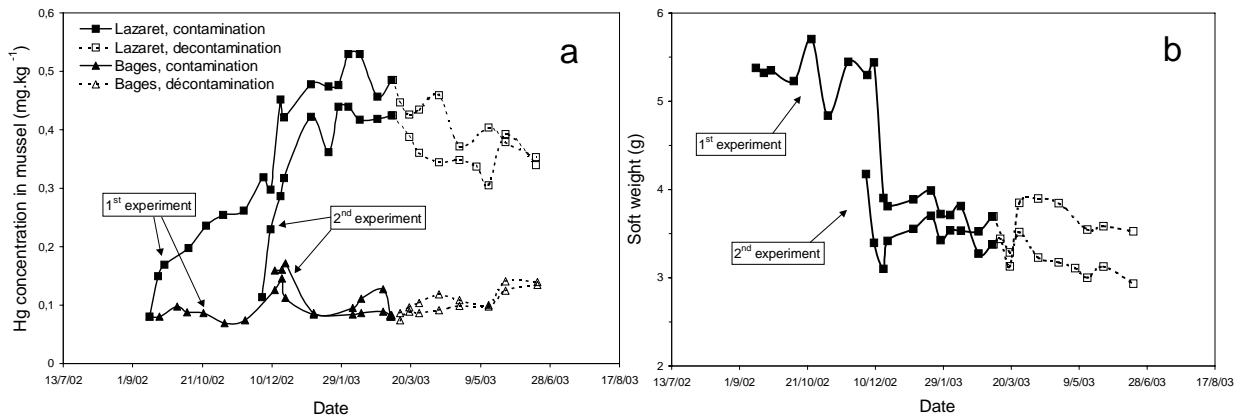


Figure 1. Mussel transplantation experiments. (a) Mercury concentrations in the mussel dry soft tissue, (b) Dry mass of the soft tissue per mussel.

Our results show that mercury uptake did not linearly proceed over time in mussels, contrary to many studies in other bivalves. Mussels may require a long period of exposure to reach equilibrium with ambient metals. Therefore, the bioconcentration factor (BF: mercury concentration in the mussel soft tissue on a wet weight basis divided by the dissolved mercury concentration in the water), calculated during the experiments increase with time (Table 1). The highest values of the BF have to be taken into account with a steady state assumption. The BF calculated for the decontamination experiments are indicative of non equilibrium situations.

Table 1. Variations of the bioconcentration factor (BF) for different sites and kinetics.

Site	Contamination		Decontamination	
	Mean	Range	Mean	Range
Lazaret Bay	2.32x10 ⁵	1.64 - 3.83x10 ⁵	1.12x10 ⁶	0.72 - 1.81x10 ⁶
Bages Lagoon	1.73x10 ⁵	0.96 - 2.17x10 ⁵	2.44x10 ⁶	2.86 - 7.13x10 ⁵

Bioaccumulation can also be predicted on the basis of the measurements of the rate constants of uptake and elimination. A simple bioaccumulation model made up of one input *via* water, impact of weight changes and of one output *via* faeces can be calculated:

$$\frac{dC_{mussel}}{dt} = r_{da} \cdot C_{water} - r_{ad} \cdot C_{mussel} - \frac{dP}{P \cdot dt} \cdot C_{mussel}$$

with C_{mussel}: Hg concentration in soft-tissue of mussels (µg.g⁻¹); C_{water}: Hg concentration in water (µg.l⁻¹); P: Soft-tissue weight (g); r_{da}: uptake rate (l.g⁻¹.d⁻¹); r_{ad}: elimination rate (d⁻¹).

Table 2. Uptake and decontamination rates for mercury in *Mytilus* spp. *BF*: bioconcentration factor at pseudo-equilibrium; *r_{da}*: uptake rate; *r_{ad}*: elimination rate

Species	<i>r_{da}</i>	<i>r_{ad}</i>	BF	Ref.
<i>M. galloprovincialis</i>	1.8 l.g ⁻¹ .d ⁻¹	0.0065 d ⁻¹	4x10 ⁵	This study (<i>in situ</i>)
<i>M. edulis</i>	2.3 ± 0.2 l.g ⁻¹ .d ⁻¹	0.08 d ⁻¹	1x10 ⁵	Roditi et al., 2000 (<i>lab.</i>)
<i>M. edulis</i>	1.84 - 4.75 l.g ⁻¹ .d ⁻¹	0.05 d ⁻¹	1x10 ⁵	Roditi & Fisher, 1999(<i>lab.</i>)

Values of uptake and elimination rates calculated here are similar to lower values found in lab-studies (Table 2). Uptake rates may be overestimated in lab-studies, due to the short time of the experiments (15-30 days) and without reaching a pseudo-equilibrium. Thus, only the first rapid period of uptake is observed.

