UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

IMPACTS DE L'ACTIVITÉ HUMAINE EN MILIEU CÔTIER DES HAUTES LATITUDES: EXEMPLE DE LA STATION JUBANY, ANTARCTIQUE

THÈSE
PRÉSENTÉE À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI

Comme exigence partielle
du programme de doctorat conjoint en océanographie
pour l'obtention du grade de Philosophiæ Doctor (Océanographie).

PAR

ANTONIO CURTOSI

JUIN 2009

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À RIMOUSKI
Service de la bibliothèque

Avertissement

La diffusion de ce mémoire ou de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire « *Autorisation de reproduire et de diffuser un rapport, un mémoire ou une thèse* ». En signant ce formulaire, l'auteur concède à l'Université du Québec à Rimouski une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de son travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, l'auteur autorise l'Université du Québec à Rimouski à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de son travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits moraux ni à ses droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, l'auteur conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont il possède un exemplaire.

À ma fille Carolina

À mes parents

REMERCIEMENTS

Je suis honoré que le docteur Daniel Delille, chercheur à l'Institut Pierre et Marie Curie de Paris, ait pris de son temps pour évaluer cette thèse à titre de membre externe du jury. Les travaux du Dr. Delille sur les polluants organiques dans l'environnement antarctique sont une grande source d'inspiration.

Un grand merci au docteur Émilien Pelletier, professeur-chercheur à l'ISMER et directeur de mes recherches, pour m'avoir permis d'entreprendre ce doctorat. Émilien m'a transmis sa passion et son enthousiasme pour la recherche. J'ai particulièrement apprécié la grande confiance qu'il a manifestée à mon égard et sa constante volonté de m'impliquer dans les différentes facettes du métier de chercheur.

Merci à mes directeurs les docteurs Mariano Memolli et Sergio Marenssi pour leur support financier pour mes voyages au Canada et pour me permettre me demeurer à Rimouski pour le temps nécessaire à mes travaux à l'ISMER.

Un grand merci également au docteur Walter Mac Cormak, chercheur à l'Instituto Antartico Argentino et co-directeur de mes recherches, pour m'avoir ouvert en grand les portes de son laboratoire et de son bureau. Sans Walter, ce doctorat n'aurait probablement pas été aussi riche d'enseignements. Nos longues conversations restent pour moi des moments privilégiés qui j'espère perdureront après la conclusion de ce doctorat.

Je profite de cet espace pour remercier également les docteurs Cristian Vodopivez, chercheur à l'Instituto Antartico Argentino, ainsi que Gustavo Ferreyra, Richard Saint Louis et Jean- Claude Brêthes, chercheurs à l'ISMER .

Mon travail de laboratoire durant ce doctorat a bénéficié de l'aide inestimable de Mademoiselle Isabelle Desbiens, chimiste à l'ISMER, et de monsieur Lucas Ruberto biochimiste à l'Universidad de Buenos Aires. Merci pour votre bonne humeur permanente et votre gentillesse.

Un merci spécial à Madame Ana Gentile, traductrice a l'Instituto Antártico Argentino pour ses précieux conseils sur les subtilités de la langue française.

Merci à Cristina, Daniel, Micaela et Santi, Karine et Mama Michelin, Peggy, Liza, Denis, Pat, Michael, Isabelle, Anibal, Jean et Isabelle, Silvie et Gislain qui donnent un sens au mot amitié.

Merci à mes parents, pour m'avoir aidé sans jamais rien exiger en retour. Merci sœurs, nièces et neveux

Finalement, merci à toi, Carolina, pour être la fille que j'imaginée. Tu est tout pour moi. Merci ma fille, merci pour être comme tu est, merci a la vie qui m'a donné la joie de compter avec toi.

RÉSUMÉ

L'activité humaine a produit dans le passé et continue de le faire à l'heure actuelle, une grande variété de contaminants environnementaux qui représentent un haut risque pour la stabilité du biote et de la diversité des écosystèmes. Les écosystèmes polaires sont les moins atteints de façon directe par l'activité humaine, mais sont par contre les plus sensibles aux perturbations anthropogéniques. Sur le continent antarctique, qui ne compte aucune population humaine stable et permanente, la pollution de l'air et la contamination de l'eau sont causées par des foyers locaux (stations scientifiques et logistiques, activité de pêche et tourisme) et par le transport aérien global de longue portée, susceptible de mobiliser les polluants depuis les régions industrialisées du nord jusqu'aux régions aussi lointaines que l'Antarctique. Il s'avère que les études et monitorages visant à connaître le statut environnemental de ces régions, ainsi que les sources de pollution par divers composés et leur dynamique dans l'environnement, demeurent rares. Toujours est-il que cette connaissance devient essentielle si l'on veut prendre des mesures pour réduire l'impact des activités locales et en même temps comprendre la persistance et la dynamique de ces polluants dans l'écosystème.

