

UE 2: TOXICOLOGIE INDUSTRIELLE ET ENVIRONNEMENTALE

EC 2 : Eco toxicologie, Radiotoxicologie

Module : Ecotoxicologie

PLAN DU COURS

1 – DÉFINITIONS - HISTORIQUE

2- POSITIONNEMENT ET ENJEUX DE L'ÉCOTOXICOLOGIE

3 - PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS

4 – DEVENIR DES CONTAMINANTS DANS L'ENVIRONNEMENT

5 – DYNAMIQUES DES CONTAMINANTS DANS LES ORGANISMES VIVANTS

6- EFFETS BIOLOGIQUES DES CONTAMINANTS

7- MONITORAGE D'UNE CONTAMINATION

CONCLUSION

DÉFINITIONS - HISTORIQUE

Depuis la fin du XIX siècle:

- *l'ère chimique* caractérisée par l'augmentation croissante de l'emploi de produits chimiques dans les domaines les plus divers,
- plus de 100 000 produits chimiques utilisés dans l'industrie



CONTAMINANTS et **POLLUANTS** potentiels de l'écosystème global.

Ainsi prend naissance **L'ÉCOTOXICOLOGIE**

1- DÉFINITIONS

Le mot « **écotoxicologie** », utilisé pour la première fois en 1969 par **Truhaut**, résulte de la fusion des mots **écologie et toxicologie**

Écologie : étymologiquement : sciences de l'habitat, la science globale des **relations des organismes avec leur monde extérieur environnant** dans lequel sont incluses au sens large toutes les conditions d'existence. (haeckel, 1866)

La toxicologie correspond à « l'étude des effets néfastes d'agents chimiques ou physiques sur les organismes vivants»

1- Définitions de l'écotoxicologie

Truhaut (1969): prolongement de la **toxicologie** (étude **des effets des substances chimiques** sur la santé humaine), vers l'étude des effets des contaminants sur **l'écosystème**.

*Remarque: **Truhaut** semble avoir été le premier à utilisé le mot « **ecotoxicologie** » à partir de 1969. Médecin toxicologue, il a considéré l'écotoxicologie comme une extension de la toxicologie humaine à l'environnement et ainsi **adopté une vision réductionniste de l'ecotoxicologie***

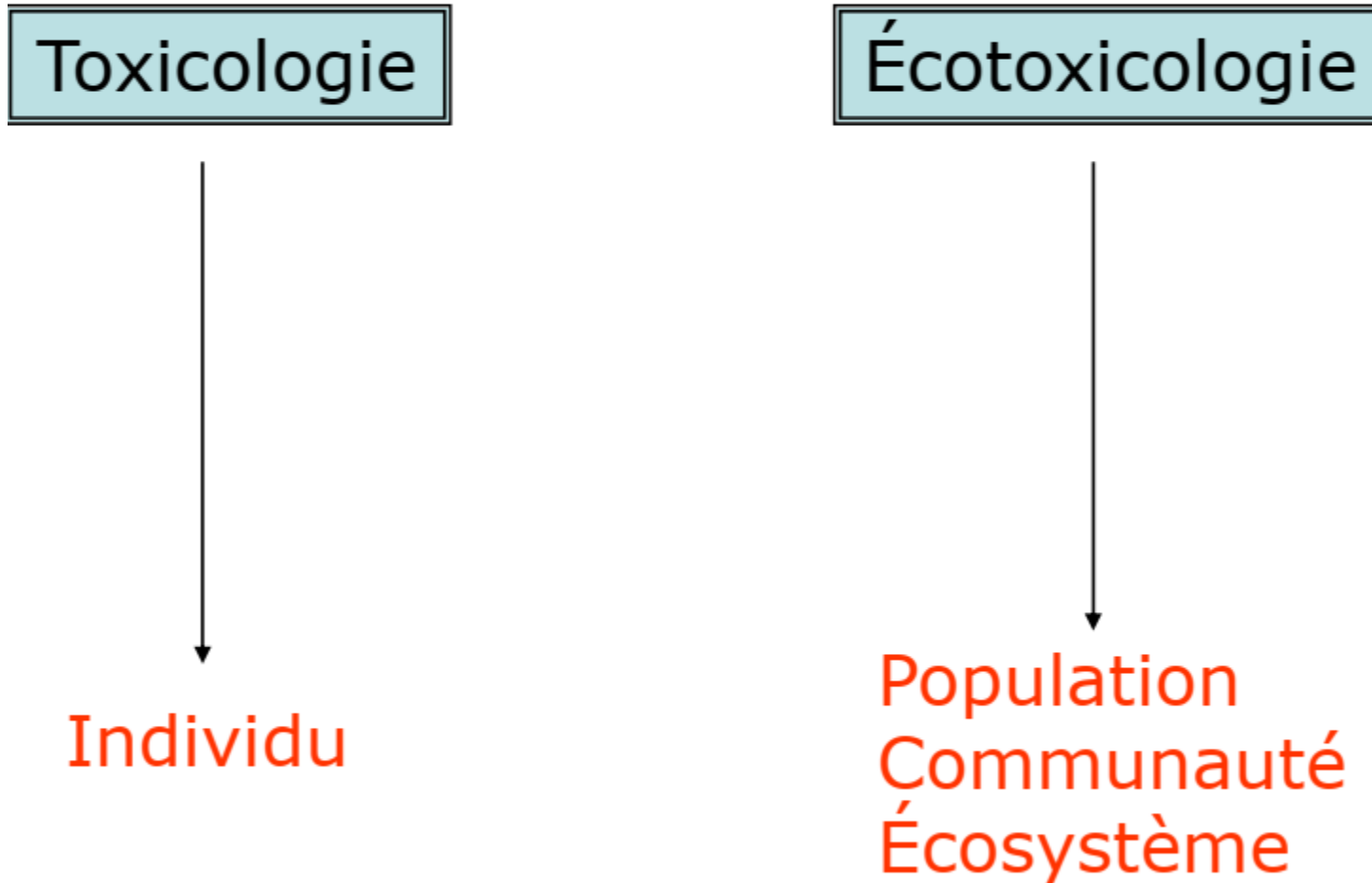
1- Définitions de l'écotoxicologie

Ramade (1979): science dont l'objet est l'étude des **modalités de contamination de l'environnement** par les agents polluants naturels ou artificiels produits par l'activité humaine ainsi que de leurs **mécanismes d'action et de leurs effets** sur l'ensemble des êtres vivants qui peuplent la biosphère.

Ramade est incontestablement une sommité en ecotoxicologie. Ecologiste, il a insisté sur une approche holistique de l'ecotoxicologie.

Chapman (2002): science (devant faire **l'intégration de la toxicologie et de l'écologie**) dont les objectifs sont de comprendre et prédire les effets des contaminants sur les **communautés naturelles**, pour des **régimes d'exposition réalistes** d'un point de vue environnemental.

Des enjeux différents



Une altération induite chez un individu n'a de pertinence en écotoxicologie que si elle a une répercussion sur la population voire la communauté concernée

OBJECTIFS :

1-Assurer la prévention par l'évaluation des dangers et des risques des polluants pour le monde vivant

- La mise sur le marché de substances ou de produits
(Substances chimiques, produits phytosanitaires, Biocides,
Médicaments humains et vétérinaires, cosmétiques, ...)*
- Les autorisations d'exploitation des installations classées*
- Classification et étiquetage des substances/ produits*

OBJECTIFS :

2-évaluer l'impact des polluants sur la population existante
(aquatique et terrestre)

-Surveillance de la qualité de l'environnement (biosurveillance)

-Caractérisation de l'état des milieux (indices biologiques, ...)

*-Evaluation de la toxicité des déchets et des boues
d'épandage...*

*Besoins de la recherche (développement méthodologiques ;
spécificité /sensibilité entre espèces ...)*

3-identifier les mécanismes de toxicité et d'écotoxicité

Huit éléments qui la caractérisent l'écotoxicologie

1. Une ouverture interdisciplinaire:

2. Des résultats d'analyses chimiques et toxiques obtenus en laboratoire (in vitro) et des résultats observés dans la nature (in situ). les bioessais de toxicité faits en laboratoire ; les bioindicateurs pris dans le milieu en révèlent les effets dans les conditions variables des écosystèmes.

3. Une attention prioritaire au milieu aquatique.

HISTORIQUE

Discipline jeune (années 1970): Nombreuses controverses liées aux catastrophes

Pluridisciplinaire: chimie, physique, mathématiques, biologie, écologie, etc...

Discipline sujette à des forces et des impératifs sociaux

HISTORIQUE

La pollution chimique s'est considérablement accentuée vers la fin du 19ème S :

- accroissement des populations
- avènement des technologies nouvelles issues de la révolution industrielle

Aujourd'hui, aucun écosystème n'est épargné : Des défaillances humaines et des comportements inadaptés sont à l'origine d'accidents graves ayant entraîné des catastrophes industrielles.

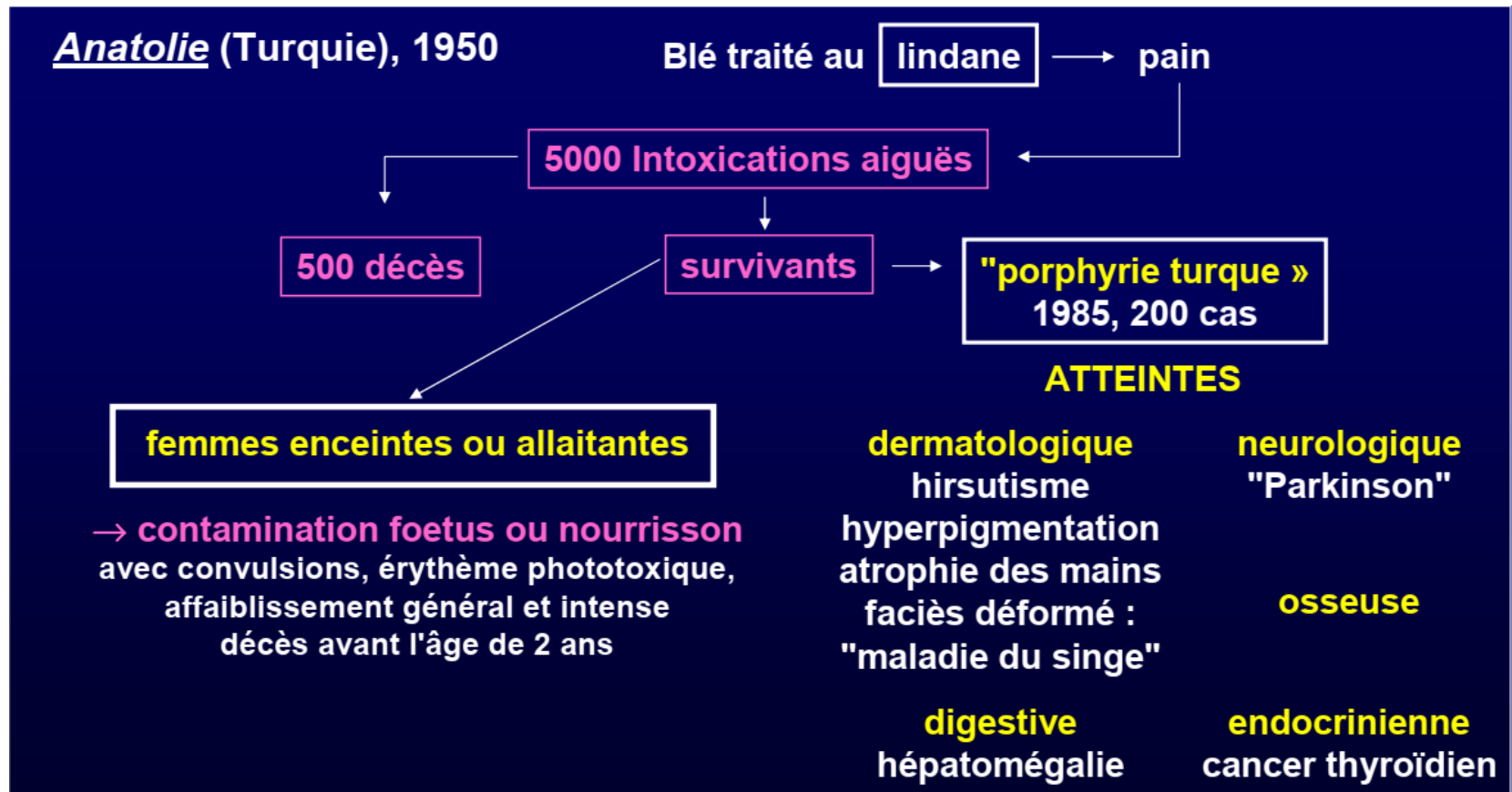
HISTORIQUE

La maladie de Itai Itai à Toyoma (Japon)

Cette maladie est apparue dès 1912 dans la ville de Toyoma, au Japon, en raison d'une **intoxication au cadmium**. Ce métal lourd a été rejeté en grande quantité par l'exploitation minière massive entre 1910 et 1945, contaminant, la rivière *Jinzu*, ses affluents et les cultures de riz de la région.. Cette maladie provoque un **ramollissement des os et une insuffisance rénale** et a été nommée ainsi par la population locale à cause des violentes douleurs aux articulations et à la colonne vertébrale. Les premiers cas de maladie dus à l'intoxication au cadmium ont été signalés en 1912.

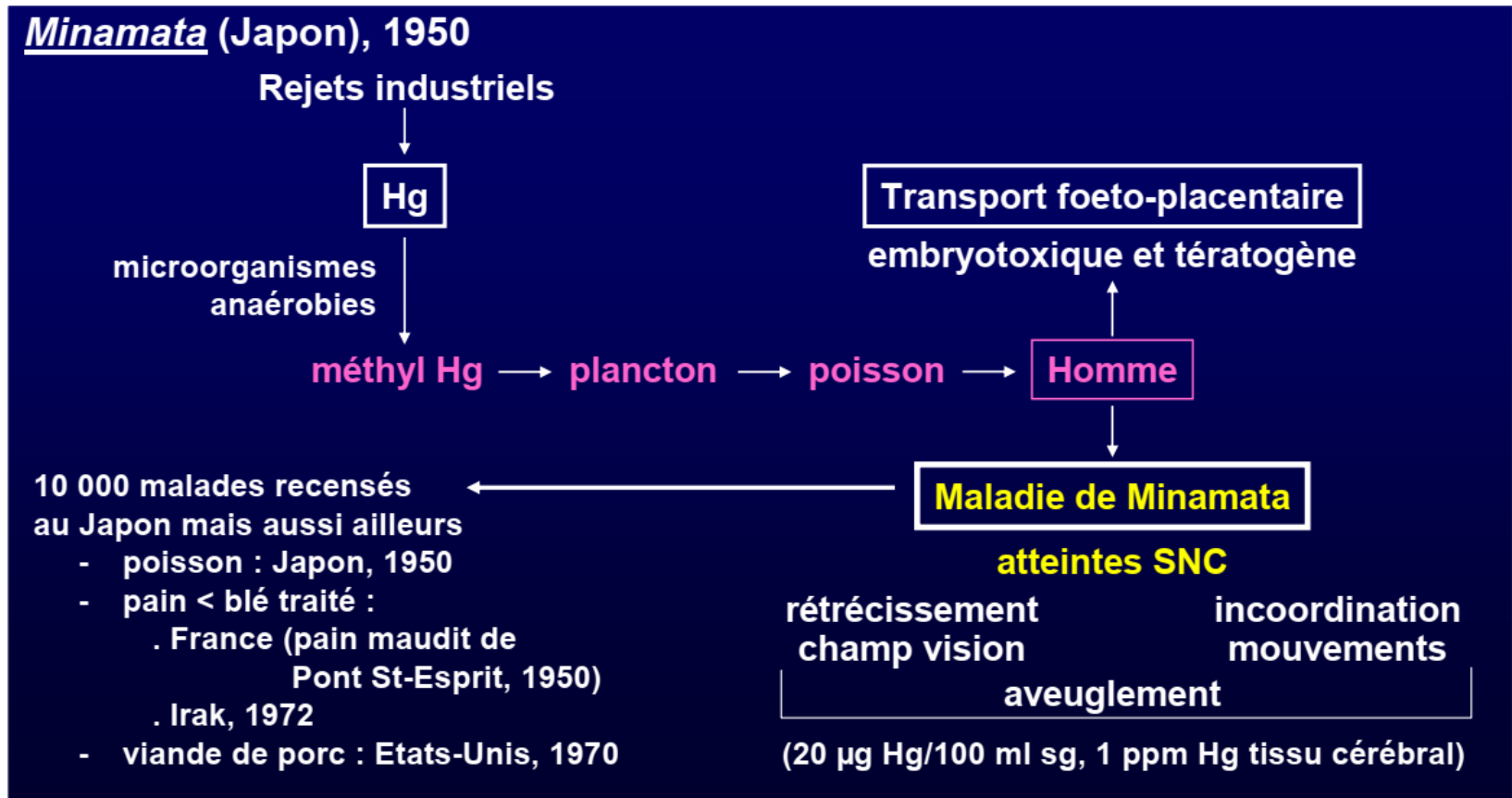
HISTORIQUE

Porphyrie turque, 1950



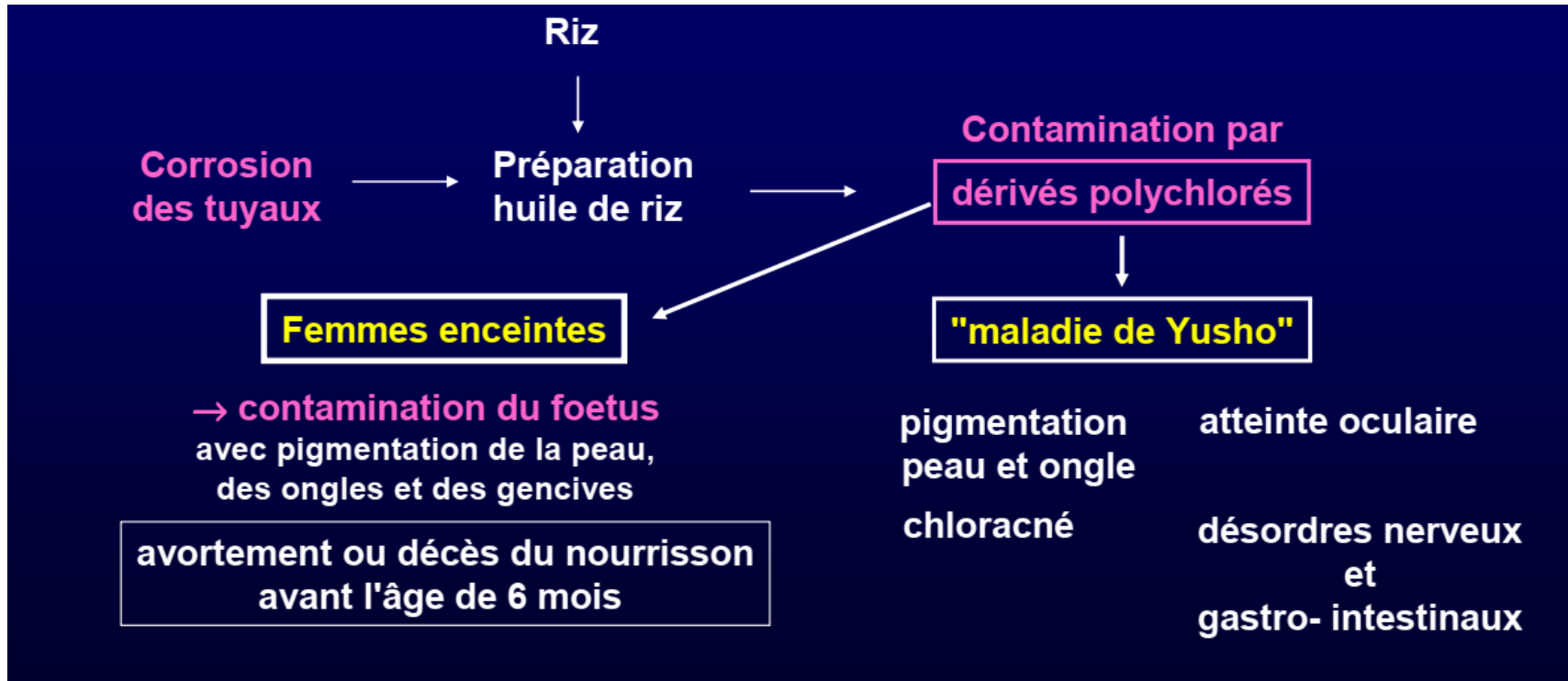
HISTORIQUE

Maladie de Minamata (société *Chisso* : une usine pétrochimique)