Conclusions

This “kinetic” approach provides an understanding of metal bioaccumulation and a validation of the use of mussel transplantation for mercury monitoring purposes. The parameters determined here will be used in a biokinetic model coupling mussel growth and mercury uptake and excretion which is the next step in our research. By combining environmental and biological data, the model could constitute an optimized biomonitoring tool which can be applied to various coastal environments.

References

- Borchardt, T., 1983, Influence of food quantity on the kinetics of cadmium uptake and loss via food and seawater in *Mytilus edulis*, *Mar. Biol.* **76**: 67-76.
- Cossa, D. 1989. A Review of the Use of *Mytilus* Spp. as Quantitative Indicators of Cadmium and Mercury Contamination in Coastal Waters, *Oceanol. Acta.* **12**: 417-432.
- Fowler, S. W., 1982, Biological transfer and transport processes, in: *Pollutant transfer and transport in the sea* (G. Kullenberg, ed.), CRC press. Boca Raton, pp. 2-65.
- Goldberg, E. D., 1975, The Mussel Watch, *Mar. Pollut. Bull.*, **6**: 111-113.
- Lee, B. G., Wallace, W. G., and Luoma, S. N., 1998, Uptake and loss kinetics of Cd, Cr and Zn in the bivalves *Potamocorbula amurensis* and *Macoma balthica*: effects of size and salinity, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **175**: 177-189.
- Riget, F., Johansen, P., and Asmund, G., 1997, Uptake and release of lead and zinc by blue mussels (*Mytilus edulis*). Experience from transplantation experiments in greeland, *Mar. Pollut. Bull.* **34**: 805-815.
- Roditi, H. A., and Fisher, N. S., 1999, Rates and routes of trace element uptake in zebra mussels, *Limnol. Oceanogr.* **44**: 1730-1749.
- Roesijadi, G., Young, J. S., Drum, A. S., and Gurtisen, J. M., 1984, Behaviour of trace metals in *Mytilus edulis* during a reciprocal transplant field experiment, *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **18**: 155-170.

MODELING TRACE METAL ACCUMULATION IN THE MEDITERRANEAN MUSSEL, *MYTILUS GALLOPROVINCIALIS*

S. CASAS^{1*}, D. COSSA², J.L. GONZALEZ¹, C. BACHER³, B. ANDRAL¹

¹ IFREMER, Centre de Toulon, BP 330, ZP du Brégaillon, F.83507 La Seyne-sur-Mer cedex,
* stellio_casas@yahoo.fr

² IFREMER, Centre de Nantes, BP 21311, F.44311 Nantes, France

³ IFREMER, CREMA, BP 5, F.17137 L'Houmeau, France

Abstract: Monitoring coastal contamination by trace metals pollution using mollusks bivalves as quantitative bioindicators is widely performed in many international biomonitoring programs. In this purpose, modeling metal dynamic in marine mussels is a reliable tool. It allows understanding the bioaccumulation process which results from the interactions between biological, chemical and environmental factors. To calibrate such a model, kinetic experiments on uptake and elimination were conducted on three Mediterranean sites chosen on the basis of their different nutritive and chemical characteristics.

Keywords : Bioindicator, *Mytilus galloprovincialis*, bioaccumulation, heavy metals, growth.

Introduction

Many monitoring programs (the US Mussel Watch, the French RNO and RINBIO) are based on the concept of quantitative bioindicator, which uses the properties of marine bivalves (usually mussel) to concentrate and, in certain conditions, accumulate contaminants in their soft tissue with a relationship with the ambient level; this technique allows the measurements of chemical contaminants technically more simple than in water (1, 2, 3 & 4).

National and international monitoring networks are designed to discern spatial and temporal patterns in contaminant concentrations in the environment. Some difficulties appear in the accomplishment of this objective: the data obtained give only information on the bioaccumulation level without taking into account the contaminants dynamic. There is still a lack of knowledge about the significance of the concentration at time "t" ; does this concentration result from a change in environmental conditions, or from a change in the contamination level in the surrounding environment. Furthermore, comparing concentrations between different sites appears to be difficult because of the variations in environmental conditions, and subsequently variations in growth rate of the mussels among sites, may involve changes in the concentration level in the animals. Subsequently, modeling bioaccumulation of metals in mussels could be a pertinent tool to optimize the use of quantitative bioindicators.