C'est pour cette raison que nous avons effectué une analyse de la présence des principaux composés toxiques ayant déjà été rapportés comme polluants des régions antarctiques: les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les métaux lourds, les composés de butylétain et les biphéniles polychlorés (BPC). Le terrain d'étude choisi est la base scientifique argentine Jubany. La station est active depuis 52 ans pendant toute l'année

et peut être considérée comme un environnement modèle pour l'évaluation de l'impact causé par l'activité d'une base antarctique sur l'environnement terrestre et sur le bassin marin sur la côte duquel est située cette base.

L'analyse des HAP dans des sols et des sédiments pendant deux années consécutives a indiqué que le secteur d'influence de la base Jubany présente en général un niveau très faible de pollution par ces composés, dont les HAP à 2 et 3 cycles sont les plus abondants. Le patron des HAP a montré que les processus locaux de combustion à basse température sont la principale source de pollution. La distribution verticale de ces polluants dans les sols a mis en évidence un gradient de concentrations en fonction de la profondeur, avec des valeurs maximales au niveau de la couche de permafrost, qui diminuent brusquement ensuite vers l'intérieur de cette couche. Ces résultats ont révélé que le permafrost agit comme une barrière à faible perméabilité pour la migration vers le bas des HAP. En plus, la comparaison des concentrations moyennes obtenues dans des sols pendant les deux périodes d'échantillonnage a mis en évidence une diminution d'un ordre de grandeur entre l'été 2004 et l'été 2005. Cette diminution a été accompagnée d'une croissance significative de la concentration de HAP dans des sédiments côtiers (notamment dans les sites d'échantillonnage 1 et 2 situés dans le secteur interne de l'anse) et corrélée avec un régime anormalement élevé de précipitations, et suggère que le déplacement des HAP du sol aux sédiments est dû à un phénomène de lessivage des sols.

Le matériel particulaire en suspension dans l'eau de mer n'a pas présenté de niveaux significatifs de HAP, sauf dans le secteur de manoeuvre des bateaux, où le profil des HAP a

clairement signalé que leur origine se trouve dans le déversement accidentel de combustible pour les moteurs. Le biote associé à l'anse a montré des valeurs faibles de HAP, conformes à leur environnement, quoique le tissu hépatique de *Notothenia coriiceps* s'est avéré enrichi en 7,12-dimetylbenz(a)anthracène. La présence de ce composé cancérogène connu, qui n'est détecté qu'à des quantités traces dans l'entourage, est un sujet important et sa concentration, ainsi que son rapport au dommage hépatique chez les poissons antarctiques, devraient être suivi plus attentivement.

La présence du composé antisalissure tributylétain (TBT) ou de ses dérivés mono et dibutylés, a été décelée de façon sporadique, aussi bien dans des sédiments que chez les organismes marins qui y sont associés. Si les niveaux trouvés ont été faibles, deux sites sur les neuf échantillonnés ont pourtant montré des concentrations décelables de TBT. Ces points correspondent au secteur d'ancrage des brise-glaces et d'autres navires polaires opérant dans le secteur ou cherchant un abri dans l'anse pendant les fortes tempêtes antarctiques. Dans cette situation, l'abrasion des glaces flottantes et le détachement de particules de peinture des coques des navires pourraient être à l'origine de la contamination au TBT. Cette hypothèse s'est vue confortée par les résultats de TBT dans le biote marin; en effet, il n'y a eu que quelques individus de *Laternula elliptica* présentant des niveaux significatifs de ce polluant, tandis que d'autres individus proches n'ont pas présenté de concentrations décelables. Les specimen du poisson *N. coriiceps* et du gastéropode *Nacella concinna*, des espèces non associées aux sédiments du secteur affecté, n'ont pas présenté de traces de TBT ou de ses dérivés.

La présence des différents isomères de BPC n'a pas pu être détectée, ni dans les sédiments, ni dans les tissus du biote de l'anse. Bien que les travaux préalables mettaient en évidence un niveau de BPC dans l'Antarctique associé au transport global, ce phénomène n'a pas pu être validé sur la région étudiée dans le présent travail.