HISTORIQUE

Maladie de Yusho (Japon), 1966



HISTORIQUE

Seveso (Italie du Nord), juillet 1976

Seveso (Italie du Nord), juillet 1976

Synthèse trichlorophénol

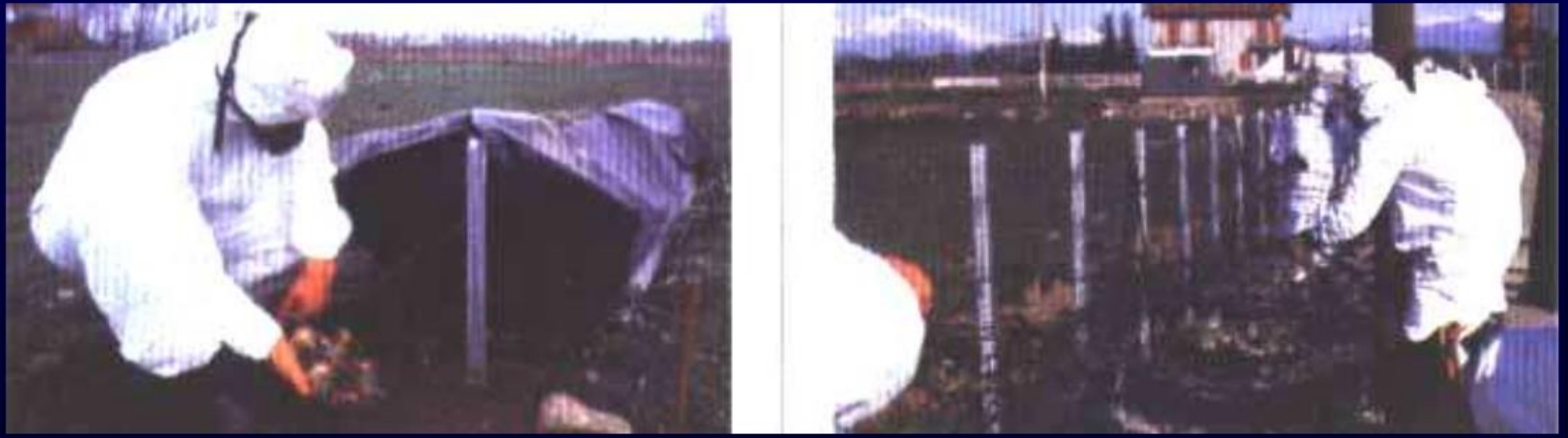
perte de contrôle
de la réaction
(surchauffe)

trichlorophénol >

dioxine >

destruction faune et flore
sur 35 ha

Homme :
toxicité limitée
(chloracné)



HISTORIQUE

Bhopal, Inde 1984

Bhopal (Inde), 2 décembre 1984, Union Carbide

H_2O
(rupture de vanne)



Méthylisocyanate



réaction exothermique



CARBARYL

surpression



nuage MIC

70 000 à 200 000 personnes

- 30 000 intoxications graves
(8 000 ulcérations cornéennes)
- 1 500 à 2 500 décès
(OAP toxique lésionnel)



HISTORIQUE

Thernobyl, 1986

Tchernobyl, 26 avril 1986

Perte de contrôle du réacteur nucléaire

non respect de plusieurs procédures
insuffisances en terme de sécurité
faiblesses du réacteur nucléaire

- deux explosions ont détruit le réacteur
 - **nuages radioactifs à partir du graphite en combustion**
(radioactivité libérée équivalente à 200 fois Hiroshima)

Décès immédiat de 31 personnes

Parmi les ouvriers utilisés pour le déblaiement (800.000)

- 125.000 souffrent d'affections chroniques
(augmentation du nombre de tumeurs, thyroïde) ;
- 10.000 sont décédés.

Contamination à distance ?

HISTORIQUE

Probo koala, Côte d'Ivoire, 2006

Stockage illégal de déchets chimiques. Côte d'Ivoire. 2,006.

- Environ **500 tonnes** d'un mélange d'huile de fioul lourd, de soude caustique et de sulfure d'hydrogène (de pétrole) ont été envoyés en Côte-d'Ivoire par la société **Trafigura** et stockés **indifféremment** dans diverses localités près d'Abidjan, entraînant de fortes **émanations de gaz dangereuses** .
- **Conséquences: 17 personnes sont mortes et plus de 30.000 Ivoiriens ont été intoxiqués**, présentant de graves symptômes (maux de tête, affections de la peau, etc.)



HISTORIQUE

Les effets du pesticide DDT

Le DDT (dichlorodiphényldichloroéthane) est un insecticide de la famille chimique des organochlorés.

Ce produit a été intensément utilisé à partir du début de la deuxième guerre mondiale contre les insectes ravageurs des cultures et les insectes porteurs de maladie (malaria, typhus...) avec un certain succès

Cependant, ce pesticide a également démontré des effets toxiques très importants vis à vis des populations aquatiques et terrestres dans les régions régulièrement traitées pour la démoustication.

Les effets du pesticide DDT

Selon différents auteurs, le DDT est en partie responsable du **déclin sévère des populations** européennes et nord-américaines **d'oiseaux piscivores** (mangeurs de poissons) et des oiseaux de proie, à travers un **amincissement de la coquille des œufs** (*Hickey, 1968 ; Peakall, 1970 ; Ratcliffe, 1970*). En effet, le DDT, ingéré à travers la consommation de poissons, empêche la formation normale de la coquille d'oeuf : celle-ci est parfois si fine qu'elle est cassée lors de la couvée. Bien qu'interdit depuis les années 70, **on le retrouve encore aujourd'hui dans les sols et les eaux en raison de sa faible biodégradabilité.**



Publicités vantant l'usage du DDT dans les maisons et les cultures



Épandage du DDT sans protection

CATASTROPHES NATURELLES

Année/lieu de l'intoxication	Mise en évidence du rôle du CO ₂	Conséquences cliniques
Lacs volcaniques et volcan [41]		
<p>1979 Indonésie L'émanation de gaz carbonique du volcan Sinila.</p>		139 morts.
<p>1984 Cameroun Sur 200 mètres d'une route venant du lac Monoun, 37 personnes ont été tuées par un nuage de gaz qui se dispersa en 4 heures.</p>	<p>Les mesures effectuées six mois plus tard sur des échantillons d'eau de la profondeur du lac mettaient en évidence du CO₂ encore effervescent. La présence d'un autre gaz n'a toutefois pas pu être exclue.</p>	37 morts.
<p>1986 Cameroun Sur une zone de 20 km aux alentours du lac Nyo, 3 200 à 6 700 personnes ont été victimes d'un gaz toxique surgi du lac.</p>	<p>Le gaz incriminé était le CO₂, seul gaz toxique retrouvé dans des échantillons d'eau du lac. Les séquelles observées, essentiellement cutanées, ont cependant fait suspecter la présence conjointe d'H₂S et d'anhydride sulfureux en concentration minime.</p>	<p>Plus de 1 700 décès. Plus de 800 personnes ont été hospitalisées.</p>

Dr Manda Pierre - Laboratoire de
Toxicologie/UFR Sciences Pharmaceutiques

Ces accidents révèlent :

- les conséquences néfastes pour l'Homme* pouvant résulter de la pollution de l'environnement
- la transformation* possible dans les milieux naturels de *certains polluants en des formes plus toxiques*
- et leur *transfert* possible via les chaînes alimentaires

Institutions exerçant dans le domaine de la toxicologie et/ou ecotoxicologie

- **FAO (Food Agricultural Organization)** et **WHO (World Health Organization)** qui ont précisé, à partir de 1962, **des doses journalières admissibles (DJA) de pesticides** et autres substances toxiques dans les aliments.
- **USNAS (United States National Academy of Science)** et **USNRC (United States National Research Council)** qui ont entrepris, en 1965, les **analyses de risque toxicologique**.
- **ACGIH (American Conférence of Governmental Industriel Hygienists)**,
- **NIOSH (National Institute of Safety and Health)**
- et **ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry)** qui ont publié aux États-Unis, depuis 1968, **des profils toxicologiques, des mesures de toxicité et des seuils d'exposition pour de nombreuses substances chimiques**; de plus, **OSHA (Occupational Safety and Health Administration)**,

Institutions exerçant dans le domaine de la toxicologie et/ou ecotoxicologie

USEPA (United States Environmental Protection Agency) et **USFDA** (United States Food and Drug Administration) ont réglementé, à partir de 1970, **les procédures d'évaluation toxicologique et de toxicovigilance** contre les substances toxiques.

- **IARC** (International Agency for Research on Cancer) qui a validé et classifié, depuis 1980, les **agents cancérigènes**.

- **OECD** (Organization of Economic Cooperation and Development) qui a précisé, en 1981, les « **bonnes pratiques de laboratoire** » pour l'utilisation des substances toxiques.

PLAN DU COURS

1 – Définitions

**2- positionnement et enjeux socio-économiques
de l'écotoxicologie**

3 - principaux types de polluants

4 – Devenir des contaminants dans l'environnement

**5 – Dynamiques des contaminants dans les organismes
vivants**

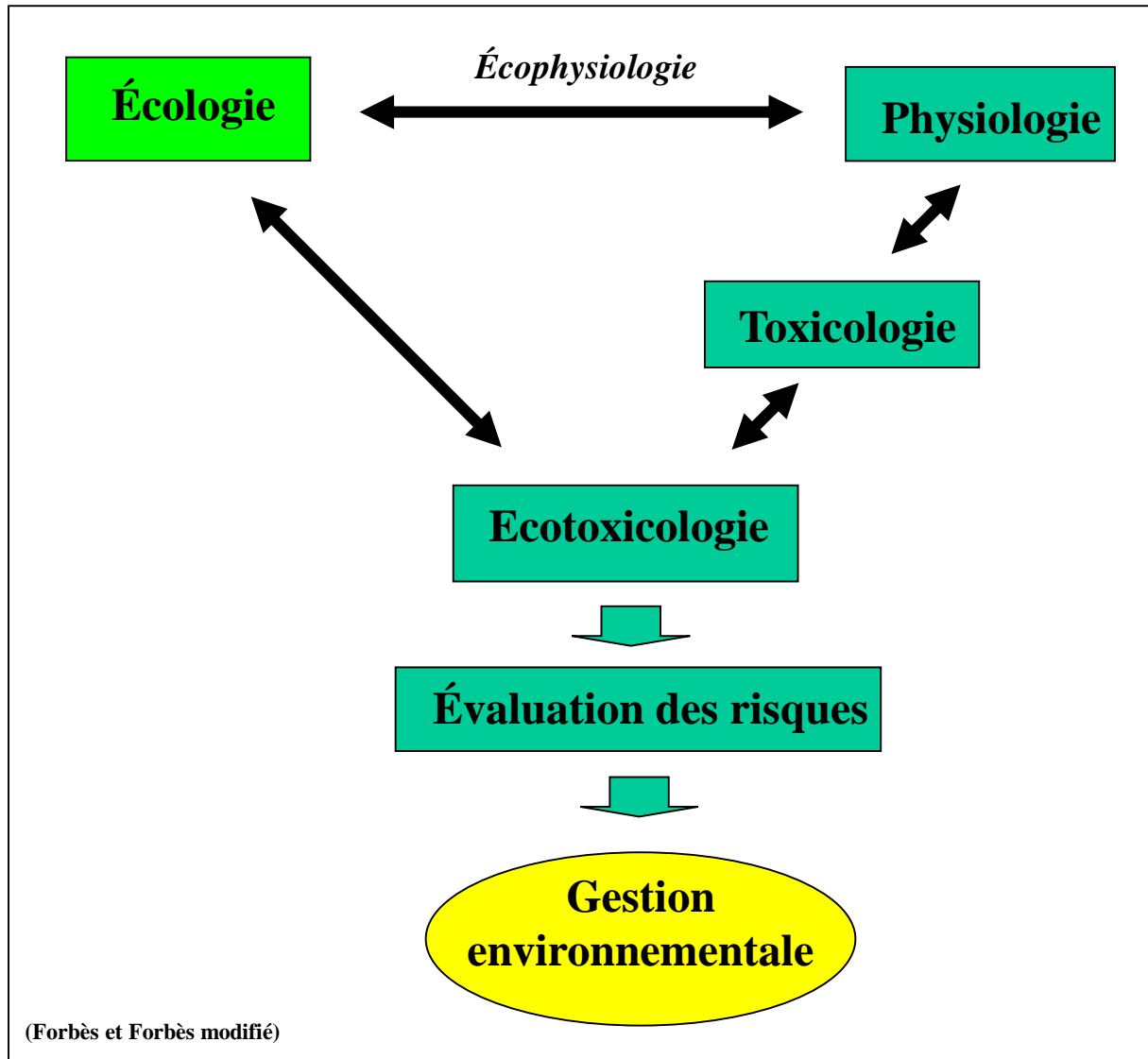
6- Effets biologiques des contaminants

7- Monitoring d'une contamination

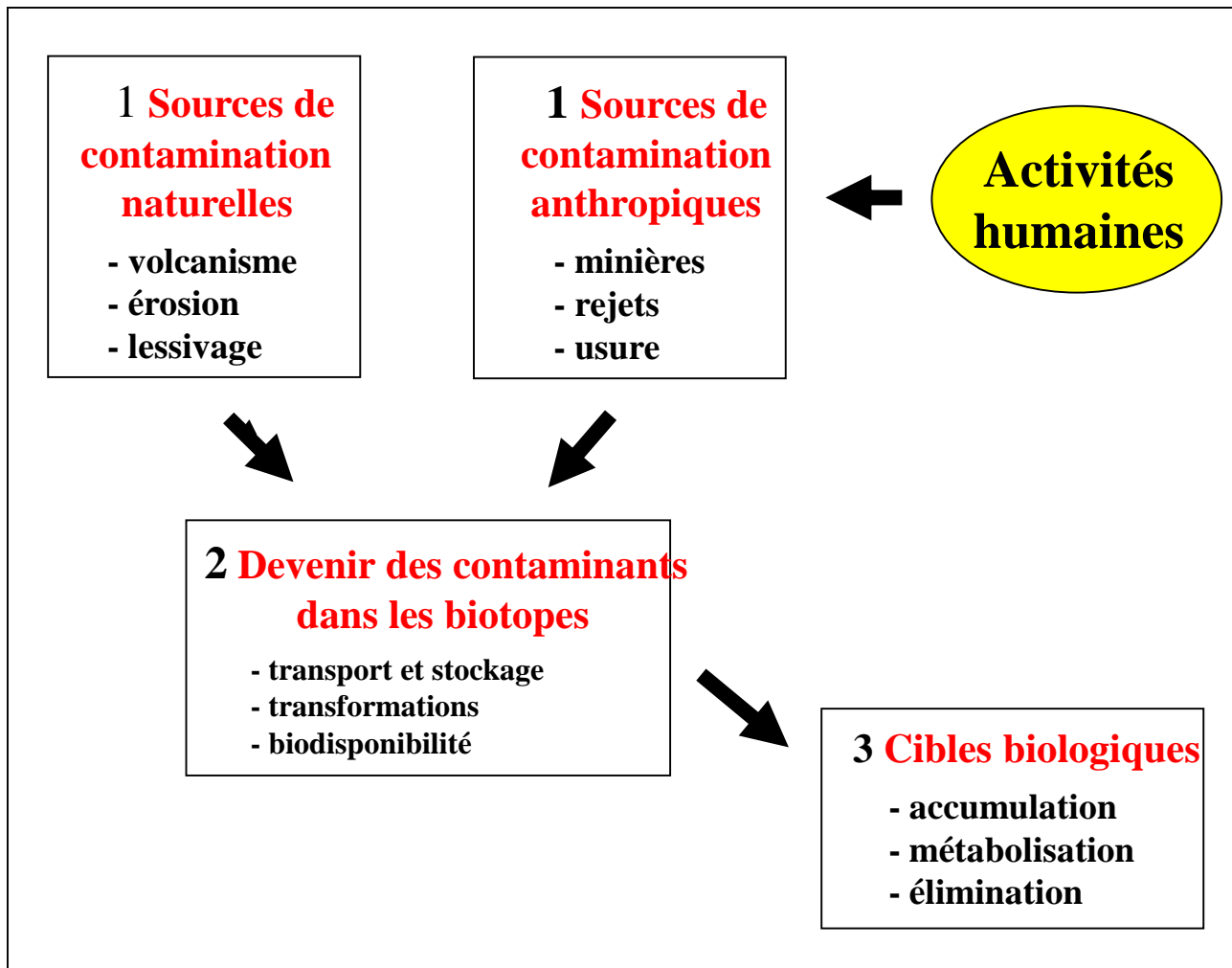
Conclusion

Éléments bibliographiques

2- Position de l'écotoxicologie



Composantes d'une étude écotoxicologique



Sources de pollutions naturelles



Krakatoa



Métaux lourds
Particules
Composés acides

...

perso.orange.fr/.../images/air/03_krakatoa.jpg

www.futura-sciences.com/.../686/or_031.jpg

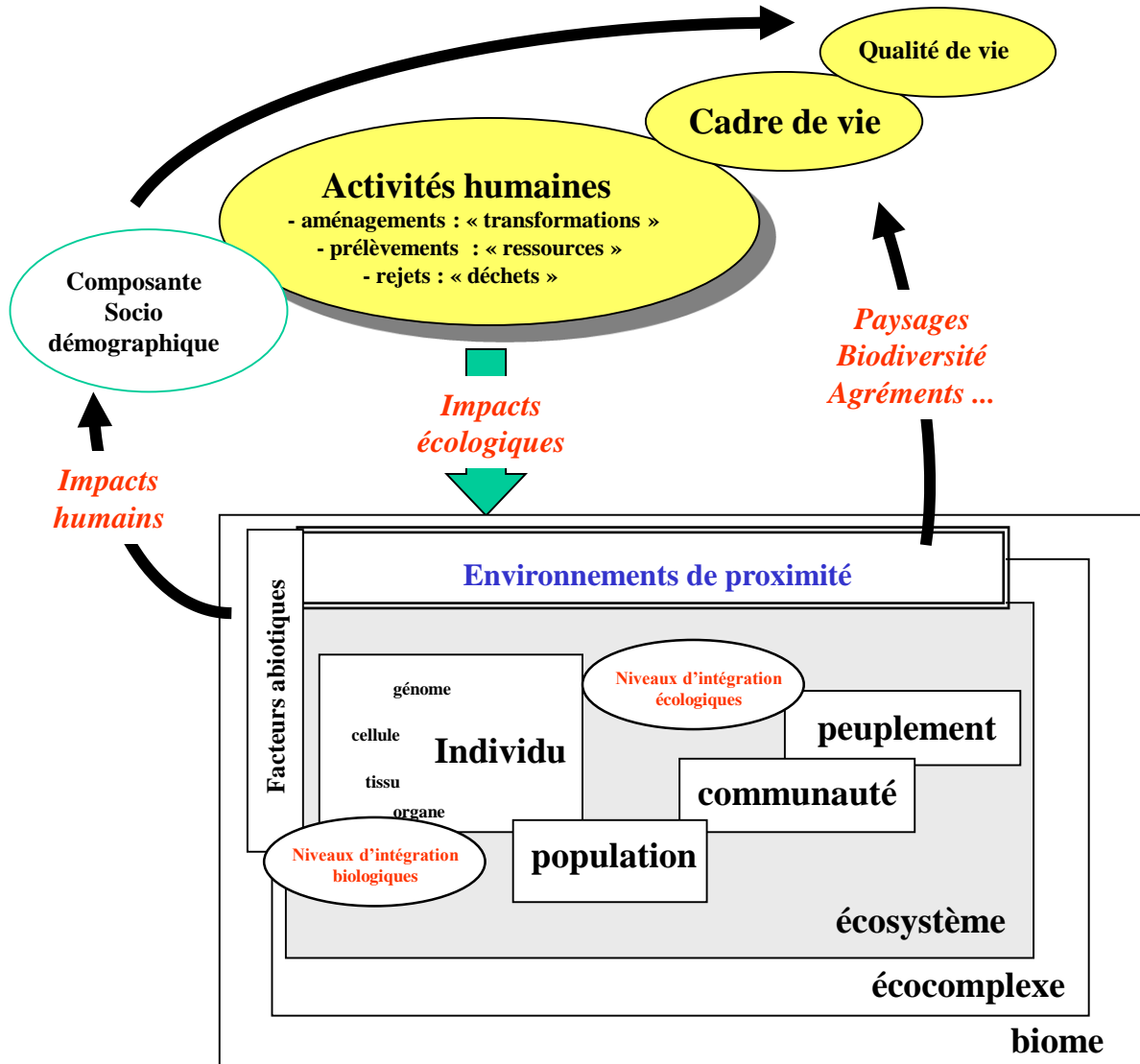


www.marclemo.com/cevennes/zones/can_hospitale...



www.bzh-explorier.com/local/cache-vignettes/L3. 32

Causes anthropiques



static.howstuffworks.com/gif/ozone-pollution-...



sellingstupid.files.wordpress.com/2003/04/pol...