The aim of this study is to couple growth and bioaccumulation models for the marine mussel, *Mytilus galloprovincialis*. Indeed, each fluctuating condition will interact and affect the concentration of metal in mussels. Hence, the reconstruction of ambient metal concentrations, based on metal body burden, will be only feasible when the effect of food density and/or temperature on the physiological condition of the mussel is known.

Interactions between environmental changes, growth and bioaccumulation

Interpretation of environmental monitoring data is improved by knowledge of the relationship between metal concentration in the environment and in tissues of the mussel. Most of the studies on the bioaccumulation process assumes implicitly steady state conditions for the other physiological processes in the organism. These models do not consider the organism changes in its physiological conditions (i.e. size, energy reserves and reproductive cycle) and do not take into account the impact of these changes on the metal concentration in mussels.

In fact, many biotic and abiotic parameters are known to affect the metals body burden of *Mytilus sp.*: temperature, available food, reproductive cycle, size and weight (5 & 6). This is the reason why the coupling of the growth and accumulation models is of utmost importance in understanding the metal bioaccumulation process within the mussel.

Metal kinetics in the mussel: accumulation model

Uptake and elimination kinetics of metals in the mussel *Mytilus galloprovincialis* can be described by a dynamic energy budget (DEB) model. A multi-compartment-pharmaco-kinetic model has been used to describe metal kinetics (7 & 8). The contribution of physiologically determined variables, such as body size and tissue composition, on its influence on the pharmaco-kinetics of the metals has been evaluated. The metal uptake / elimination model has been designed to account for change in the physiological conditions of the organism. The uptake is considered to be carried out directly from the environment and/or *via* food and the elimination is *via* reproduction and/or directly to the environment.

Adjustment of parameters and field validation

In order to couple growth and metal accumulation, it's essential to have complementary data: (i) physico-chemical variables on the contaminant and the water, (ii) biological variables of the water, and (iii) biological variables of the mussel.

In this experiment, mussels originating from a same site have been transplanted for six months in two sites known for their contamination (Lazaret bay and Bages lagune). The two mussel sets were sampled fortnightly, and allometric parameters and contaminant concentrations in the mussel tissues were measured. In addition, water conditions were recorded : temperature, pH, salinity, suspended solids and dissolved and particulate metal concentrations. After these six months, mussels were transplanted to a clean site (Port-Cros island) in order to examine the decontamination kinetics during three months. All these data will be integrated into the DEB model to adjust parameters and validate it.

After calibrating the bioaccumulation model and after coupling the two models using dissolved and particulate metal concentrations in the environments, the model has been inverted in order to prove its functionality in assessing the real metal concentrations in water. By combining environmental and biological data, the model could constitute an optimized biomonitoring tool which can be applied to various coastal environments.

Bibliography

1. Goldberg, E. D. (1975). "The Mussel Watch." *Mar. Pollut. Bull.* 6: 111-113.
2. Kock de, W. C. and H. Van Het Groenewoud (1985). Modelling bioaccumulation and elimination dynamics of some xenobiotic pollutants (Cd, Hg, PCB, HCB) based on "in situ" observations with *Mytilus edulis*. TNO report. The Hague: 68-79.
3. Claisse, D., M. Joanny, et al. (1992). "The French marine pollution monitoring network (RNO)." *Analisis* (Masson, Paris) 20(6): 19-22.
4. Andral, B., J.Y. Stanisiere, et al. (2001). Réseau Intégrateurs Biologiques. Rinbio. Evaluation de la contamination chimique des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée : résultats de la campagne 2000., Ifremer. R.INT.DEL/TL/01-03.
5. van Haren, R.J.F., H.E. Schepers, et al. (1994). "Dynamic energy budgets affect kinetics of xenobiotics in the marine mussel *Mytilus edulis*." *Chemosphère* 29 (2): 163-189.
6. Cossa, D., E. Bourget, et al. (1980). "Geographical and seasonal variations in the relationship between trace metal content and body weight in *Mytilus edulis*." *Mar. Biol* 58: 7-14.
7. Kooijman, S.A.L.M. (1988). The von Bertalanffy growth rate as a function of physiological parameters: a comparative analysis. In "Mathematical Ecology". eds, T. G. Hallam, L. J. Gross and S. A. Levin. World Scientific, Singapore.
8. Kooijman, S.A.L.M. and R.J.F. van Haren (1990). "Animal energy budgets affect the kinetics of xenobiotics." *Chemosphère* 21: 681-693.

VALORISATION DES COMPETENCES

Sujet du projet de thèse:

Modélisation de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule, *Mytilus galloprovincialis* en milieu méditerranéen.