Finalement, l'étude de sept métaux lourds (Fe, Zn, Cu, Mn, Cd, Pb et Cr) a révélé que, en général, les niveaux de ceux-ci sont notamment affectés par les caractéristiques géochimiques de la région, l'influence anthropogénique s'avérant peu significative. Dans le cas des sédiments, les sites 1 et 2 ont montré des niveaux de Pb significativement plus élevés que les autres et seraient liés à l'activité de la base Jubany. Les niveaux chez le bivalve *L. elliptica* ont montré des valeurs hétérogènes selon l'organe analysé; cependant, une tendance générale avec des niveaux des divers métaux est la suivante : Fe>Zn>Cu>Mn>Cd>Pb>Cr. Dans le cas du Cr, un seul individu de *L. elliptica* et un de *N. concinna* ont présenté des niveaux détectables du métal. Ce résultat serait associé également à un phénomène d'incorporation aléatoire de particules de peinture utilisée pour l'entretien de la base Jubany, dans la composition de laquelle est inclus le Cr.

En somme, ce travail a mis en évidence que les niveaux de pollution anthropogénique affectant les alentours de la base Jubany sont très faibles et ne constituent donc pas une menace environnementale significative. Cependant, plusieurs points importants issus de cette étude doivent être soulignés: I) Les caractéristiques océanographiques de la région d'étude sont déterminantes pour la distribution des polluants; II) Le permafrost constitue une barrière importante pour la migration verticale de certains polluants, qui tendent à

s'accumuler dans les premiers centimètres de celui-ci; III) Cette distribution des polluants pourrait être profondément atteinte par les effets locaux du phénomène de réchauffement mondial, qui pourrait mobiliser une masse importante des polluants retenus dans le permafrost vers le milieu marin côtier environnant, ce qui aurait des retombées écologiques adverses et imprévisibles; IV) Les caractéristiques géochimiques locales devient le principal facteur déterminant de la concentration des métaux lourds étudiés; V) Certaines activités liées au fonctionnement de la base Jubany sont à l'origine de la présence de niveaux décelables des quelques-uns des polluants étudiés. Les mesures proposées à l'heure actuelle par la communauté scientifique antarctique internationale et devant être mises en place sur le continent devraient conduire à réduire l'impact négatif de telles activités dans la région.

ABSTRACT

Human activities produced in the past, and are still producing at the present days, a great variety of environmental contaminants which represent a high risk for the biota of diverse ecosystems and could affect their stability. Polar ecosystems are less affected than others by human activities, but they are also considered among the most sensitive to the anthropogenic effects. On the Antarctic continent, where no permanent human settlements are present, air pollution and water contamination are caused by local sources (scientific stations, fisheries, tourism) and by the global atmospheric transport, which is able to move the pollutants from northern industrial areas to regions as far as the Antarctica. Studies and monitoring programs exploring the environmental status of south polar regions as well as the sources causing the pollution and their dynamics in these severe environments are scarce. However, this knowledge is essential to take decisions and actions to reduce the impact caused by local activities as well as to understand the persistence of these contaminants in the southern environment.

For these reasons, we carried out an exhaustive analysis about the presence of main toxic compounds previously reported as relevant Antarctic contaminants such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), heavy metals, butyltin compounds and polychlorinated biphenyls (PCB). Jubany station (Argentina), the terrestrial area around it and the Potter Cove basin were selected as the study area. The station has been active during 52 years and is considered as a model site for the evaluation of the impact that an Antarctic station can

produce on the terrestrial environment and the adjacent marine basin where the station is located.

Analysis of PAHs in soil and sediment during two consecutive years showed that Jubany station has a low level of contamination with these compounds, the 2 and 3-rings PAHs being the most abundant ones. The pattern of PAH evidenced that the local process of low-temperature combustion as the main contamination source. Vertical distribution of PAHs in soil showed a significant gradient, with values increasing with depth until the permafrost table and decreasing from the table to the interior of permafrost layer. These results revealed that the upper layer of the permafrost acts as a barrier for downward PAHs migration. In addition, PAH concentrations in soils from the two sampling programs showed a decrease by one order of magnitude in 2005 compared with values obtained in 2004. Such a decrease was accompanied by a concomitant increase of PAH concentrations in coastal marine sediment (mainly in sampling sites 1 and 2 located in the inner part of the cove) and also correlated with an unusual high precipitation regime, suggesting that an important washout of soil PAH occurred during the time interval between samplings.