Causes anthropiques

1-Sources ponctuelles: Les rejets d'agents toxiques qui ont lieu à des points précis:

- Effluents industriels ou municipaux
- Emissions d'aérosols, gaz et vapeurs des cheminées d'industries,
- Déversement de composés chimiques concentrés à partir de camions,
- Pertes de pétroles et autres substances chimiques à partir de navires ;
- Fuites par des fissures dans des fosses à purin ;
- Rejets à la suite d'explosions dans des usines ;
- Rejets lors d'incendies avec présence de matières toxiques.....

Ces différentes sources peuvent être quantifiées et inventoriées, ce qui aide leur gestion environnementale. Elles peuvent aussi être contrôlées, d'où l'appellation « contrôle à la source »,

Causes anthropiques

2-Sources diffuses: se produisent à des fréquences irrégulières, les rejets étant ainsi peu prévisibles.

- Emissions de HAP, monoxyde de carbone et DF issus des systèmes de chauffage ;
- Eaux de drainage agricole après l'emploi de pesticides et (ou) d'engrais ;
- Transport par voie aérienne, sur de longues distances, de diverses substances ayant des potentiels toxiques (HAP, DF chlorés, métaux lourds, dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, pesticides organochlorés, etc.) ;
- Transport dans l'eau, sur de longues distances, de métaux lourds et de pesticides de longues durées.

La quantification de ces sources est difficile à préciser. De plus, leur contrôle à la source est partiel, voire irréalisable.

Causes anthropiques

Sources multiples

De façon générale, **les sources** des agents toxiques sont généralement **multiples**, car ceux-ci proviennent non seulement de certaines sources ponctuelles, mais aussi de diverses sources diffuses.

Sources et diversité des polluants

Accroissement démographique
+
Développement technologique
=
**Augmentation de la pression anthropique
sur les écosystèmes**

- * **Les activités agricoles : engrais, pesticides, irrigation, espaces**
- * **La production industrielles : rejets toxiques, nuisances olfactives ...**
- * **Les productions et utilisations énergétiques : ressources et déchets**
- * **Le phénomène urbain : espaces, transports, rejets, nuisances**
- * **Les transferts des biens, des services et des personnes**

- * **Très grande diversité de molécules et de produits**
- * **Commercialisation de molécules de synthèse**
- * **Diffusion planétaire**
- * **Pollution de tous les milieux**

Enjeux socio-économiques de l'écotoxicologie

Risque "Santé"

- Maladies : respiratoires, cutanées, digestives ...
- Perturbations génétiques : cancers, tératogénèse
- Maladies dégénératives : Alzheimer (aluminium ?)
- Développement psychologique : saturnisme ...

Coûts économiques

- Réhabilitation de sites pollués : sols, rivières
- Processus de fabrication moins polluants
- Dédommagements suite à des accidents écologiques
- Mise en conformité / législation
- Recherche et développement
- Évolution des marchés / demande des consommateurs

Orientations politiques

- Système de contraintes juridiques : lois, décrets, ..
- Mesures d'encadrement : financier, conseil, ...
- Décisions d'aménagement, de restauration, ...
- Campagnes de formation et d'information

PLAN DU COURS

1 – Définitions

2- Positionnement et enjeux de l'écotoxicologie

3 – PRINCIPAUX TYPES DE POLLUANTS

4 – Devenir des contaminants dans l'environnement

5 – Dynamiques des contaminants dans les organismes vivants

6- Effets biologiques des contaminants

7- Monitoring d'une contamination

Conclusion

Éléments bibliographiques

3- Grandes classes de polluants

Polluant

Definition

Agents qui exercent des influences perturbatrices sur l'environnement.

Origine

- **Agents polluants naturels.** Laves et fumées de volcans, coliformes fécaux transférés de sols vers des eaux marines lors de longues pluies.
- **Agents polluants artificiels.** Effluents déversés, insecticides agricoles, etc.

3- Grandes classes de polluants

Polluant

Nature

- **Agents polluants chimiques.** Pesticides, excès de lisier de porc, oxydes d'azote émis par les automobiles, etc.
- **Agents polluants physiques.** Rayons ultraviolets trop abondants pour les larves de morue de l'Atlantique, sons des décollages et atterrissages d'avions, crues majeures, etc.
- **Agents polluants biologiques.** Nombreuses bactéries de biodégradation qui épuisent l'oxygène local d'un cours d'eau, streptocoques et staphylocoques de neiges usées.

3- Grandes classes de polluants

Polluant

Effet

- Pollution, soit une « perturbation de l'équilibre naturel de l'environnement ». Elle est lentement réversible après le retrait du polluant.

Contrôle

- Prévention, lorsque cela est possible.

3- Grandes classes de polluants

contaminants

Définition

- agents qui ont des teneurs élevées par rapport aux teneurs naturelles normales (Francis, 1994)

Origine

- **agents contaminants naturels.** soufre des émanations volcaniques, métaux issus d'un dragage
- **Agents contaminants artificiels.** Biphényles polychlorés (BPC), herbicide courant 2,4-D (acide dichlorophénoxyacétique)

3- Grandes classes de polluants

contaminants

Nature

- *Agents contaminants chimiques*. Métaux lourds en excès, organochlorés en général, pesticides synthétiques, etc.
- *Agents contaminants microbiologiques*. Salmonelles pathogènes des eaux des lieux d'enfouissement sanitaires, bactéries fécales et autres agents pathogènes dans les eaux de baignade.

Effet

- Contamination, soit « un déséquilibre des teneurs naturelles » (Francis, 1994) ; sa réversibilité se révèle souvent lente.

Contrôle

- Surveillance des dépassements des critères de qualité, Un critère de qualité retenu pour un règlement devient une norme.

3- Grandes classes de polluants

Agents toxiques

Définition

- Agents, qui à cause de leurs teneurs excessives, « occasionnent des effets néfastes dans des organismes biologiques »

Origine

- Agents toxiques naturels. Cadmium et plomb en concentrations excessives, nicotine de la cigarette,
- Agents toxiques artificiels. insecticides organophosphates

3- Grandes classes de polluants

Agents toxiques

Nature

- **Agents toxiques chimiques.** Monoxyde de carbone, métaux lourds sur un terrain de fonderie,
- **Agents toxiques physiques.** Radioactivité du plutonium des centrales nucléaires, excès de turbidité pour la photosynthèse des algues, abus de rayons ultraviolets B cancérogènes, etc.

Effet

- Toxicité, soit « un ensemble variable d'effets néfastes »; réversible,

Contrôle

- **Surveillance des dépassements des seuils de toxicité** (basses teneurs à partir desquelles une toxicité débute), déterminants pour établir des critères de qualité

3- Grandes classes de polluants

Complémentarité des types d'agents

Exemple: remplissage de réservoirs hydroélectriques d'un barrage :

- les inondations ont provoqué une pollution organique:

par une prolifération de micro-organismes de biodégradation.

Conditions anaérobies en profondeur et une baisse du PH dans ces réservoirs.

- Ces facteurs ont favorisé une méthylation du mercure local d'origine géologique. Le mercure méthylé étant facilement bioaccumulé, la contamination de mercure méthylé dans les réservoirs a été amplifiée chez les poissons, surtout les brochets et les dorés piscivores. Comme les oiseaux locaux ont consommé régulièrement ces poissons durant plusieurs années, ils ont été contaminés à leur tour par le mercure méthylé .

Chez les populations riveraines très contaminées, on a décelé un début de paresthésie nerveuse qui peut être liée à la toxicité du mercure méthylé.

3- Grandes classes de polluants

Complémentarité des types d'agents

De façon générale, nous pouvons considérer **que tout agent toxique est un contaminant et un polluant, mais que la réciproque ne s'applique pas**. De fait, tout polluant ou tout contaminant n'est pas nécessairement toxique, car sa toxicité exige une teneur excessive.

Critères	Classification par ordre croissant
Nombre de composés	Agents toxiques < contaminants < polluants
Déséquilibre provoqué	Polluants < contaminants < agents toxiques

3- Grandes classes de contaminants

Deux grandes classes:

1- Les macro-polluants, dont les apports anthropiques peuvent perturbent les cycles biogéochimiques

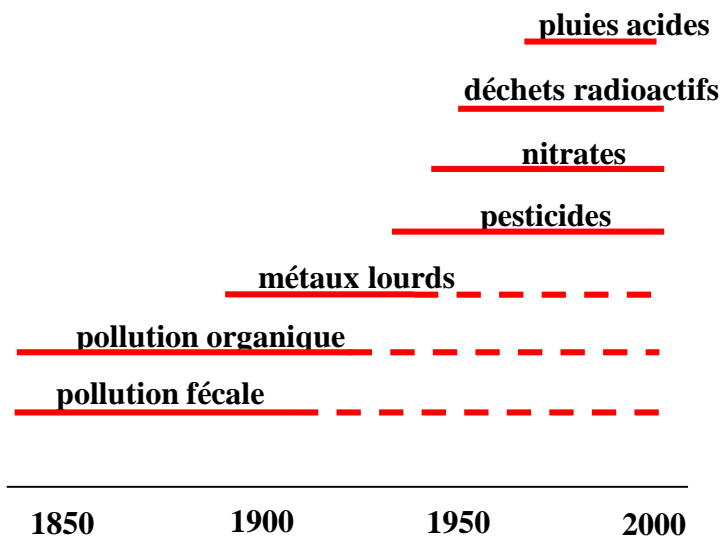
- Matière organique: biodégradable, impact sur le cycle de l'O₂
- Azote Nitrate, Ammoniac: Impact sur la photosynthèse, eutrophisation
- Phosphore: Impact sur la photosynthèse, eutrophisation

2- les micro-polluants susceptible d'avoir un impact toxique à des concentrations très faibles, ($\mu\text{g/l}$, ng/l)

- Troubles métaboliques à partir de doses très faibles
- Sources diffuses et difficilement contrôlables
- Pénétration aisée dans l'organisme
- Temps de demi-vie assez long et dégradation limitée
- Détection et analyse délicates

Classe de micropolluants

historique



Actuellement, environ 100 000 molécules sur le marché, dont certaines, ou leurs métabolites, sont toxiques

Micropolluants minéraux :

Métaux traces: arsenic (As), cadmium (Cd), cuivre (Cu), chrome (Cr), mercure (Hg), nickel (Ni), plomb (Pb)

Amiante,
Fluorocarbones

Micropolluants organiques :

Polychlorobiphényles (PCB), Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), Solvants chlorés, dérivés du benzène, phénols et dérivés, pesticides ...

•Radioéléments :

radon 222, césium 137

Métaux traces

-Les métaux sont définis à partir du tableau périodique des éléments.

- Excellente conductivité de la chaleur et de l'électricité
- Propriétés de former des charges positives (cations)

Métaux : origine naturelle, flux modifiés par intervention humaine

Métaux traces

La présence de métaux dans le milieu est

- **d'origine naturelle**, du fait de la nature géochimique des terrains drainés par les cours d'eau ou l'aquifère.
- **Les activités anthropiques** peuvent conduire à une augmentation de ces concentrations naturelles

Métaux traces

Éléments non métalliques

Métalloïdes

Eléments traces métalliques

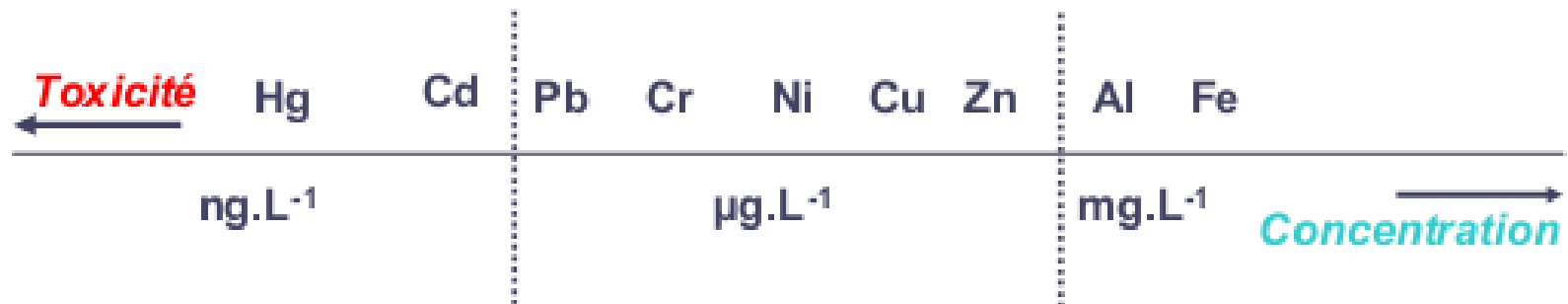
Ia		IIa												IIIa	IVa	Va	Via	VIIa	O																																																								
1	H																		He																																																								
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																																																									
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																																																									
			IIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII				IB	IIb	IIIa	IVa	Va	Via	VIIa	O																																																								
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																																																									
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																																																									
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																																																									
7	Fr	Ra	Ac	<table border="1"> <thead> <tr> <th>58</th><th>59</th><th>60</th><th>61</th><th>62</th><th>63</th><th>64</th><th>65</th><th>66</th><th>67</th><th>68</th><th>69</th><th>70</th><th>71</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>90</td><td>91</td><td>92</td><td>93</td><td>94</td><td>95</td><td>96</td><td>97</td><td>98</td><td>99</td><td>100</td><td>101</td><td>102</td><td>103</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71																																																														
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																																														
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103																																																														
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																																														

Numbers between brackets are maximums of the most stable or most common isotopes.
Atomic weights are conform to the tables of the International Union of Pure and Applied Chemistry, vol. 56, IUPAC 1994. Scaled to Ar (H¹) = 12

Métaux traces

Abondance dans les milieux aquatiques

- Ordre de grandeur:



Métaux traces

Eléments	Symbole	Indispensable à faibles conc.		Toxiques à fortes conc.	
		Végétaux	Animaux	Végétaux	Animaux
Arsenic	As		*	*	*
Bore	B	*		*	
Cobalt	Co	*	*		*
Chrome	Cr		*	*	*
Cuivre	Cu	*	*	*	*
Etain	Sn		*		*
Fluor	F		*		
Fer	Fe	*	*		
Iode	I		*		*
Manganèse	Mn	*	*	*	
Molybdène	Mo	*	*		*
Nickel	Ni	*	*	*	*
Sélénium	Se		*		*
Silicium	Si		*		*
Vanadium	V		*	*	*
Zinc	Zn	*	*	*	*
cadmium	Cd			*	*
Mercure	Hg			*	*
Plomb	Pb			*	*
Thallium	Tl			*	*

Tableau 1-7: Éléments métalliques traces indispensables aux organismes biologiques (animaux et végétaux) et toxicité (Source Ademe, 1995 ; Juste *et al.*, 1995).

Métaux traces

L'arsenic (As)

- **constituant naturel de la croûte terrestre:**

origine géochimique est la principale source de contamination des cours d'eau et des eaux souterraines,

origine anthropique: métallurgie, tannerie, coloration des verres et céramiques, dans la fabrication de pesticides et pour la conservation du bois.

La toxicité de l'arsenic dépend essentiellement de sa forme chimique : **ses composés minéraux sont plus toxiques que ses composés organiques.**

Il est classé comme «substance très toxique pour l'environnement aquatique»

Métaux traces

Le cadmium (Cd)

- répandu dans la croûte terrestre.
- présent dans des minerais de zinc ou de plomb.
- **Sa présence dans les eaux est surtout d'origine anthropique**

(rejets industriels, fabrication de céramique, industrie des colorants)

Il est bioaccumulable

C'est une substance classée «dangereuse prioritaire» par

la Directive Européenne 2000/60/CE.

Métaux traces

Le cuivre (Cu) présent dans la nature, par exemple sous forme de Chalcopyrite.

Contaminations des eaux naturelles d'origine anthropique (industrie électrique, métallurgie, photographie, les tanneries l'industrie textile, **en agriculture**, en particulier dans l'alimentation des porcs.

Le cuivre métallique est insoluble dans l'eau, mais la plupart de ses sels sont solubles : chlorures, nitrates, et sulfates de cuivre.

Les carbonates, hydroxydes et sulfures de cuivre sont quant à eux insolubles.

Métaux traces

Le mercure (Hg)

- croûte terrestre. les zones volcaniques.
- Du fait de sa grande volatilité: répandu dans la nature sous forme de traces.
- la présence de mercure dans les eaux souterraines est essentiellement d'origine anthropique, liée à son utilisation dans l'industrie électrique (piles, tubes fluorescents, industrie du chlore, thermomètres, amalgames dentaires).

Dans les sédiments, le mercure est transformé par des bactéries en méthylmercure (forme toxique)

«très toxique pour les organismes aquatiques, et pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique».

Métaux traces

Le plomb (Pb)

- naturellement présent dans la croûte terrestre.
- principales sources d'émission du plomb:
 - industries (1 et 2 fusion) du plomb et surtout le trafic routier (l'imprimerie, la métallurgie (fonderie), batteries.....)
- contamination de l'eau par la tuyauterie

une substance «présentant des dangers d'effet cumulatif et présentant des risques possibles d'altérations de la fertilité».