Stellio, CASAS

Ecole doctorale de l'Université de Toulon et du Var

Directeur de thèse : Dr Daniel Cossa et Pr. Jean-Yves Benaim.

Nom du mentor : Joël Denerveaux – JD Consultants.

Date probable de soutenance : Février 2005

« Depuis l'enfance, le milieu marin a toujours été pour moi un mystère que les hommes peinaient à maîtriser: vie aquatique, adaptation des organismes marins, richesse et diversité biologique, force et grandeur de l'océan, immensité de l'espace. C'est dans l'optique de mieux le comprendre et de l'appréhender que je me suis dirigé dans cet univers de la recherche marine. Après l'obtention d'un DEA, j'ai alors candidaté aux bourses doctorales de l'Ifremer, institut français de référence dans ce domaine, en particulier sur ce projet de protection et de surveillance du milieu côtier qui m'est si cher ».

1. CADRE GENERAL ET ENJEUX DE LA THESE

Sujet: La surveillance de la contamination côtière au moyen du bivalve, genre *Mytilus*, est de pratique courante dans de nombreux programmes de surveillance à travers le monde. En effet, les moules présentent des caractéristiques qui en font de bons bioindicateurs de la contamination en raison de leur faculté de concentration, de leur large répartition géographique et de leur tolérance à différents stress. La vocation de tels réseaux est la détection des sources de contamination et le suivi des actions de restauration de la qualité du milieu. Dans le cadre de ces programmes, le modèle de bioaccumulation va, en plus de traiter de l'accumulation des métaux traces à partir de la voie dissoute et particulaire, tenir compte de la biologie de l'individu et permettre de quantifier l'effet de la croissance et des changements environnementaux, tant chimiques que nutritifs, sur la bioaccumulation.

Equipes et contexte : Mon sujet de recherche doctorale a été présentée conjointement par le département DEL/PC et le laboratoire côtier DEL/PAC de l'Ifremer. Il s'est fait *via* une codirection avec le laboratoire RCMO. De par ses aspects pluridisciplinaires, la thèse s'est réalisée au sein de différentes équipes.

Encadrant	Unités thématiques	Discipline
D.Cossa (Dir. Thèse)	Ifremer, Nantes, DEL/PC	Chimie, spécialiste du Hg
J.Y. Benaim (Dir. Univ)	Université Toulon et du Var, RCMO	Chimie
C. Bacher	CREMA L'Houmeau, + Ifremer Brest, DEL/EC	Modélisation
J.L.Gonzalez	Ifremer, Toulon, DEL/PC	Chimie
B.Andral	Ifremer, Toulon, Laboratoire côtier, DEL/PAC	Surveillance
DEL/PC : Direction Environnement et aménagement Littoral / Polluants chimiques. EC : Ecologie côtière. PAC : Provence Azur Corse. RCMO : Recherche en Chimie Marine des Organométalliques. CREMA : Centre de Recherche sur les Ecosystèmes Marins et Aquacoles : laboratoire mixte CNRS / Ifremer. RNO : Réseau National de la qualité du milieu marin. Rinbio : Réseau Intégrateurs Biologiques. GDR : Groupement de Recherche.		

Place thèse dans le projet global de l'équipe

- Au sein d'Ifremer, plusieurs équipes thématiques mènent des recherches sur la biogéochimie des contaminants chimiques et leur toxicité vis-à-vis des organismes et populations des écosystèmes côtiers. Les travaux de recherche s'inscrivent prioritairement dans une logique de santé environnementale, nécessairement en amont et indispensable pour aborder une logique de santé publique.
- Le CREMA a pour vocation l'étude des réseaux trophiques et des réponses adaptatives des espèces dans les écosystèmes côtiers exploités avec pour objectif leur exploitation diversifiée et leur gestion durable.

Appartenance du laboratoire à des réseaux scientifiques ou industriels

- RINBIO/RINBIOC/MYTILOS : RINBIO est un réseau de monitoring actif consistant à surveiller la contamination chimique par l'utilisation de stations artificielles de moules. Il est opéré en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. La campagne RINBIOC est réalisée en collaboration avec l'Italie et l'Espagne. Par la suite, le projet MYTILOS devrait être effectué sur les Iles (Sicile, Sardaigne, Corse, Baléares) et en Afrique.