Les Polluants Organiques (P.O)

Les PO sont souvent hydrophobes :

- Hydrophobie → fixation sur les particules
- Lipophiles → accumulation dans les tissus lipidiques

- Souvent réfractaires à la dégradation

Persistance, accumulation dans sédiments et organismes

- Toxicité variable, parfois très forte
souvent cancérigène, mutagène

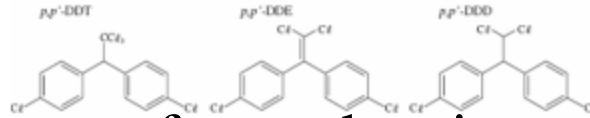
Les Polluants Organiques (P.O)

Utilisation / origine extrêmement variée

- Détergents, cosmétiques, produits d'hygiène
Tensio-actifs, surfactants : nonylphénols
- Pesticides agricoles et « biocides » domestiques
- Emballages, matériaux composites divers
PVC, bisphenol, phtalates
- Ignifugeants
Polybromés (PBDE), PCB
- médicaments
Beta-bloquants, anxiolytiques, hormones, aspirine,
paracétamol,
- Produits résidus de combustion
HAP, dioxines

Les Polluants Organiques (P.O)

le DDT



- Le DDT se présente sous forme de cristaux solides incolores. Il résiste à la destruction sous l'effet de la lumière et à l'oxydation.

Propriété	Paramètre	Unité	Valeur	Conclusion
Point de fusion		°C	108	
Pression de vapeur		mPa	0,025	
Densité		g/cm ³	non déterminée	
Dégradation	DT ₅₀ sol	années	4-30	très légèrement dégradable
Solubilité	S _w	mg/litre	0,0033	non soluble
Mobilité	Log K _{oc}		6.2	non mobile

Les Polluants Organiques (P.O)

le DDT

- Insecticide organochloré le + utilisé le plus fabriqué au monde

utilisation contre : les moustiques vecteurs de la malaria

la mouche tsé tsé

les poux les tics

les puces

Utilisé durant la Deuxième Guerre mondiale...

Après la guerre : largement utilisé sur diverses cultures agricoles
et pour lutter également contre les vecteurs de maladies

Les Polluants Organiques (P.O)

le DDT

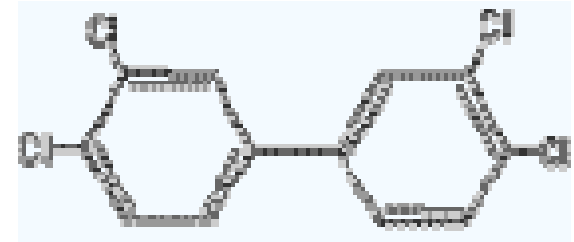


Effet stérilisant chez les oiseaux (effet direct) + effet amincissant de la coquille des œuf et diminution du taux d'éclosion chez de nombreuses espèces d'oiseaux aux Etats-Unis.

- 1957 campagne intensive de lutte contre les moustiques aux Etats-Unis fut catastrophique pour les oiseaux.
- Forte réduction des populations d'oiseaux et de rapaces ichthyophages entre 1950 et 1980. Faucon pèlerin a frôlé l'extinction aux Etats-Unis et au Canada.

Les Polluants Organiques (P.O)

PCB : polychlorobiphényles.



Généralités :

Les PCB production commerciale à commencée en 1929

- 209 congénères possibles dont 120 sont utilisés dans les produits commerciaux
- Interviennent de la composition de nombreux matériaux utilisés comme additifs, de produits de soudure, dans certains adhésifs, certaines peintures, certains composants électroniques.

Avantages :

- Inertie chimique
- Résistance à la chaleur
- Isolant électrique

Les Polluants Organiques (P.O)

PCB : polychlorobiphényles.

Très solubles dans les graisses, ces substances s'accumulent dans les tissus graisseux tout au long de la chaîne alimentaire. **L'homme se contamine par l'ingestion d'animaux ou de produits d'origine animale, notamment le lait, les œufs et les poissons, contaminés par le PCB.**

Effets néfastes chez l'animal :

- toxicité pour la reproduction
- immunotoxicité
- cancérogénicité

Les Polluants Organiques (P.O)

PCB : polychlorobiphényles.

Ex : la contamination d'huile de riz par des PCB au Japon (1968) et à Taiwan (1979) : Plus de 15 000 personnes intoxiquées

Signes et symptômes:

Gonflement des paupières

- pigmentation des ongles/muqueuses
- nausées et vomissements
- Hyperkératose
- noircissement de la peau



Ex: d'Hyperkératose

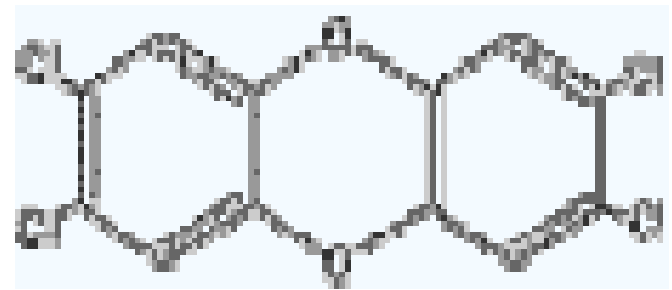
Les Polluants Organiques (P.O)

Les dioxines

Non produites intentionnellement par l'homme : produits dérivés de réactions chimiques issues de la fabrication industrielle :

Principales sources de dioxines :

- ✓ de désinfectants
- ✓ de pesticides et d'herbicides chlorés
- ✓ du blanchiment de la pâte à papier
- ✓ l'usage de voitures à essence



Principales sources de dioxines :

Incinération de déchets ménagers

Industrie sidérurgique

Cigarettes

} 50 %

Les Polluants Organiques (P.O)

Les dioxines

La catastrophe Seveso (Italie)

le 10 juillet 1976 un nuage de dioxine s'échappe d'une industrie. Les arbres jaunissent et les animaux familiers meurent par dizaines. Seveso devient « la plus grande catastrophe depuis Hiroshima »

Les bilans :

- **Humain :**

- 193 personnes(0,6 % des habitants) atteintes de chloracné (enfants)
- pas de décès, quelques séquelles
- cancers et malformations foétales nont pas augmentés de manière significative.

- **Écologique :**

3 300 animaux domestiques morts intoxiqués
70 000 têtes de bétail son abattues
sols agricoles et les maisons (lourds travaux de décontamination)



Les Polluants Organiques (P.O)

Effets des dioxines :

Tératogène

Stérilité

Cancérogène

Foetotoxicité

Immunosuppresseur



Viktor Iouchtchenko
(Président de la république d'Ukraine empoisonné avec des dioxines)

Les Polluants Organiques (P.O)

3- Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques.

- origine: *combustion incomplète* des produits pétroliers : activités urbaines (chauffage), industrielles et de **transports, feux de brousse**).
- peu solubles dans l'eau, ils s'adsorbent sur les matières en suspension et les sédiments
- **bioaccumulation** dans les graisses, les poissons et des mollusques.
- le benzo(a)pyrène) est reconnu **cancérogènes**.

Quelques exemples de molécules : benzopyrène, naphthalène...

Les HAP sont classés comme substances «dangereuses prioritaires» par la Directive Européenne 2000/60/CE.

Les 16 HAP prioritaires selon l'USEPA



naphtalène (N)



acénaphtène (Acen)



acénaphtylène (Acyl)



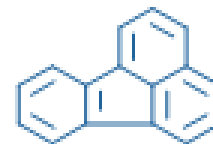
fluorène (F)



phenanthrène (P)



anthracène (A)



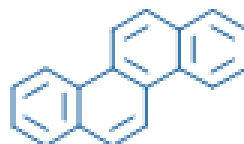
fluoranthène (Fluo)



pyrène (Pyr)



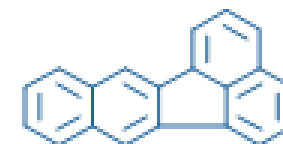
benzo(a)anthracène (BaA)



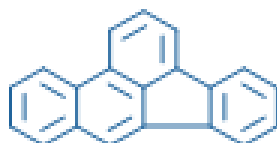
chrysène (Chry)



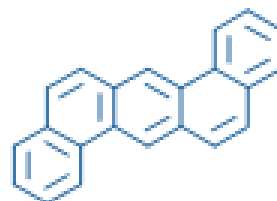
benzo(a)pyrène (BaP)



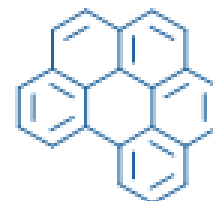
benzo(k)fluoranthène (BkF)



benzo(b)fluoranthène (BbF)



dibenz(a,h)anthracène (D(ah)A)



benzo(ghi)pérylène (BPer)



indéno(1,2,3-cd)pyrène (IP)

Les HAP prioritaires selon l'EU



phenanthrène (P)



anthracène (A)



acénaphthylène (Acyl)

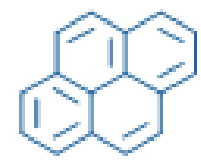


fluorène (F)

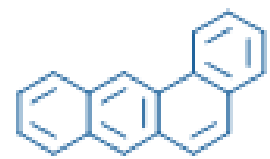
Eaux de consommation :
 $\Sigma 6 \text{ HAP} \leq 0.2 \mu\text{g.L}^{-1}$ (décret 89-3)



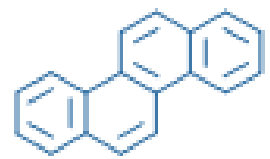
fluoranthène (Fluo)



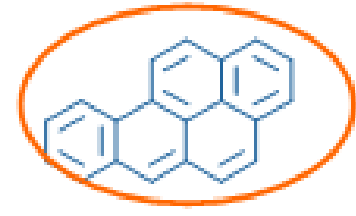
pyrène (Pyr)



benzo(a)anthracène (BaA)



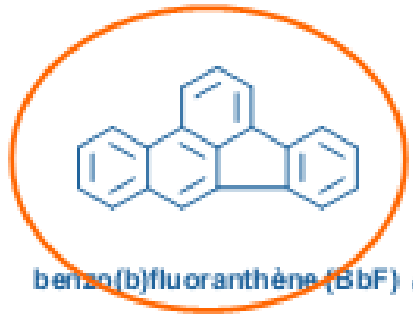
chrysène (Chry)



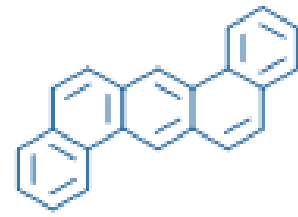
BaP $\leq 0.01 \mu\text{g.L}^{-1}$



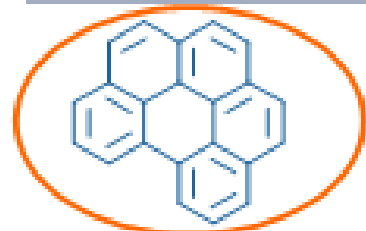
benzo(k)fluoranthène (BkF)



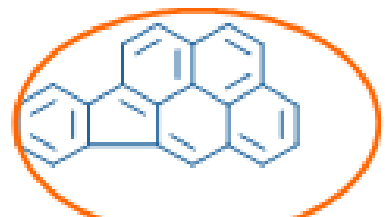
benzo(b)fluoranthène (BbF)



dibenz(a,h)anthracène (D(ah)A)



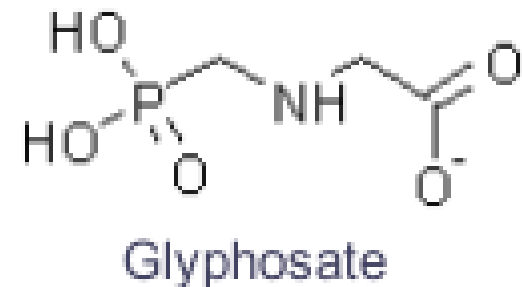
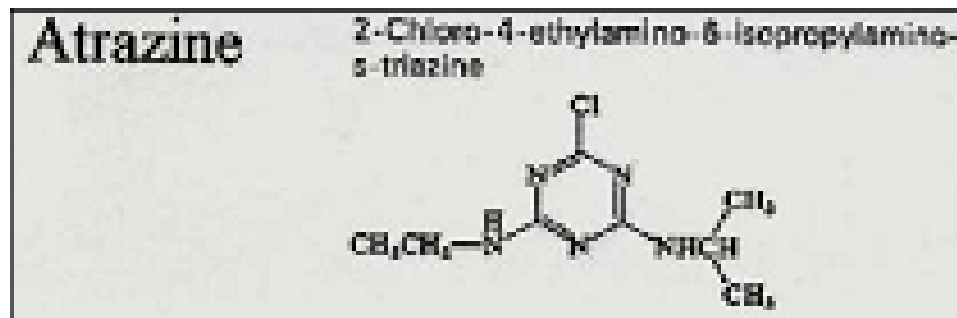
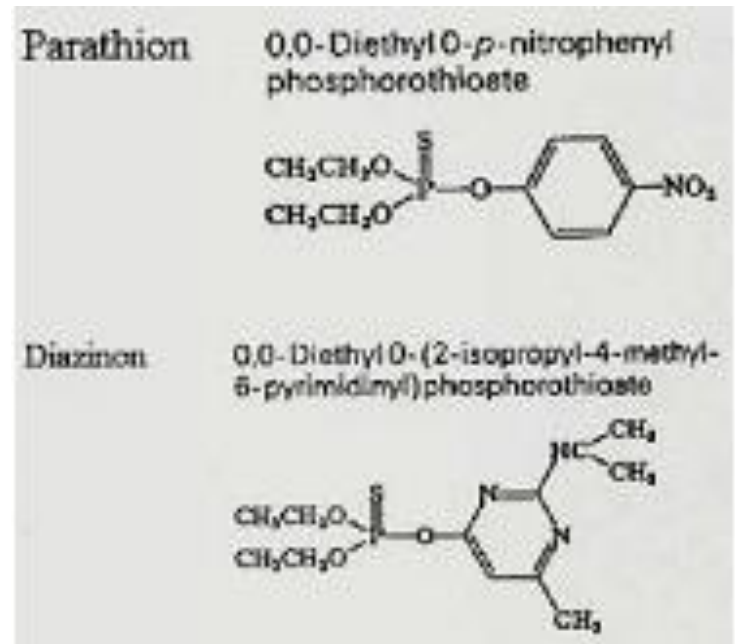
benzo(ghi)perylene (BPer)



indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP)

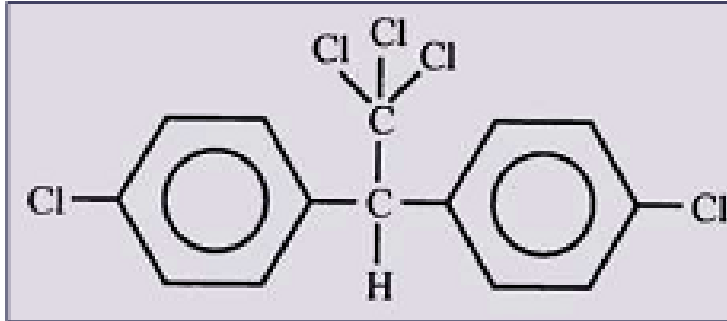
4- Pesticides et biocides

1. Organo-halogénés aliphatiques
2. Acides phénoxyacétiques
3. insecticides organo-chlorés
4. Triazines (herbicides)
5. Carbamates
6. Organophosphorés (glyphosate)
7. Organomercuriels

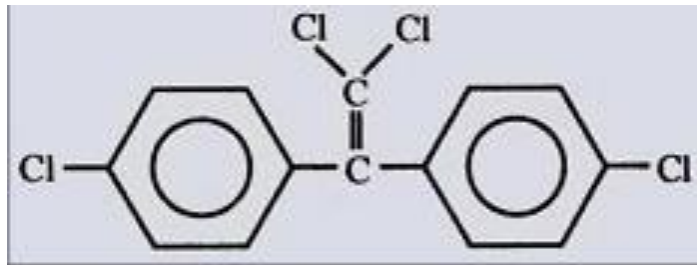


4- Pesticides et biocides

4-1ORGANOCHLORÉS : Famille du DDT



DDT

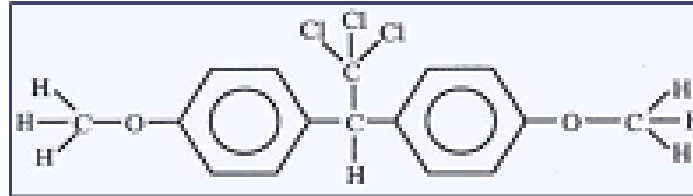


DDE

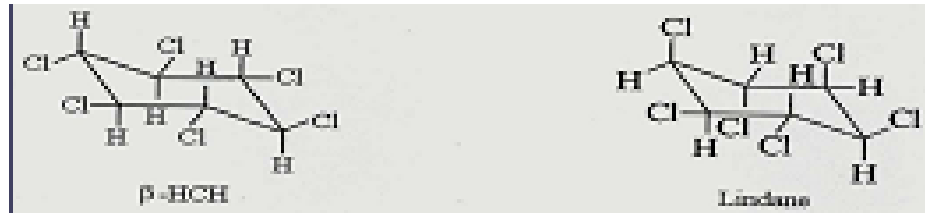
- Dichlorodiphényltrichloroéthane
- Insecticide pour le contrôle de la malaria, typhus
- Utilisation intensive en culture du coton
- Très insoluble dans l'eau (S = 1,2 à 5,5 µg/L), semi-volatil
- Danger environnemental encore présent
- Sous produit toxique et persistant (DDE)

substituts au DDT

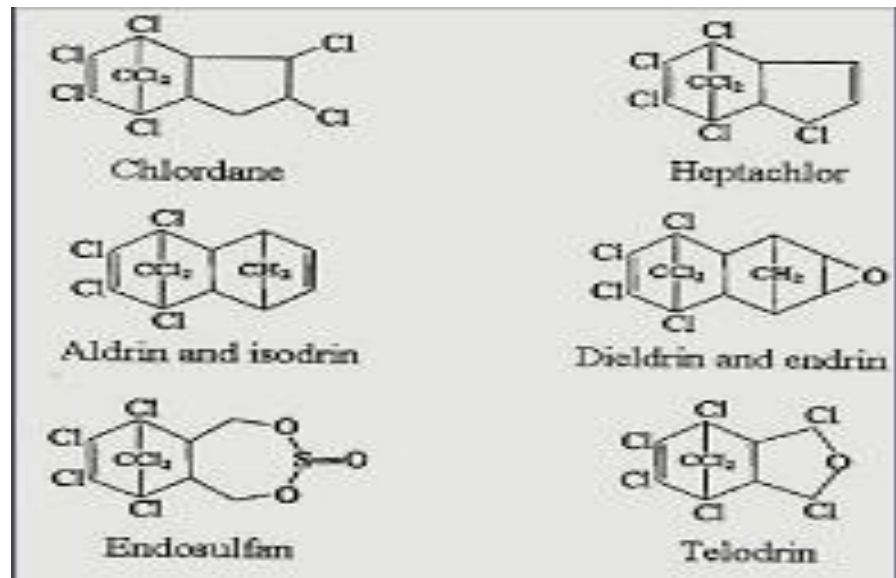
Méthoxychlore



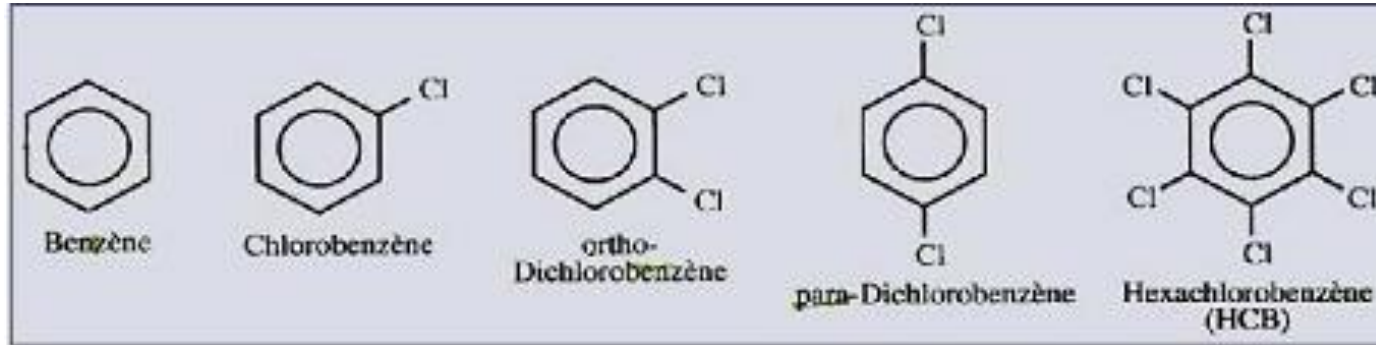
isomères du 1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane



Cyclodiènes



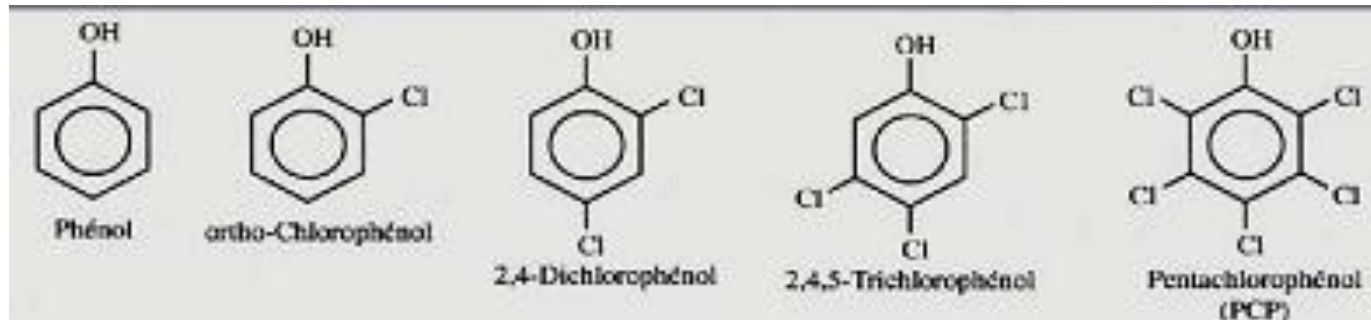
Chlorobenzènes



utilisation phytosanitaire et industrielle

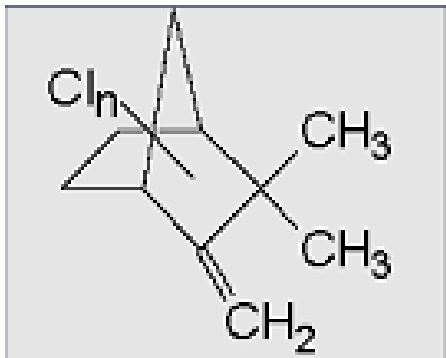
- Paradichlorobenzène: pesticide
- Hexachlorobenzène: fongicide
- Trichlorobenzène: utilisé dans les transformateurs électriques (+PCB)

Chlorophénols



- Propriétés antiseptiques
- TCP + PCP: préservatifs du bois

Toxaphène



Insecticide général maintenant restreint au bétail (contre les tiques et les mites); insoluble dans l'eau (S = 550 µg/L)

4- Les contaminants émergents

1. Les substances pharmaceutiques et les produits de soins corporels (crèmes solaires et anti-rides, shampoings, démêlants, dentifrices, colorants pour cheveux, parfums, déodorants, etc....) , incluant leurs résidus (PPCPs),
2. Les produits chimiques domestiques et industriels,
3. Les produits de dégradation des substances pharmaceutiques, domestiques et industrielles

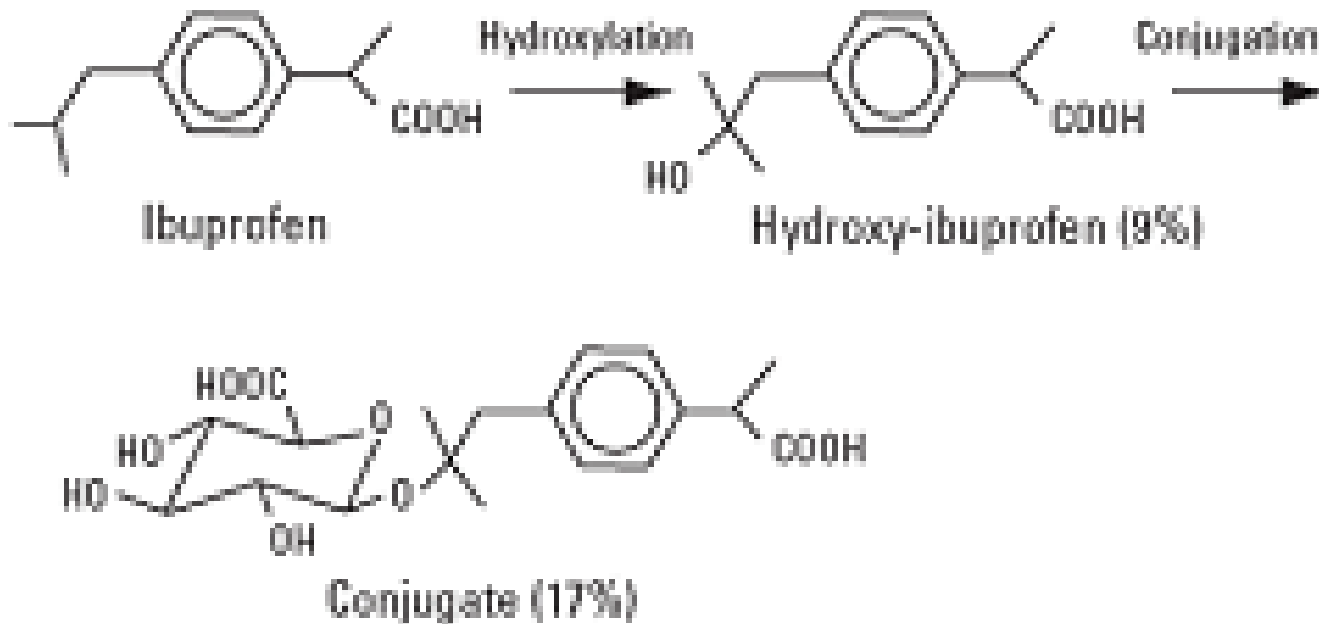
Ex: - solvants

- détergents
- peintures, vernis
- additifs dans plastiques, textiles (retardateurs de flamme)
- herbicides, insecticides, fongicides

Rejets accidentels ou liés à la production, l'utilisation ou le recyclage de biens de consommation.

4- Les contaminants émergents

La dégradation de ces produits conduit à la formation de métabolites, dont certains sont plus actifs que les molécules mères, et les effets très mal connus à ce jour.



5- Produits cosmétiques

- Tonnage considérable
- Ne sont pas ingérés et métabolisés par le corps humain avant de rejoindre les eaux usées
- Plutôt lipophiles : s'accumulent dans les sédiments ou dans les boues

Convention des Nations Unies sur les polluants organiques persistants (POP) STOCKHOLM, mai 2001

12 molécules à bannir

- 9 pesticides organochlorés
- PCB
- Dioxines et furannes

151 pays signataires

12 POP prioritaires et leurs effets sur la santé humaine et animale

DDT	<ul style="list-style-type: none">• amincissement des coquilles d'oeufs• dysfonctionnement du système nerveux• affaiblissement du système musculaire suite à l'exposition de doses aiguës
Aldrin/Dieldrin/Endrin	<ul style="list-style-type: none">• effets similaires pour ces trois POP, l'endrin étant le plus toxique. Le dieldrin est 40 à 50 fois plus toxique que le DDT• associés à la suppression du système immunitaire• dysfonctionnement du système nerveux et lésions au foie suite à l'exposition de doses aiguës
Chlordane	<ul style="list-style-type: none">• classés parmi les produits probablement cancérigènes pour les humains par U.S. EPA (Environmental Protection Agency)
Heptachlor	<ul style="list-style-type: none">• l'heptachlor en forte concentration agit possiblement comme promoteur de tumeur des seins• effets significatifs sur la concentration de progestérone et d'estrogène chez les rats de laboratoire
Mirex	<ul style="list-style-type: none">• associé avec la suppression du système immunitaire• effets toxiques chez les foetus de rats
Hexachlorobenzène (HCB)	<ul style="list-style-type: none">• EPA a classifié le HCB comme produits probablement cancérigènes pour les humains• affecte le matériel génétique des cellules de foie humain
Toxaphène	<ul style="list-style-type: none">• associé avec le cancer et les troubles de reproduction et de développement chez les mammifères
Dioxines/Furannes	<ul style="list-style-type: none">• toxiques pour les systèmes endocrinien et immunitaire chez les humains• changement du taux d'oestrogène, de progestérone, de testostérone et de l'hormone de la thyroïde chez plusieurs espèces• inhibent l'action des oestrogènes chez plusieurs espèces, réduit la fertilité et la portée des souris, des rats et des primates
BPC	<ul style="list-style-type: none">• expositions du foetus associées avec des changements dans le développement, une diminution des capacités psychomotrices et de la mémoire à court terme• éruption cutanée suite au contact avec la peau

Substances chimiques les plus fréquemment quantifiées dans les rejets



En rouge les substances prioritaires

6- Autres polluants

6-1. Les particules fines

6-2. les nuisances sonores

PLAN DU COURS

1 – Définitions

2- Positionnement et enjeux de l'écotoxicologie

3 - Caractérisation des polluants

4 – DEVENIR DES CONTAMINANTS DANS L'ENVIRONNEMENT

5 – Dynamiques des contaminants dans les organismes vivants

6- Effets biologiques des contaminants

7- Monitoring d'une contamination

Conclusion

Éléments bibliographiques

4 – devenir des contaminants dans l'environnement

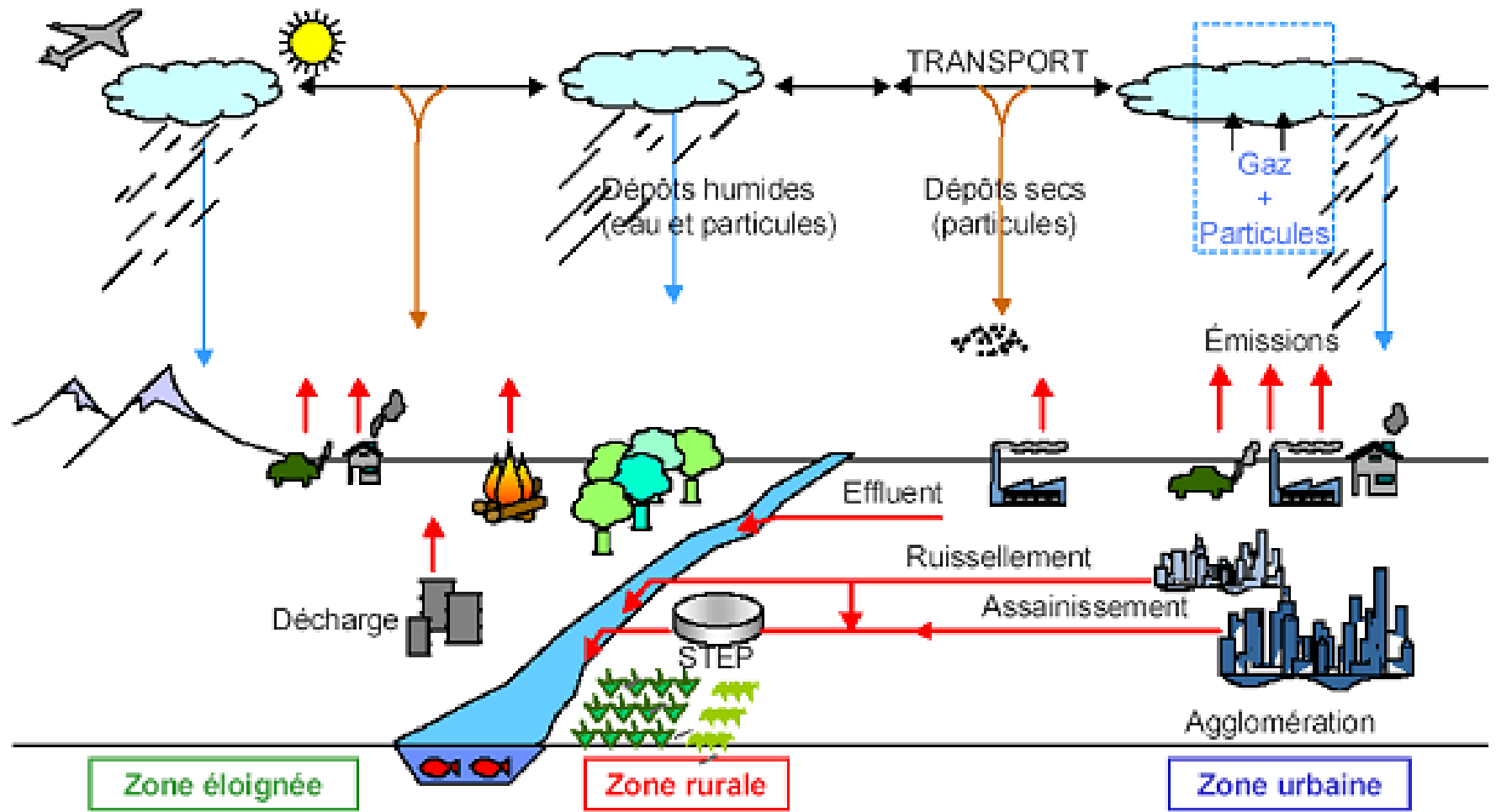
4.1 Cheminements des agents toxiques

Concentrations abiotiques des contaminants

- ✓ dans l'air, les retombées humides (pluies et neiges), les retombées sèches (aérosols et poussières),
- ✓ les eaux de surface, les particules en suspension et les sédiments dans le milieu aquatique,
- ✓ les sols, les eaux de lixiviation et les eaux souterraines ;

Voies de transfert des polluants

Schéma conceptuel: sources de pollution, transferts et enjeux



4 – devenir des contaminants dans l'environnement

4.1 Cheminements des agents toxiques

Concentrations biotiques des contaminants dans

les organismes biologiques qui vivent

- dans l'air (insectes, oiseaux et autres vertébrés terrestres),
- dans des eaux de surface (phytoplancton, zooplancton, invertébrés, poissons et autres vertébrés),
- dans les sédiments (invertébrés du benthos et vertébrés de fond) et
- dans des sols (vers, insectes édaphiques, plantes et vertébrés terrestres)

Propriétés des polluants

Les caractéristiques des polluants vont conditionner leur migration dans le sous-sol et les eaux souterraines:

Hydrosolubilité

- Densité → sédimentation
- Tension superficielle → mise en suspension des produits peu solubles
- Point d'ébullition → changement d'état (liquide/gaz)
- Pression de vapeur → tendance au changement d'état
- Coefficient d'adsorption/désorption → fixation sur le sédiment ou les particules en suspension

Les PO dans le milieu aquatique

- Dans l'eau : dissolution des PO
- Sur les particules : en suspension et dans les sédiments
- Dans les organismes : algues, phytoplancton, zooplancton, etc

Paramètres d'évaluation

1- Hydrophobie

$K_{ow} = \frac{\text{Concentration d'une substance dans l'octanol}}{\text{Concentration de la substance dans l'eau}}$

- Corrélation avec la solubilité
- Permet d'évaluer d'affinité avec les lipides

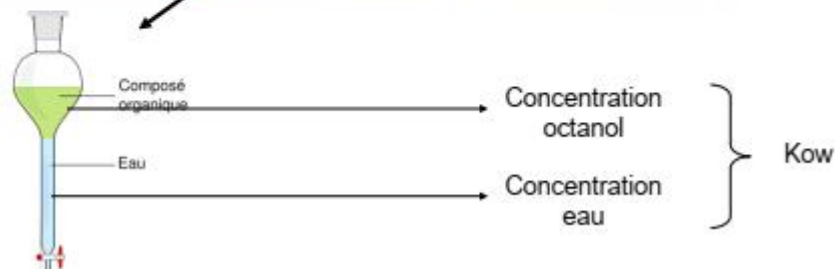
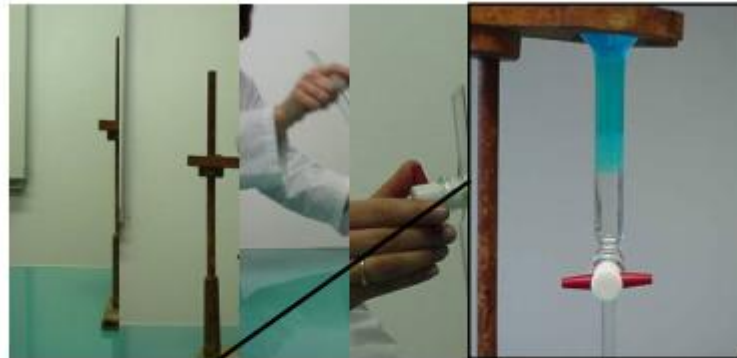
2- Coefficient de partition eau-solide

L'adsorption d'une substance dissoute sur les solides en suspension peut être décrite par un équilibre de partage

$$C_S = K \cdot C_E$$

où C_S est la concentration dans les solides (g/g), C_E est la concentration dans l'eau (g/L), K est le coefficient de partition eau-solides (L/g) K est spécifique à chaque substance

Le K_{ow} rend compte de la tendance d'une molécule à s'accumuler dans les membranes biologiques (substances lipophiles) des organismes vivants (bioaccumulation)



3- persistance : temps de demie-vie

Temps nécessaire pour que la moitié du polluant disparaisse du milieu. Doit être évalué dans chaque compartiment (sol, air, eau...)

PO	Temps de 1/2 vie
DDT	15 ans
Lindane ,chlordane, dieldrine	2 à 5 ans minimum
Organophosphates (malathion, diazinon)	1 à 12 semaines
Insecticides carbamates	1 à 8 semaines
Herbicides Triazine (atrazine, triazine)	1 à 2 ans
Herbicides Phénoxy (2,4-D, 2,4,5-T)	1 à 5 mois

PLAN DU COURS

1 – Définitions

2- Positionnement et enjeux de l'écotoxicologie

3 - principaux types de polluants

4 – Devenir des contaminants dans l'environnement

**5 – DYNAMIQUES DES CONTAMINANTS DANS
LES ORGANISMES VIVANTS**

6- Effets biologiques des contaminants

7- Monitoring d'une contamination

Conclusion

Éléments bibliographiques

Dynamiques des contaminants dans les organismes vivants

La biodisponibilité

La biodisponibilité se définit comme la propriété d'un élément ou d'une substance d'atteindre les membranes cellulaires des organismes vivants. C'est le statut physique (adsorbé, solubilisé) ou chimique (complexé, ionisé) dans lequel se trouve un polluant qui conditionne son écotoxicité.

Un polluant bio disponible est un polluant auquel les organismes sont exposés. (des polluants stockés dans les sédiments présentent un risque important pour les organismes en contact direct avec le sédiment)

Dynamiques des contaminants dans les organismes vivants

La bioaccumulation

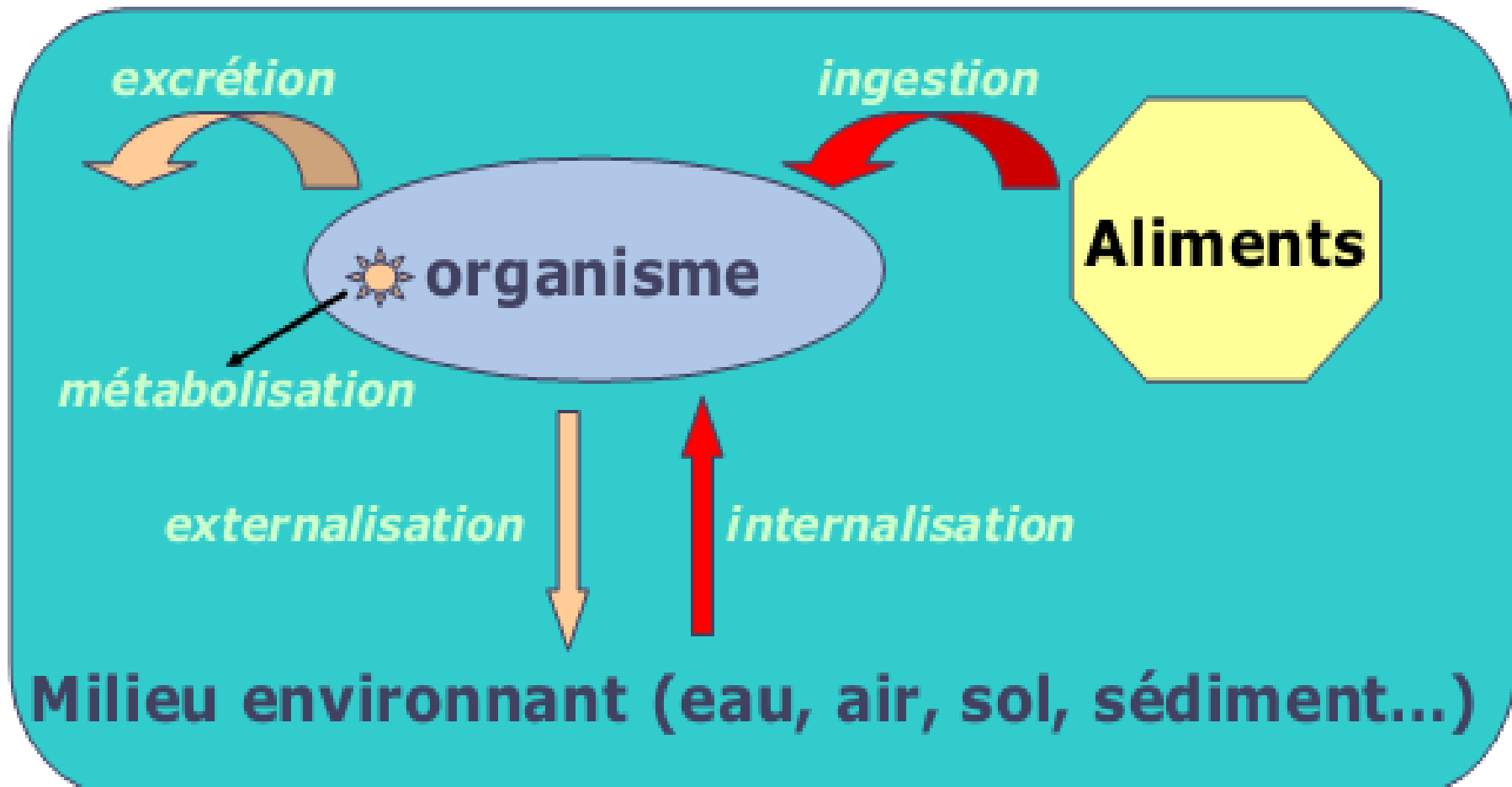
La **bioaccumulation** est l'absorption d'un contaminant et son accumulation dans les tissus d'un organisme vivant. Le contaminant peut être absorbé directement à partir du milieu (eau, air, sol) ou par la consommation de proies contaminées

Facteur de bioaccumulation (BAF)

BAF = $\frac{\text{Concentration à l'équilibre dans l'organisme } (\mu\text{g/kg})}{\text{Concentration dans le milieu}}$

La bioaccumulation

Résultante de plusieurs phénomènes actifs et/ou passifs:



BIOCONCENTRATION

accumulation nette d'une substance par un organisme aquatique **à partir de l'eau** et au travers des surfaces biologiques externes

 Facteur de bioconcentration (BCF)

BCF = Concentration à l'équilibre dans l'organisme ($\mu\text{g}/\text{kg}$) / Concentration dans l'eau ($\mu\text{g}/\text{L}$)

-Direct: source = eau

-Indirect: source = nourriture

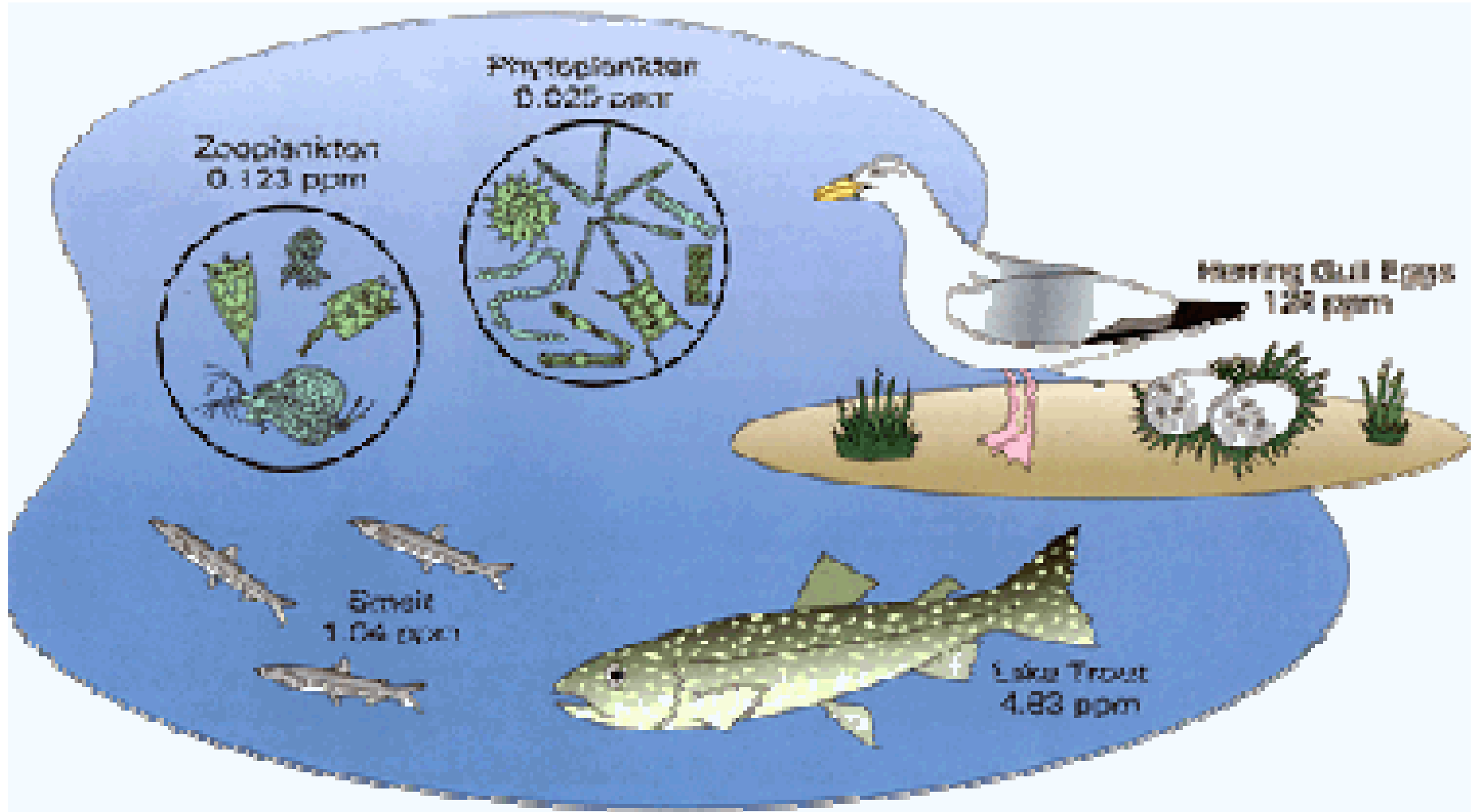
BIOAMPLIFICATION

augmentation des concentrations de contaminant dans les organismes au fur et à mesure que l'on progresse le long de la chaîne trophique

 Facteur de bioamplification (BMF)

$$\text{BMF} = \frac{\text{Concentration d'une substance dans l'organisme}}{\text{Concentration de la substance dans la nourriture}}$$

BIOAMPLIFICATION



Evolution des teneurs en PCB dans la chaîne trophique Source :
The Great Lakes:

PLAN DU COURS

1 – Définitions

2- Positionnement et enjeux de l'écotoxicologie

3 - principaux types de polluants

4 – Devenir des contaminants dans l'environnement

5 – Dynamiques des contaminants dans les organismes vivants

6- EFFETS BIOLOGIQUES DES CONTAMINANTS

7- Monitoring d'une contamination

Conclusion

Éléments bibliographiques

6- Effets biologiques des contaminants

6.1. Effets biochimiques et moléculaires

- Inhibition

Activités enzymatiques

Récepteurs: agonistes ou antagonistes

- Altérations

DNA

Inhibition

Ex: inhibition Achetylcholine estérase par les OP

–Normal

- ACh-AChE = acétylation
- $\tau_{1/2}$ du complexe = 0,1ms

–Contamination par les OP

- OP-AChE = phosphorylation
- $\tau_{1/2}$ complexe: 10.6 ms !

Inhibition

Ex: inhibition Achetylcholine estérase par les OP

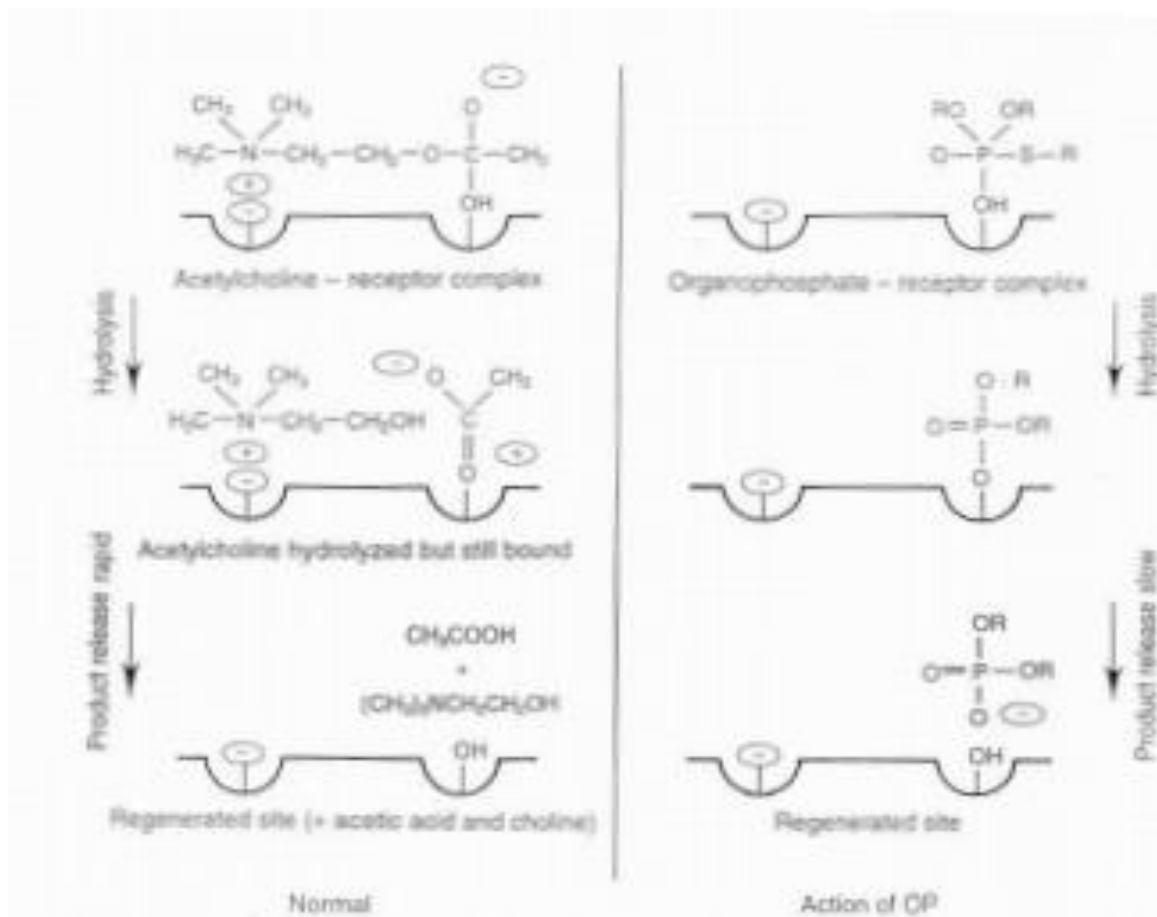


Figure 7.3 Mechanism of action of AChE. Under normal conditions acetylcholine binds to acetylcholinesterase and is then broken down (hydrolyzed) to yield acetic acid and choline which break away from the enzyme. Organophosphates bind to a hydroxyl group belonging to the amino acid serine which is part of the binding site shown on the right hand side of the enzyme surface. When this happens the enzyme is inhibited and can no longer hydrolyze acetylcholine. There is currently dispute over the nature of the binding site for acetylcholine shown on the left hand side of the diagram.

6- Effets biologiques des contaminants

6.2. Effets cytologiques

Altération du fonctionnement cellulaire

- **Apoptose** (mort cellulaire programmée)
- Organites
 - Vacuolisation
 - membrane nucléaire (perméabilité)
 - Réduction des microvillosités
 - Membranes des mitochondries

Ex: effets du plomb sur épithélium branchial de l'huître

6- Effets biologiques des contaminants

6. 3. Effets au niveau des organes

Organe cible particulier

- Iode accumulée dans la thyroïde des vertébrés
→ cancer
- Cd accumulé dans les reins des mammifères
→ altération des cellules rénales, protéinurie
- Importance d'analyser les organes séparément

6- Effets biologiques des contaminants

Effets sur les individus, les populations et les communautés

Effets au niveau des individus

Mesure de l'effet sur la production: scope for growth
– SFG= différence entre prise d'énergie et pertes métaboliques totales

6- Effets biologiques des contaminants

Effets sur les individus, les populations et les communautés

population

- Production
- Survie
- Reproduction
- Développement

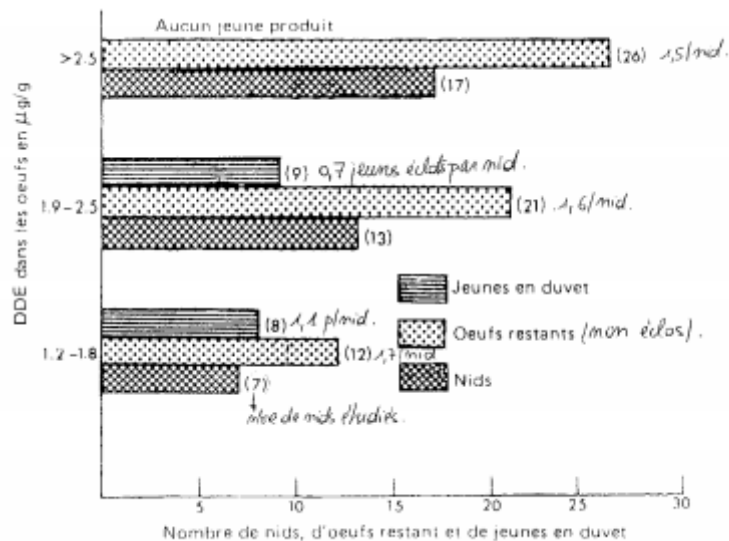
- Ex: teneur en DDE des œufs et succès de la reproduction des pélicans bruns



6- Effets biologiques des contaminants

Effets sur les individus, les populations et les communautés *population*

- Ex: teneur en DDE des œufs et succès de la reproduction des pélicans bruns



Corrélation entre la teneur en DDE des œufs et le succès de reproduction des Pélicans bruns de Carolines du Sud. Remarquer l'échec total de reproduction dans les nids dont les œufs renferment plus de 2,5 ug de DDE, le métabolite du DDT prépondérant chez les oiseaux.

Effets sur les individus, les populations et les communautés

Communauté

- Disparition de la proie
- Disparition du consommateur
- Modification du milieu
- Changement d'état d'équilibre
- Ex: effet d'une pollution pétrolière sur les bancs de *Macrocystis*

PLAN DU COURS

1 – Définitions

2- Positionnement et enjeux de l'écotoxicologie

3 - principaux types de polluants

4 – Devenir des contaminants dans l'environnement

5 – Dynamiques des contaminants dans les organismes vivants

6- Effets biologiques des contaminants

7- MONITORAGE D'UNE CONTAMINATION

Conclusion

Éléments bibliographiques

7- monitoring d'une contamination

1 Démarche générale

La démarche d'évaluation écotoxicologique vise à répondre successivement aux six questions suivantes :

- 1- D'où viennent les substances toxiques étudiées ?**
- 2- Quelles sont les concentrations de ces substances toxiques en des lieux et à des moments précis, dans des composantes abiotiques (eau, air, sol) et biologiques d'un environnement et quelle est leur durée de vie ?**
- 3- Quels sont les effets néfastes de ces substances toxiques ?**
- 4- Ces dernières représentent-elles des dangers ?**
- 5- Qui est exposé à ces dangers ? A quel endroit et pendant combien de temps y est-on exposé ?**
- 6- Quels sont les risques associés à ces substances toxiques ?**

7- monitoring d'une contamination

1 Démarche générale

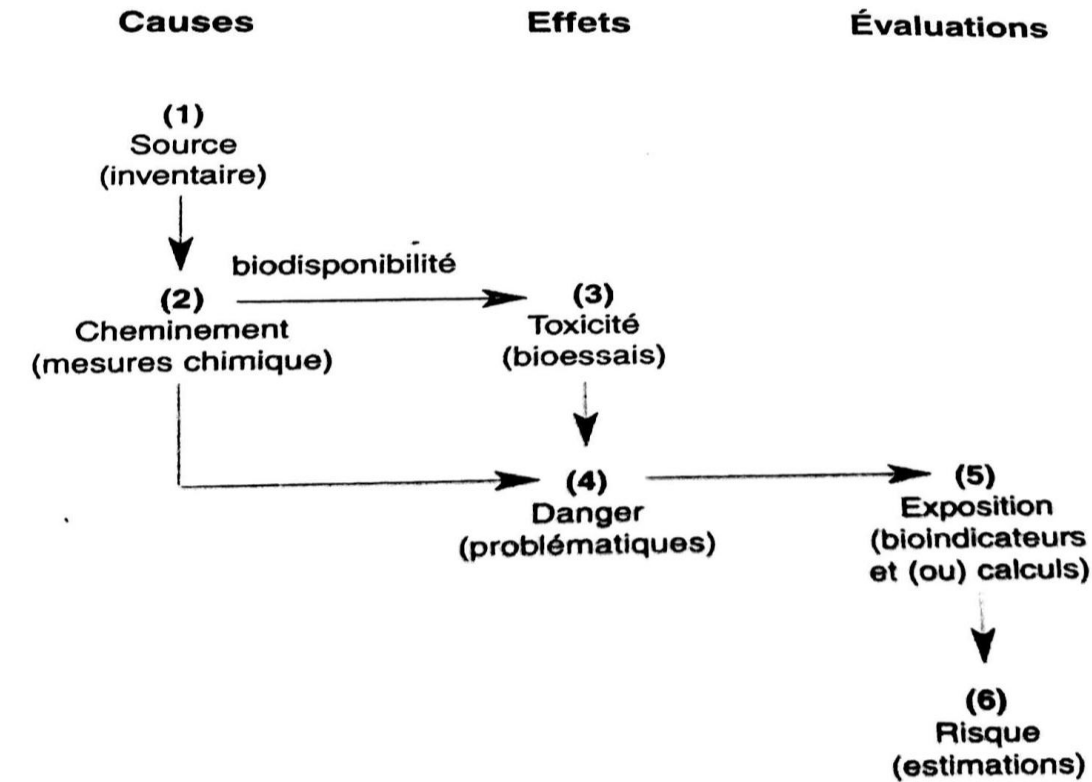
La démarche générale d'évaluation du risque écotoxicologique, permet d'établir un lien entre les causes et les effets:

- Les causes sont d'abord identifiées par la connaissance des sources et de leur cheminement.
- Les effets sont évalués par la connaissance de la toxicité.
- Le danger peut ensuite être estimé, puis comparé aux mesures d'exposition.