- GDR MonaLisa : rôle de la matière organique sur la spéciation et le transfert des contaminants: Universités Toulon, Bordeaux, Aix-Marseille, Institut Croate Ruder Boskovic.
- GDR Gestion des Ecosystèmes Littoraux Méditerranéens : Université de Corse, STARESO (Station de recherche sous-marine et océanographique) et GIS Posidonie.
- PNEC Lagunes : Les objectifs sont d'analyser et de modéliser, sur des bases multidisciplinaires, les processus physiques et biologiques qui contrôlent la productivité et l'état sanitaire des écosystèmes pour améliorer la compréhension, les capacités de diagnostic et de prédiction en matière de phénomènes environnementaux majeurs ou d'aménagements.
- Programme MEDICIS (*Mediterranean Contaminants Integrated System*) (L.A. Romana) : Ce programme a pour ambition de connaître l'étude des apports, l'état et le devenir des contaminants chimiques en Méditerranée Occidentale.

Place thèse au regard du contexte public, privé ou international

- Problématique Internationale Commune : Du fait de la gravité des effets des métaux sur la santé et des contaminations dans l'environnement, des réglementations ont été adoptées, à tous niveaux visant à limiter les émissions ou réduire les usages.
- Directive Cadre Eau : Pour la gestion et la préservation de la qualité de l'eau dans les Etats membres de l'Europe, la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établit un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. C'est l'aboutissement d'un processus législatif européen visant à préserver la qualité des eaux.

2. FINANCEMENTS, GESTION ET COUT DU PROJET

Une bourse doctorale cofinancée région Provence-alpes-côte-d'azur / Ifremer a été obtenue pour ce projet, la région finançant à 50 % le salaire du doctorant.

Ressources humaines	Type travail	Temps (mois)	Salaire mensuel (brut) en euros	Coût (€)	Financement
Moyens en personnel					
• Doctorant :	Prélèvements, Analyses Encadrement, Analyses	3*12 mois	2 000	72 000	Ifremer / Région
• Techniciens :		4 mois	3 000	12 000	Ifremer
• Cadres :		3*3*3 mois	5 000	135 000	Ifremer
Dépenses associées					
• Matériels : - Ferme aquacole	Moules + calibration			160	Ifremer
• Prestations internes :				1 050	Ifremer Toulon
	Analyses			3 450	Ifremer Nantes
• Prestations externes :					
- Laboratoire Nice	Analyses			7 600	Ifremer
- Laboratoire Rouen	Analyses			7 737	Ifremer
- Ecole voile Sigean	Prélèvement			1 400	Ifremer
• Déplacements				5 000	Ifremer
• Infrastructures				15 000	Ifremer
• Colloques				2 504	Ifremer / Egide
Coût total consolidé				262 901	

3. PREPARATION ET CADRAGE DU PROJET

Etapas clés

Les étapes globales du projet ont été établies en équipe juste avant de commencer le contrat de travail, dans un but d'optimiser le temps et surtout le travail en collaboration avec les différentes équipes impliquées.

Les différentes étapes ont été les suivantes :

- Octobre 2001 à décembre 2001 à l'Ifremer de Nantes: étude bibliographique sur la bioaccumulation des métaux traces chez la moule.
- Janvier 2002 à juillet 2002 au CREMA de L'Houmeau: Etat de l'art et premiers essais de modélisation. Début de réflexion quant à la stratégie expérimentale à réaliser sur le terrain, suite au travail de bibliographie et de modélisation.
- Août 2002 à décembre 2004 à l'Ifremer de Toulon : Mise en place plan expérimental, expérimentations terrain, traitement données, applications aux modèles de croissance et de bioaccumulation, rédaction.

C'est une fois le sujet bien cerné et les besoins quantifiés que le travail expérimental a été défini. J'ai ainsi élaboré la stratégie expérimentale avec mon équipe puis défini toute la logistique et les dates de prélèvement de façon autonome pour une durée de 9 mois : planning des manips, gestion des partenaires, choix des sous-traitants, *etc.*

Modalités de travail : responsable thèse, groupe projet

En dehors des étapes annuelles de renouvellement des financements, j'ai rédigé mensuellement un point d'avancement concis de mes travaux à chaque encadrant de l'équipe, pour une meilleure cohérence et dynamique. Suite à ces bilans, des entretiens téléphoniques m'ont permis de développer ou confirmer les directions prises. Enfin, lorsque j'en estimais le besoin, en particulier la dernière année, je me suis rendu sur Nantes et Brest pour travailler avec mes encadrants une semaine durant.

Une étape décisive a été ma participation volontaire à deux sessions internationale de télé-enseignement de 4 mois. Sous la forme de forums de discussions et d'exercices en anglais, de nombreux sujets concernant les modèles physiologiques à budget énergétique ont été traités. Cette formation au delà de me fournir un certificat d'excellence par l'université d'Amsterdam, m'a permis de développer une théorie originale et innovante, de l'appliquer à mon sujet et de me créer un réseau de connaissances spécialiste dans ce domaine à l'échelle internationale.

Gestion des relations avec les partenaires scientifiques, industriels et sous-traitants

Afin de gérer la bonne conduite du projet, j'ai noté l'importance des relations avec les différents participants, en particulier avec les partenaires scientifiques (Ifremer, CREMA, Agences de l'eau) et les sous-traitants (Laboratoire de Nice et de Rouen, Parc national de Port-Cros, Ecole voile Sigean) desquels l'avancée réelle est fortement dépendante. Ainsi, le respect du planning a pu être réalisé grâce à mon investissement permanent. La réalisation de la thèse m'a permis d'expérimenter cette gestion des relations et de me rendre compte que c'est un point qui peut prendre beaucoup de temps et qu'il ne faut surtout pas négliger.

Problèmes rencontrés et solutions apportées

Durant la phase expérimentale, sur un des sites d'étude utilisé pour sa contamination métallique importante, une partie des échantillons mis en stabulation dans l'eau a été volée. Fort heureusement, ce type d'accident avait été prévu d'un point de vue technique. Le jour de cet incident, nous sommes allés saluer un des pêcheurs locaux qui nous a immédiatement questionné. J'ai profité de cette occasion pour lui expliquer clairement le projet de l'étude en restant bien entendu très diplomate et afin d'expliquer la présence de chercheurs dans cet environnement. Suite à cette conversation, plus aucun problème n'a été décelé.

4. COMPETENCES ACQUISES ET DEVELOPPEES, QUALITES PROFESSIONNELLES ET PERSONNELLES

Domaines d'expertise scientifiques, techniques

De par sa thématique très appliquée, la thèse m'a permis d'acquérir de nombreuses connaissances sur différents aspects techniques : stratégie expérimentale, dispositifs et méthodes analytiques. Ainsi, en collaboration directe avec les réseaux de surveillance, j'ai

utilisé la technique des stations artificielles par les transplants. De même, les campagnes de pose et de relève m'ont appris différentes procédures et protocoles rigoureux de prélèvements biologiques, chimiques et de quantification métallique dans la chair, l'eau et les matières en suspension.

L'étude de l'interaction entre les contaminants et les barrières biologiques est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes écotoxicologiques et l'interprétation de la bioaccumulation et des transferts à travers les chaînes trophiques. De par la multitude des processus impliqués, les sujets abordés ont été très nombreux. Ainsi, sur le plan scientifique, j'ai eu l'occasion de parfaire mes connaissances dans des domaines variés, allant de la biologie de l'organisme étudié (cycle biologique, physiologie de l'organisme) à la chimie des contaminants (spéciation chimique, nature des métaux), en passant par l'étude de processus plus spécifiques tels que la bioaccumulation des métaux influencée par l'environnement, l'organotropisme ou encore la bioamplification le long des réseaux trophiques.

Sur le plan technique, j'ai acquis une bonne maîtrise du langage informatique Matlab. J'ai également acquis des compétences plus générales, utiles dans tout travail de chercheur : modélisation d'un problème, mise en équation, évaluation des difficultés qui peuvent se présenter et des étapes critiques à résoudre. A cela s'ajoutent des compétences nouvelles acquises quant à la théorie des DEB modèles et leurs utilisations, suite à la participation à deux sessions de télé-enseignement. Ce type de modèles informatiques constituent une base pour développer des modèles physiologiques structurés dont le but est de lier la physiologie de l'individu au niveau de la population par exemple. De par leur application à la toxicologie et à la biotechnologie, les champs d'ouverture à des domaines autres que celui de la thèse me permettent de diversifier mes compétences.

Enfin, du fait de la forte implication du laboratoire dans les directives européennes, j'ai eu l'occasion de me mettre au fait des réglementations environnementales.

Compétences méthodologiques : gestion temps, travail en équipe, analyse, synthèse et communication

L'organisation et la gestion du temps a été une des clés du bon déroulement de ma thèse. J'ai d'abord pris le temps qu'il fallait pour me mettre au fait de ce qui se faisait dans le domaine. En parallèle, je me suis efforcé de chercher de futurs collaborateurs au sein d'Ifremer où les compétences sont nombreuses, puis sur un plan international, en m'inscrivant notamment dans des forums de discussions. J'ai essayé de chercher des idées originales et je me suis efforcé de faire preuve d'autonomie et de curiosité quand j'ai abordé des domaines qui ne m'étaient pas familiers. Une fois ceci fait, j'ai eu plus de loisir pour faire des choix scientifiques quant aux thèmes que j'allais étudier, et pour mûrir des projets de recherches.