La résultante des comparaisons permet d'estimer ce qu'on appelle le **risque écotoxicologique**

7- monitoring d'une contamination

1 Démarche générale



Démarche d'évaluation du risque écotoxicologique

7- monitoring d'une contamination

Approches d'évaluation des expositions

Quatre approches sont possibles pour évaluer des expositions aux contaminants dans le milieu.

1/La première approche vient de la pharmacologie et de la toxicologie humaine qui quantifient l'exposition à un médicament ou à un toxique et leurs effets dans des conditions généralement contrôlées. on précise alors des doses d'exposition en mg de toxique/kg de poids corporel/jour. Ces doses sont différentes des doses toxiques DL₅₀, DI₅₀, DE₅₀, LOEL, NOEL et NOAEL (mg de toxique /l d'eau, m³ d'air ou kg de sol pour une durée précise) ou des CL₅₀, CI₅₀, CE₅₀, LOEC et NOEC (mg de toxique/l d'eau, m³ d'air ou kg de sol pour une durée précise). Dans la majorité des cas, une telle quantification d'exposition n'est pas disponible. Il faut alors recourir à des informations fournies par les trois autres approches, qui apportent indirectement des données sur les expositions.

7- monitoring d'une contamination

Approches d'évaluation des expositions

Quatre approches sont possibles pour évaluer des expositions aux contaminants dans le milieu.

2/ la seconde approche exploite des cas historiques. Par exemple, l'exposition au méthylmercure chez les poissons, les invertébrés aquatiques, les espèces piscivores et les humains est très bien documentée. Toutefois, les données historiques ne sont pas entièrement adaptables aux cas particuliers étudiés.

7- monitoring d'une contamination

Approches d'évaluation des expositions

Quatre approches sont possibles pour évaluer des expositions aux contaminants dans le milieu.

3/La troisième approche est un examen de données épidémiologiques environnementales aussi dites écoépidémiologiques. Généralement, celles-ci sont davantage ciblées sur l'humain que sur d'autres espèces biologiques. Exemple : les expositions aux insecticides organophosphates et à certains métaux tels que le mercure et le sélénium.

7- monitoring d'une contamination

Approches d'évaluation des expositions

Quatre approches sont possibles pour évaluer des expositions aux contaminants dans le milieu.

4/La quatrième approche fait appel à des bioindicateurs du milieu et s'avère très représentative pour celui-ci.

7- monitoring d'une contamination

Utilisation de bioindicateurs

Les bioindicateurs sont des organismes biologiques qui donnent des indications révélatrices de la santé de l'écosystème où ils vivent (Simon, 2003). Ils font partie du vaste groupe des indicateurs environnementaux qui fournissent des informations sur l'état de leur environnement. Parmi les indicateurs environnementaux qui peuvent être des teneurs chimiques, physiques ou microbiologiques ou des caractéristiques microbiologiques ou écologiques, les bioindicateurs sont limités à des espèces microbiologiques et à des réponses écologiques. De plus, les bioindicateurs sont souvent utilisés pour estimer une exposition à des substances nocives dans un milieu récepteur de celles-ci.

7- monitoring d'une contamination

Utilisation de bioindicateurs

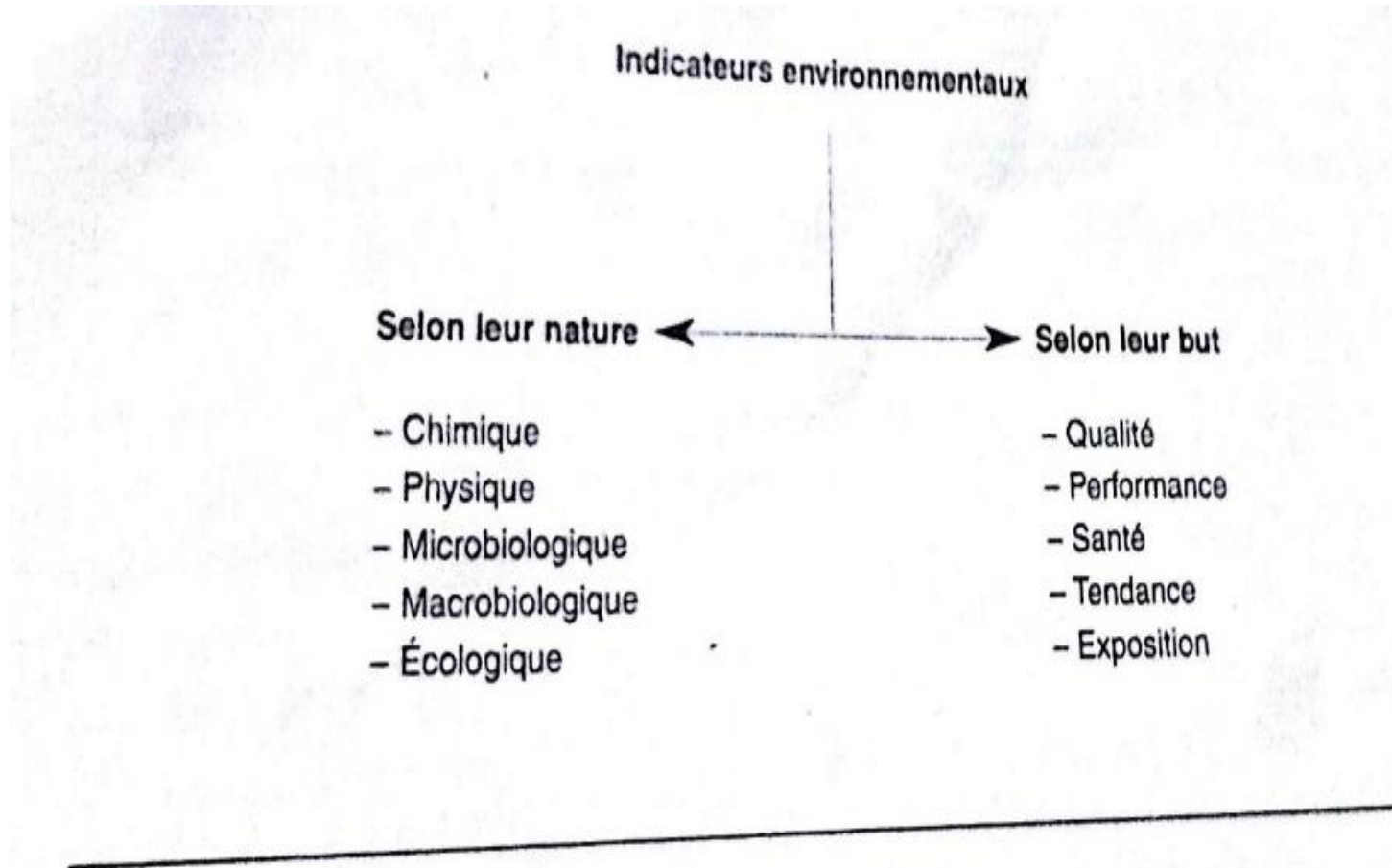


Figure 4.7 Indicateurs environnementaux.

Les études sur le terrain: bio marqueurs et bio indicateurs

Surveillance de la qualité de l'environnement: les moyens

1-L'approche biologique (complémentaire à l'approche chimique):

Bioindicateurs

- Organisme ou ensemble d'organismes qui, par référence à des variables biochimiques, cytologiques, physiologiques ou écologiques, permet, de façon pratique et sûre, de caractériser l'état d'un écosystème et de mettre en évidence aussi précocement que possible leurs modifications, naturelles ou provoquées
 - « *Espèces* ou groupes d'espèces, qui par leur *présence* et/ou leur abondance, sont *significatifs* d'une ou de plusieurs *propriétés de l'écosystème* dont ils font partie »

Les études sur le terrain: bio marqueurs et bio indicateurs

Bioindicateurs

– *Caractéristiques d'un bon bioindicateur*

- sédentaire
- Abondant, facile à identifier
- Quantité suffisante de tissus pour l'analyse
- Tolérant aux hautes concentrations en contaminants
- Reflète la concentration en contaminants dans l'environnement

Le rôle des bioindicateurs

- Détecter les perturbations de l'environnement
- Mesurer les effets de cette perturbation
- Apprécier les modifications des conditions environnementales

Une seule espèce (approche) ne peut pas permettre d'atteindre ces Objectifs

Les bioindicateurs doivent être utilisés pour

-emettre des signaux précoces de problèmes environnementaux ;

- identifier les relations de cause à effet entre les facteurs d'altération et les effets biologiques ;

- évaluer l'état de stress global de l'environnement à travers différentes réponses d'organismes indicateurs ;

- évaluer l'efficacité de mesures réparatrices sur la santé des systèmes biologiques.

7- monitoring d'une contamination

Utilisation de bioindicateurs

1/Ecoindicateurs :

sont des espèces ou des indices révélateurs r de l'état écologique d'un milieu.

Des indices écologiques ont été élaborés pour le monitoring ecotoxicologique. Les plus utilisés sont :

- les indices successifs de diversité benthique de Shannon-Wiener, Brillouin et Margalef
- **l'indice** biotique mis au point par Iserentant et Margot pour la pureté atmosphérique à partir de la diversité des lichens
- **l'indice** biotique proposé par Verneaux et Tuffery pour les eaux dulcicoles;
- **l'indice** biologique global combinant la diversité et la sensibilité pour le benthos (AFNOR. 1985);
- **l'indice** d'intégrité biotique renfermant douze variables qui explorent différentes facettes des communautés de poissons.

Les études sur le terrain: bio marqueurs et bio indicateurs

Biomarqueurs:

« *Changement observable et/ou mesurable au niveau moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique ou comportemental, qui révèle l'exposition présente ou passé d'un individu à au moins une substance chimique à caractère polluant* »

On distingue généralement plusieurs types de biomarqueurs :

- **Le biomarqueur d'exposition** indique que le polluant présent dans le milieu a pénétré dans l'organisme.
- **Le biomarqueur d'effet** indique, qu'après avoir pénétré, le polluant s'est répandu dans les différents tissus, en exerçant des effets toxiques ou non.

Les études sur le terrain: bio marqueurs et bio indicateurs

Biomarqueurs:

L'utilité des biomarqueurs comme outil d'évaluation de la qualité de l'environnement selon Wolfe, 1992

- estimer la distribution de substances potentiellement toxiques à la fois dans l'environnement et dans les organismes vivants,
- mettre en évidence des réponses des organismes à l'exposition à des contaminants,
- établir des relations de cause à effet entre la présence des contaminants et les réponses biologiques,
- évaluer les conséquences de la contamination des individus sur des niveaux d'organisation biologiques plus élevés (populations, communautés), et finalement sur l'écosystème.....

7- monitoring d'une contamination

Utilisation de bioindicateurs

2/ les biomarqueurs

les biomarqueurs sont des réponses biochimiques et (ou) physiologiques précoces fournies par diverses espèces lorsqu'elles sont exposées à un stress toxique

Les hormones oestrogènes et les oxydases à fonction multiple sont particulièrement étudiées comme biomarqueurs

- ✓ Les oxydases à fonction multiple avec cytochrome P450 suscitent également beaucoup d'intérêt parmi les biomarqueurs. Leur synthèse est accrue dans les organismes biologiques exposés à des HAP, BPC, dioxines et furannes chlorés,
- ✓ les métallothionéines qui deviennent plus abondantes lors d'une agression de certains métaux lourds (Cd^{++} , Cu^{++} , Hg^{++} et Zn^{++})

7- monitoring d'une contamination

Utilisation de bioindicateurs

2/ les biomarqueurs

- ✓ les biomarqueurs de stress oxydant qui sont stimulés par des formes actives d'oxygène (Cossu et al., 1997a et b).
- ✓ Les immunoglobulines ont une synthèse activée par certains toxiques immunostimulateurs (nickel, platine et pesticides pyrèthroïdes) et inhibée par d'autres toxiques immunodépresseurs (HAP, pesticides organochlorés, BPC, arsenic, cadmium)

7- monitoring d'une contamination

Utilisation de bioindicateurs

3/ les biotraceurs

les biotraceurs sont des espèces qui bioaccumulent des toxiques qui ont une longue vie. Ces biotraceurs sont ainsi des bioindicateurs sûrs d'une exposition à ces toxiques

Ils sont particulièrement utiles pour déceler l'existence de toxiques persistants, présents sous les seuils de détection chimique dans un milieu.

Les principaux biotraceurs sont/

des mousses aquatiques dulcicoles et marines, sangsues, poissons dulcicoles et marins, moules dulcicoles et marines huîtres crevettes, phoques, bélugas, lichens, mousses terrestres, aiguilles de pins, vers de terre, cloportes, plumes d'oiseaux, hérons, visons, bois de cervidés et poils et cheveux de mammifères ;

7- monitoring d'une contamination

Utilisation de bioindicateurs

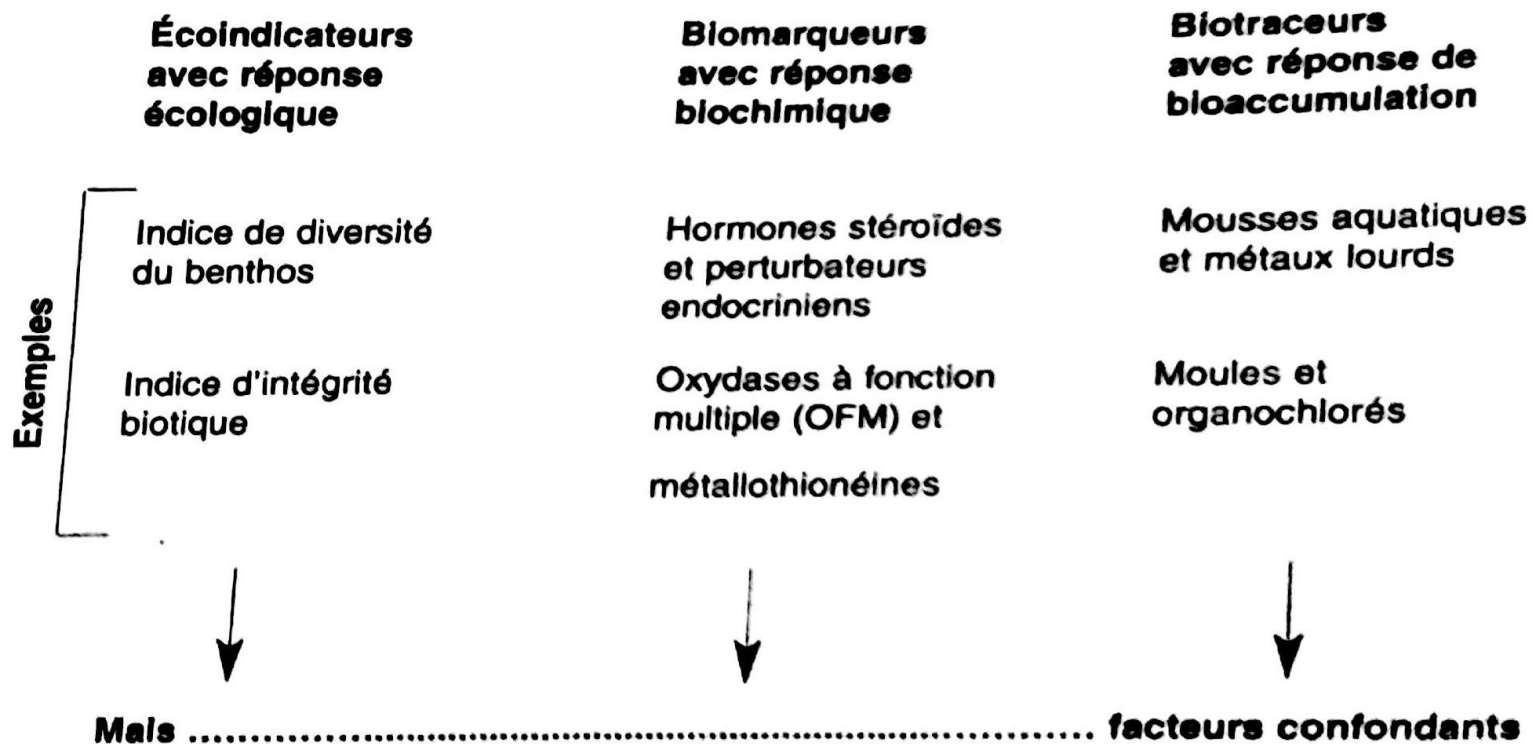
3/ les biotraceurs

ils bio accumulent surtout des métaux (arsenic, béryllium, cadmium, chrome, cuivre, fer, manganèse, mercure, nickel, plomb, sélénium, titane et (ou) zinc), le fluor chez des végétaux, des BPC, des dioxines et furannes chlorés, des pesticides organochlorés et des chlorophénols.

7- monitoring d'une contamination

Utilisation de bioindicateurs

Il y a trois types principaux de bioindicateurs d'exposition



7- monitoring d'une contamination

Approches

1/ approche bout de tuyau

- ✓ pour effectuer les évaluations écotoxicologiques d contaminants ou de rejets complexes

La première utilise à la fois des analyses chimiques dont les résultats sont comparés à des critères de qualité et de bioessais d'écotoxicité ; elle correspond aux trois premières étapes de la démarche d'évaluation écotoxicologique, et elle permet de préciser des dangers écotoxicologiques.

7- monitoring d'une contamination

Approches

2/ **approche milieu**: pour l'étude des réponses de l'environnement

La seconde approche recourt à des évaluations d'exposition dans le milieu avec les bioindicateurs et des calculs d'expositions ; les données obtenues permettent ensuite d'estimer des risques écotoxicologiques.

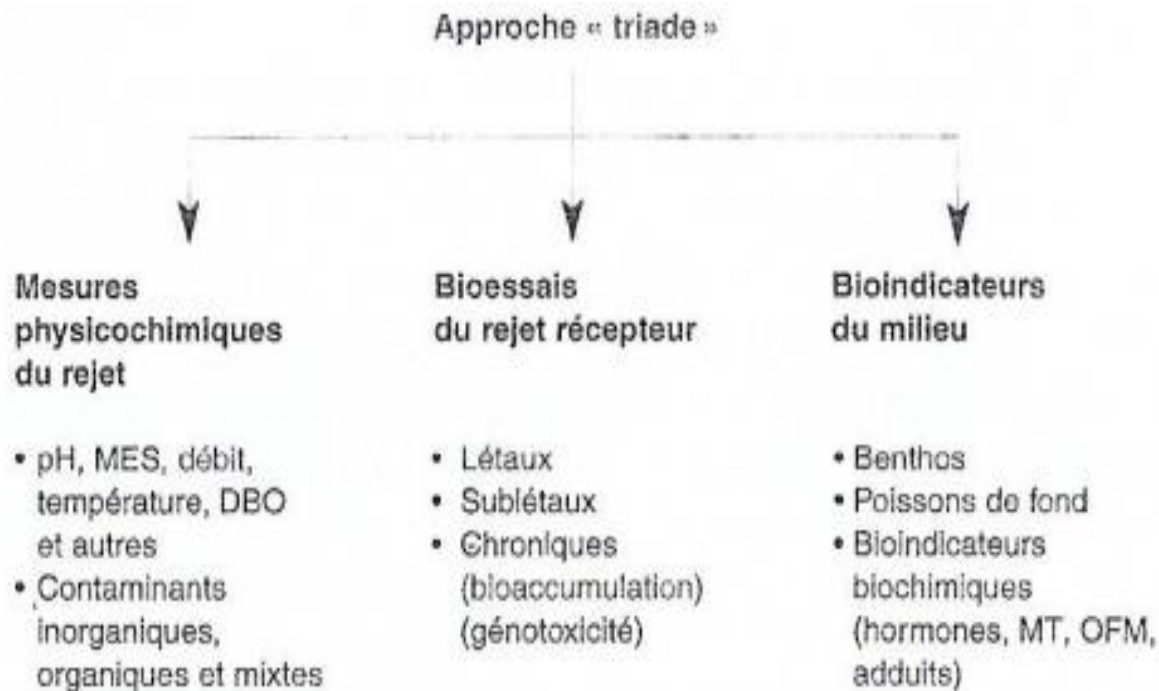
Les deux approches sont non seulement complémentaires mais aussi nécessaires. La première est plus simple car elle utilise des outils normalisés, ce qui n'est pas le cas pour la seconde ; conséquemment, la première est plus fréquemment choisie que la seconde. Des combinaisons des deux approches ont été proposées.

7- monitoring d'une contamination

Approches

L'approche « triade » pour les sédiments aquatiques tient compte :

- des analyses de leurs contaminants,
- des bioessais de leur écotoxicité,
- des évaluations de leur biodiversité



7- monitoring d'une contamination

Analyses chimiques couramment utilisées

Les teneurs de contaminants dans les effluents, les émissions ou les milieux receveurs sont analysées par des méthodes accréditées et (ou) recommandées avec des procédures d'analyse qualité – contrôle de qualité (AQ-CQ). Ces méthodes et procédures sont décrites par des organismes gouvernementaux comme Environnement Canada, OCEDE , l'USEPA....

7- Monitoring d'une contamination

1- L'assurance de qualité (AQ) et le contrôle de qualité (CQ)

L'AQ est un ensemble d'exigences à satisfaire entre le prélèvement d'un échantillon et la publication de ses résultats ; elle comprend le CQ qui se limite à certains aspects analytiques.

Les exigences de l'AQ- CQ concernent :

- **L'échantillonnage**, soit la prise d'échantillons valables avec un équipement approprié non contaminé ;
- **Le suivi des échantillons**, soit les contenants appropriés et les délais respectés ;

7- Monitorage d'une contamination

1- L'assurance de qualité (AQ) et le contrôle de qualité (CQ)

- La préparation préanalytique des échantillons, soit la décantation, l'extraction, la digestion chimique et autres procédés ;
- La fiabilité des appareils d'analyse, soit la fidélité et la performance des appareils, vérifiées régulièrement avec des standards ;
- Le contrôle de qualité des réponses analytiques, soit le respect de la limite de détection, l'étalonnage des mesures, le pourcentage de récupération d'un matériau de référence et le coefficient de variation entre des sous échantillons ;
- Et le calcul statistique final éventuel.

7- Monitoring d'une contamination

1- L'assurance de qualité (AQ) et le contrôle de qualité (CQ)

Autres éléments

Tableau 4.1 Limites et (ou) problèmes à prendre en compte pour les analyses chimiques environnementales

Mesures exactes et communes :

- Méthodes normalisées pour ± 2000 composés sur 100 000
 - Plusieurs méthodes par toxique fréquent (ex. : 27 pour Hg)
 - Substances difficiles à analyser (ex. : dioxines chlorées)
 - Spéciation (ex. : Al)
 - Coût
 - Biodisponibilité
 - Antagonisme et synergie dans les rejets complexes
 - Norme = seuil toxique/facteur de sécurité
-

7- Monitoring d'une contamination

Bioindicateurs environnementaux couramment utilisés

Ecoindicateurs

Les écoindicateurs sont des bioindicateurs de la biodiversité avec une signification écologique.

- '*indice biologique globale*, qui amalgame des données de biodiversités et de sensibilités spécifiques de macroinvertébrés, du benthos en amont et en aval de rejet polluant (AFNOR, 1985) ;
- *L'indice d'intégrité biotique*, qui combinent des données de biodiversité, de santé, de niveau trophique et de sensibilité des communautés piscicoles en amont et en aval de rejets polluants¹⁴¹

7- Monitoring d'une contamination

Bioindicateurs environnementaux couramment utilisés

- Ecoindicateurs

- *L'analyse des populations* telles que celle des larves des libellules *Hexagenia limbata* en présence de contaminations métalliques;
- *L'indice biologique diatomées*, qui intègre les informations sur la présence des espèces « *polluosensibles* » et leur abondance. Cet indice fait l'objet d'une norme européenne.

7- Monitoring d'une contamination

Bioindicateurs environnementaux couramment utilisés

- Biomarqueurs

Les biomarqueurs sont des bioindicateurs qui fournissent des réponses biochimiques réagissant à des agresseurs toxiques in situ et in vitro..

- *Les oxydases à fonction mixte* (OFM) avec cytochrome P450, entre autre l'éthoxyrésorufine-O-dééthylase ; leur synthèse est stimulé par des contaminants organiques et accélère ainsi la biotransformation oxydante de ces derniers en vue d'une élimination
- *Les métallothionéines* (MT) ; il y a une augmentation de leur synthèse lorsque des métaux lourds, notamment le cadmium et le mercure, agressent des cellules, ce qui leur permet de capter ces métaux en vue de leur élimination;

7- Monitoring d'une contamination

Bioindicateurs environnementaux couramment utilisés

- Biomarqueurs

- les hormones sexuelles stéroïdes féminines (œstrogènes) et masculines (androgènes) ; leur synthèse ou leur action est affectée par divers composés perturbateurs endocriniens
- *la vitellogénine (Vg)* ; ce précurseur du vitellus des ovules des poissons femelles est normalement sécrété par leur foie stimulé par des hormones œstrogènes à cette fin ; il peut aussi être anormalement synthétisé par des poissons mâles en présence de composés perturbateurs endocriniens
- *les paramètres immunitaires* ; ceux-ci sont surtout la phagocytose, l'adhérence entre cellules, l'activité des cellules tueuses naturelles, la prolifération des lymphoblastes, l'activation des lymphocytes T, le compte de cellules cœlomocytes et la production d'anticorps

7- **Monitoring d'une contamination**

Bioindicateurs environnementaux couramment utilisés

Les organismes suivants sont fréquemment employés comme biotraceurs :

- Mousses dulcicoles, gammares, gastéropodes, moules, vers, ménés de l'année, perchaudes et brochets en eaux douces;
- Visons, martres et hérons (pour leur consommation de poissons d'eau douce);
- Microcrustacés isopodes, huîtres, crevettes, gastéropodes, moues, paourdes, morues, anguilles, vers, phoques et bélugas en eaux marines;
- Vers de terre, aiguilles de pin , mousses, lichens et poils de mammifères en milieu terrestre.

Bioindicateurs: évaluation

contamination expérimentale



Ex: feuilles de *Posidonia.oceanica*

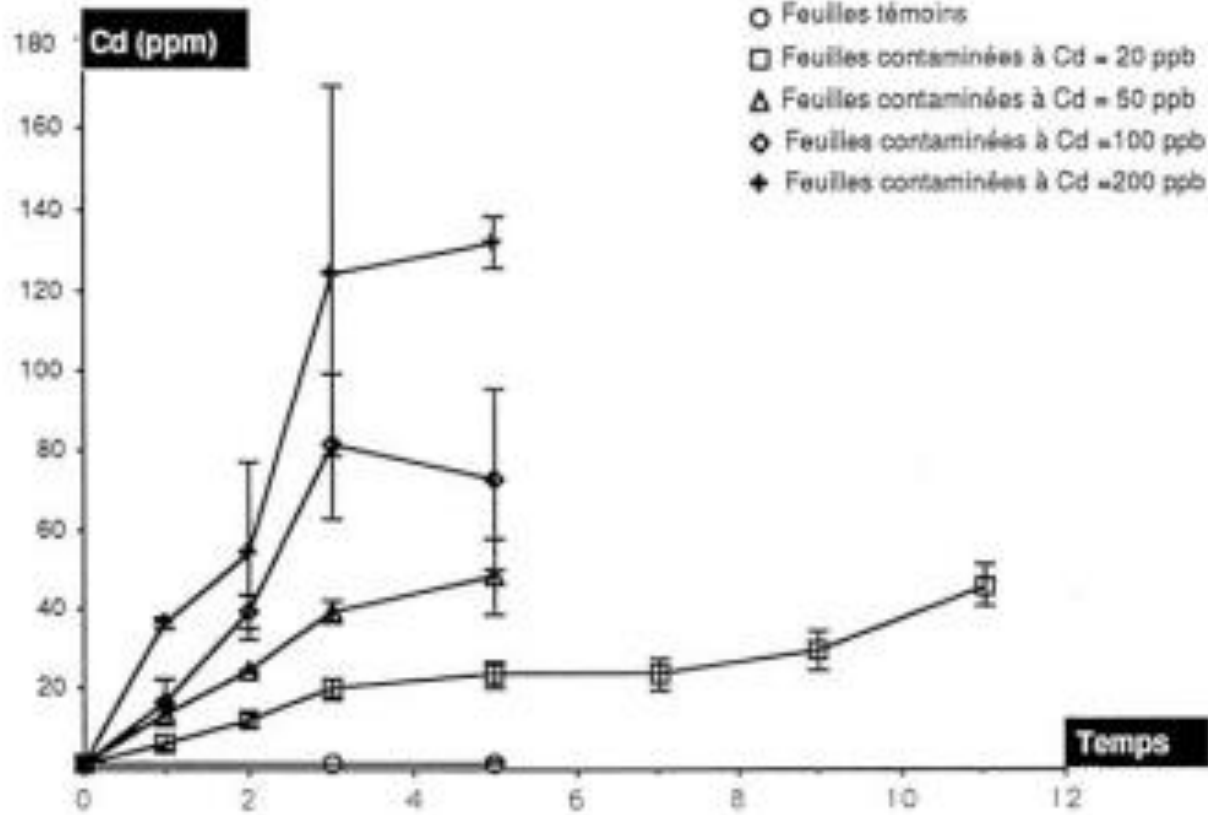


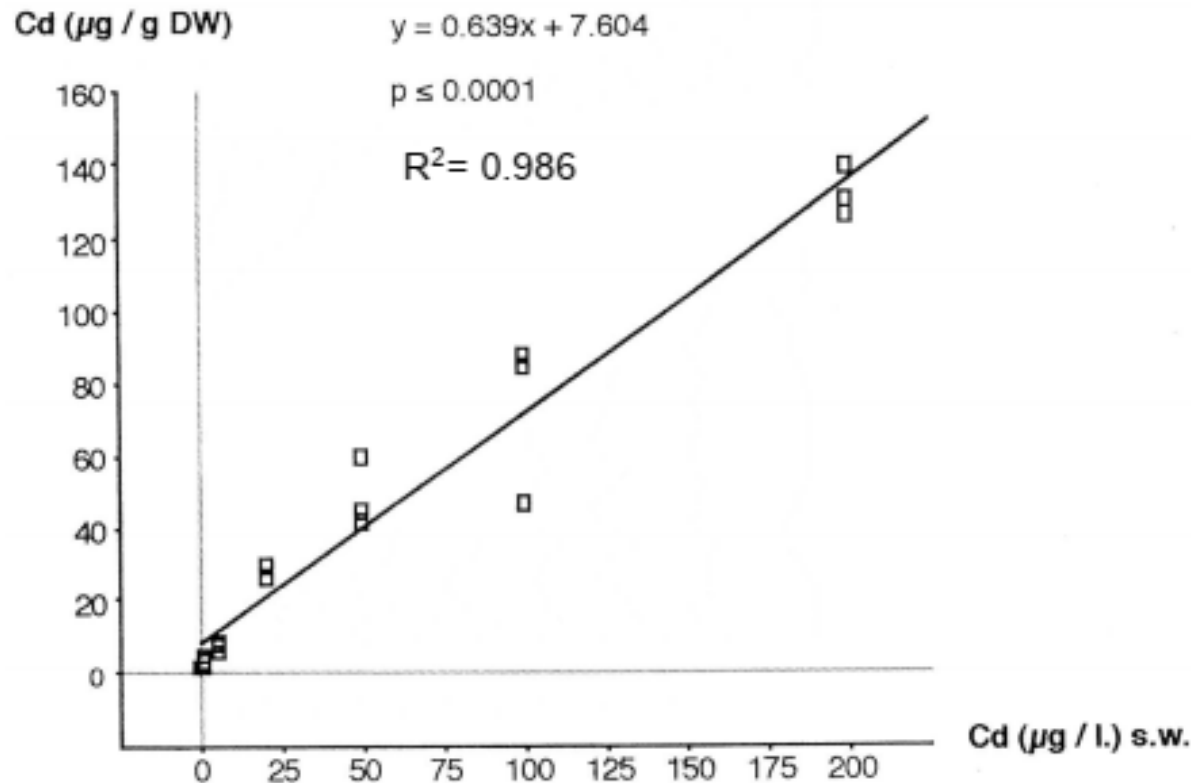
Figure 3.9. : Evolution de la teneur en Cd des feuilles photosynthétiquement actives de *Posidonia oceanica* contaminées au cours de contamination expérimentale *in situ* par le Cd (moyenne \pm déviation standard; n=3)

Bioindicateurs: évaluation

2. Relation $[\text{contaminant}]_{\text{env}} / [\text{contaminant}]_{\text{org}}$




Ex: feuilles de *Posidonia.oceanica*



Les indicateurs écologiques

Des indicateurs écologiques - des méthodes simples

- 
- Macro-échinodermes
 - Eponges Cliones
 - Gorgones
 - Bryozoaires



MACRO-ECHINODERMES: Richesse spécifique, abondance
Bio-indicateurs spécifiques -des espèces à valeur économique,
patrimoniaire, pollution urbaine & industrielle

Holothuria forskali



Hacelia attenuata



Centrostephanus longispinus

Paracentrotus lividus

Ophiocomina nigra

PONGIAIRES -LES CLIONES: Pollution urbaine, aquaculture



Les tests de toxicité (engl. bioassay)

But: établir la relation dose-réponse d'un contaminant

les tests létaux : ces tests sont les plus couramment utilisés en laboratoire, du fait **de leur simplicité et de leur rapidité de mise en œuvre**. Les effets létaux sont facilement identifiables et la courte durée du test ne pose pas de problème en ce qui concerne le maintien technique des organismes-test et des conditions expérimentales. **Ces tests sont réalisés à partir de concentrations en polluant nettement supérieures à celles mesurées dans le milieu**. ils restent indispensables pour des études préliminaires sur l'évaluation de l'impact de nouveaux produits chimiques, le suivi des effluents, les accidents pétroliers impliquant l'utilisation de dispersants, les "screening" des rejets de produits chimiques et les installations offshore

Les tests de toxicité

Les tests sublétaux : ils sont basés sur **l'appréciation d'effets indésirables** sur les individus.. Les effets les plus couramment étudiés concernent des **arrêts de croissance, des perturbations de la reproduction, des baisses de l'activité, des effets mutagènes...** L'effet pourra être qualifié "d'indésirable" dans la mesure où l'on connaît sa signification physiologique et écologique et où il ne s'agit pas d'une réaction d'adaptation bénéfique pour l'espèce

Les tests de toxicité

les tests incluant des écosystèmes expérimentaux

: ces tests consistent soit à reproduire des écosystèmes en laboratoire, soit à réaliser des expériences in situ par contamination du milieu.

Leur finalité est l'étude des phénomènes de fixation et de concentration des polluants rémanents à travers les espèces

Les tests de toxicité

Des tests standardisés

- Effet létal sur le loup ou la truite : CL 50
- Test Microtox : bioluminescence d'une bactérie *Vibrio fischeri*
(*ex-Photobacterium phosphoreum*)
- Test d'inhibition de la croissance de *Skeletonema costatum*

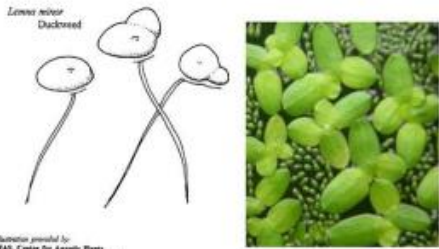
Des critères de sélection

- Sensibilité: déceler des petites variations
- Spécificité: réponse à un paramètre donné
- Représentativité: de phénomènes naturels

Les tests de toxicité

L'accent est mis sur la standardisation et la reproductibilité des mesures réalisées, de manière à obtenir une information fiable sur le phénomène de toxicité.

Bioessais : protocoles normalisés



Bioessais lentilles d'eau



Bioessais invertébrés (daphnies)



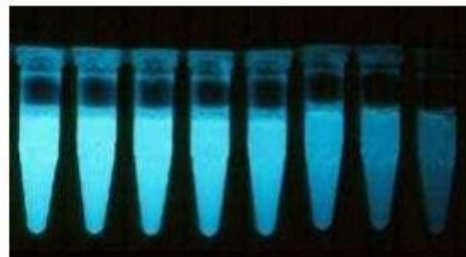
Bioessais poisson (zèbre)



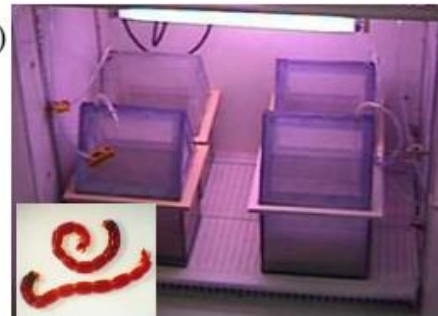
Bioessais végétaux terrestres



Bioessais microalgues



Bioessais bactéries



Bioessais Chironome



Bioessais vers de terre

Mesure de l'accumulation

- * Concentration
- * Dose
- * Teneur
- * Quantité

Unités de mesure

ppm = 1 partie par million = 1 milligramme de contaminant par kilogramme de matière (eau, tissus, sédiment ...) (rapport de 10^6)

= 1 mg/litre ou 1 μ g/g

ppb = 1 partie par billion = 1 microgramme de contaminant par kilogramme ou litre de matière (rapport de 10^9)

= 1 μ g/litre

mM = millimole = 10^{-3} moles

Mole = 6,022 10^{23} atomes (ou molécules)

Nombre d'Avogadro (nombre d'atomes présents dans 12 g de ^{12}C)