De plus, je me rapidement intégré et j'ai participé activement dans les nombreuses collaborations internes (journées thématiques, journées techniques, groupements de recherche, conférences, formations, séminaires), me permettant de me faire connaître au sein de l'institut et de travailler avec des équipes différentes. Lorsque l'auditoire n'était pas forcément spécialisé dans mon domaine, j'ai réussi à rendre mon travail plus accessible et compréhensible, sous forme de posters ou de présentations orales plus ludiques.

Egalement, j'ai eu l'occasion de communiquer mes résultats en anglais à des colloques de rang internationaux, d'échanger avec des chercheurs de ma discipline et de me construire un véritable réseau de connaissances.

Enfin, suite à ma formation aux DEB modèles, j'ai pu activement participer à un projet d'échange franco-néerlandais (DEBIB project, Ifremer – NIOZ (Netherlands Institute of Sea Research, Texel)) financé par EGIDE. Après une première rencontre en France, je me suis rendu au Pays-Bas pour travailler seul avec l'équipe hollandaise. Cette expérience a été très enrichissante par l'échange et le travail en équipe en anglais mais surtout par toute la préparation et l'organisation que ça m'a demandé (ordre du jour, planning, rapport).

Compétences personnelles : Si je devais lister les compétences que j'ai développées durant ce projet de 3 ans, je dirais par ordre d'importance: adaptabilité et réactivité, rigueur, innovation, communication, travail d'équipe et curiosité.

5. RESULTATS, IMPACTS

Pour laboratoire, équipe, partenaires du projet, recherche, économie, société

En plus de mon manuscrit de thèse, ce travail va donner lieu à des articles scientifiques, qui devraient être soumis dans un délai très proche. En effet, du fait d'expérimentation longue et de l'intégration des résultats au modèle mis en place et écrit sous ma propre initiative, je n'ai pas eu le temps de rédiger de publications dans des articles scientifiques, les communications orales ayant été privilégiées. Par contre, à présent que le code est réalisé et les contacts pris avec mes différents collaborateurs, plusieurs articles devraient être issus de ce travail de thèse. Ces articles devraient contribuer à la notoriété du laboratoire et renforcer sa position. La mise en œuvre d'un modèle de bioaccumulation et son inversion étend le champ de compétence de l'équipe très impliquée dans les réseaux de surveillance.

Conjointement aux mesures réalisées sur le terrain, le modèle est un **outil de choix** pour intégrer la variabilité du milieu et la diversité des processus mis en jeu. Il peut devenir un **outil pertinent** dans la validation et l'optimisation de l'utilisation des moules comme bioindicateurs quantitatifs, en reproduisant aussi fidèlement que possible l'importance relative des différents processus et leurs variations spatio-temporelles. En reliant les concentrations dans les organismes vivants à celles dans l'eau, le modèle permet de comprendre et prédéfinir les principales voies de contamination des moules (à partir de l'eau et/ou à partir de la nourriture) et les variables (chimiques, biologiques et environnementales) qui interviennent dans le processus de contamination. C'est ainsi un **outil de recherche** qui sert à améliorer et à rassembler l'état des connaissances sur le comportement du milieu, mais il peut également, à terme, être employé comme **outil d'aide à la décision**. En effet, la compréhension et l'évaluation de la contamination chimique effective des sites quelles que soient les conditions trophiques rencontrées dans le golfe du Lion est possible, en s'affranchissant des différences physiologiques dues au trophisme. La vision intégrée et globale du processus de bioaccumulation simulée par le modèle, avec ses variations spatiales et temporelles, donne des indications parlantes de l'évolution de la contamination côtière. En considérant ses limites d'application, le modèle peut devenir un véritable **outil opérationnel** pour les réseaux de surveillance.

Mes pistes professionnelles et mon plan d'action

Pour ma part, ce travail de trois ans m'a donné l'envie de poursuivre dans ce domaine de la recherche appliquée. Ainsi, suite à mes résultats et au modèle développé, je suis actuellement entrain de rédiger un projet d'étude, dans la continuité de ce travail qui ouvre de nombreuses perspectives. A ce jour, je l'ai proposé à différentes équipes internationales impliquées dans cette problématique et des retours très positifs ont eu lieu. Projet en cours. A suivre. Recherche de financements.

- Mise en œuvre d'un réseau international pour aller plus loin dans la démarche réalisée lors du projet de thèse : validation et application de l'outil mis en place, amélioration.
- Pistes découlant de l'expérience de la thèse,
- Gérer, chercher et convaincre en connaissances de cause.

Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen.

Résumé : Le suivi de la contamination côtière par les métaux, au moyen de bivalves du genre *Mytilus*, est de pratique courante dans de nombreux programmes de surveillance à travers le monde. La bioaccumulation résulte d'une interaction entre facteurs physiologiques (croissance, perte de poids, absorption, stockage), chimiques (transferts métaux, spéciation, biodisponibilité) et environnementaux (température, MES, chlorophylle). L'étude et la modélisation de ces interactions est d'un intérêt considérable pour la compréhension des phénomènes et l'interprétation de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule. Compte tenu des objectifs de l'étude, afin d'intégrer l'effet de l'état physiologique de l'organisme bioindicateur, le modèle de bioaccumulation choisi suit le concept d'un modèle cinétique à base énergétique, par un couplage d'un modèle de croissance (modèle DEB : à budget énergétique dynamique) à un modèle simple d'accumulation.

Afin de le paramétrer et de le calibrer, une étude cinétique d'accumulation (6 mois) et de décontamination (3 mois) a été réalisée pour cinq métaux (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn), par la technique des transplants, sur trois sites d'étude aux potentiels trophiques et chimiques différents (Baie du Lazaret, Etang de Bages et l'île de Port-Cros). En plus de traiter de l'accumulation des métaux traces à partir de la voie dissoute et particulaire, le modèle tient compte de la biologie de l'individu et permet de quantifier l'effet de la croissance et des changements environnementaux, tant chimiques que nutritifs, sur la bioaccumulation. L'accumulation des métaux traces se fait à partir de l'eau et/ou de la nourriture alors que l'élimination se fait lors d'étapes physiologiques telles que la reproduction ou directement par excrétion dans le milieu. La contribution de la physiologie de l'organisme détermine des variables d'état tels que le soma, les réserves et le compartiment reproductif, dont les variations dans le temps influencent les cinétiques de capture et d'élimination au sein de l'organisme. Reliant par une méthode explicative les concentrations dans l'organisme à celle du milieu, le modèle permet d'évaluer la contamination effective des sites en s'affranchissant des différences physiologiques dues au trophisme. Cette application a été réalisée sur le réseau de surveillance français RINBIO par analyse inverse.

Mots-clés : Bioindicateur, moule, *Mytilus galloprovincialis*, bioaccumulation, métaux traces, modèle, Budget énergétique dynamique, surveillance.

Modeling trace metals (Hg, Cd, Pb, Cu and Zn) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*.

Abstract: Monitoring coastal contamination of trace metals using bivalve molluscs as quantitative bioindicators is widely used in many international monitoring programs. The bioaccumulation of metal within an organism results from the interaction between physiological (growth, loss of weight, absorption, accumulation), chemical (metal concentration, speciation, bioavailability) and environmental factors (temperature, SPM, chlorophyll). By utilizing the parameters above in this study, it appears that modeling metal dynamics in marine mussels is a reliable tool. The model allows understanding the bioaccumulation process which results from the interactions between biological, chemical and environmental factors. One of the objective of this study was to couple a bioaccumulation model with a growth model (Dynamic Energy Budget model) in order to consider the changing physiological conditions of the mussel and their impact on metal concentration in tissue.

To build and calibrate such a model, *in situ* experiments to measure uptake (6 months) and elimination (3 months) kinetics were conducted for five metals (Hg, Cd, Pb, Cu and Zn), by transplantation, at three Mediterranean sites (Lazaret bay, Bages pond, and Port-Cros island). These sites were chosen on the basis of their contamination levels. A pharmacokinetic compartment model has been used to describe metal kinetics. It has been designed to account for changes in the physiological conditions of the organism, in relation to environmental conditions. Metal uptake from water and food were considered separately. Metal elimination results from reproduction and/or from direct excretion. The contribution of physiologically determined variables, such as body size and tissue composition, influencing the pharmacokinetics of the metals, were quantified. By combining environmental (chemical and abiotic factors) and biological (physiological, growth and bioaccumulation) data, the model constitutes an optimised biomonitoring tool which can be applied to various coastal environments. An application on French biointegrator network (RINBIO) has been carried by inverse analysis and allows us to assess the real contamination.

Keywords: Bioindicator, mussel, *Mytilus galloprovincialis*, bioaccumulation, trace metals, model, Dynamic Energy Budget, biomonitoring.