The suspended particulate matter (SPM) in seawater showed no detectable levels of PAHs, with exception of an area close to the boats wharf where the pattern of PAHs evidenced the influence of recent fuel spills. Biota associated to the cove evidenced PAH concentrations in accordance with their environment. However, the liver tissue from *Notothenia coriiceps* turned to be enriched in 7,12-dimethylbenz(a)anthracene. The presence of this known carcinogenic compound, which was only detected as traces in the

environment, represents a relevant point and its hepatic concentration as well as its correlation with hepatic damage in Antarctic fishes should be deeply investigated in the future.

The presence of the antifouling compound tributyltin (TBT) and/or their derivatives mono and dibutylated tins was detected heterogeneously either in sediment samples or in the associated marine organisms. Although measured levels were low, 2 of 9 sampled sites showed detectable concentrations of TBT. These sites are located in the area where the ice breakers and other polar vessels operate or are searching for refuge during strong Antarctic storms. In this situation the abrasion produced by the floating ice pieces could cause a detaching of paint particles which rapidly sediment and accumulate in the basin of the cove causing the observed heterogeneous distribution. This hypothesis was reinforced by the results obtained from the biota. In this sense, whereas some *Laternula elliptica* specimens showed significant levels of the contaminant, other specimens from the same area showed no detectable amount of TBT. Samples from the fish *N. coriiceps* and the gastropod *Nacella concinna* (which are not associated to the sediments of the affected area), did not show detectable levels of TBT.

The presence of different PCB congeners cannot be detected, neither in sediments samples nor in tissue samples from the biota associated to the cove. Although previous works reported the presence of detectable levels of PCB in the Antarctica which was attributed to the global transport, the presence of such a phenomenon can not be confirmed for the studied area.

Finally, the analysis of 7 different heavy metals (Fe, Zn, Cu, Mn, Cd, Pb and Cr) showed that, in a general view, concentrations are mainly affected by the geochemical characteristics of the area, the anthropogenic influence being negligible. In sediment samples, as previously mentioned for PAHs, sampling sites 1 and 2 showed significantly higher concentrations of lead (Pb) that would be related to the human activity at Jubany station. Levels of heavy metals analyzed in the bivalve *L. elliptica* showed heterogeneous results depending to the studied organ. However, a general tendency, with levels of Fe>Zn>Cu>Mn>Cd>Pb>Cr was observed. Only one *L. elliptica* specimen and one *N. concinna* specimen showed detectable levels of Cr. This result should also be related to the at random intake by these organisms of the paint particles used in the maintenance of Jubany station, in which formulation the Cr is included.

In conclusion, this work showed that the levels of anthropogenic contamination affecting the surroundings of Jubany station are low and do not represent any significant environmental risk. However, several relevant points that emerge from this study must be noted: I) the oceanographic characteristics of the studied area are a determinant factor for the contaminants distribution. II) The permafrost layer proves to be a relevant barrier to the downward migration of certain contaminants, which tend to accumulate in the first cm of the permafrost table. III) This spatial distribution of contaminants in soils could be deeply affected by the local effects of the global warming, which could move a significant amount of organic contaminants, initially retained in the permafrost, to the coastal marine environment with adverse and unpredictable ecological consequences. IV) The local geochemical characteristics represent the main factor determining the concentration of

analyzed heavy metals. V) A number of activities related to the operation of Jubany station are responsible of the detectable levels of some of the studied contaminants. Regulations currently proposed by the international Antarctic scientific community for their application in the continent should minimize the negative impacts expected from these activities.

AVANT-PROPOS

La présente thèse comprend une **Introduction générale** (chapitre 1) où l'on expose les connaissances actuelles sur le sujet à traiter, les caractéristiques et l'importance environnementale des composés organiques et des métaux retenus pour être monitorés, la présence de ces derniers dans l'écosystème antarctique et la caractérisation de la zone d'étude, tant par leurs composantes abiotiques comme des composantes biotiques choisies comme objet d'étude.

Suivent trois chapitres où nous présentons les principaux résultats obtenus pendant le développement de ce travail de thèse. Ces chapitres correspondent aux travaux publiés ou en cours de publication. Les chapitres sont les suivants :

Chapitre 2: Polycyclic aromatic hydrocarbons contamination in soil and surface marine sediment near Jubany Station (Antarctica). Role of permafrost as a low-permeability barrier.

Chapitre 3: Distribution of PAHs in the water column, sediments and biota of Potter Cove, South Shetland Islands, Antarctica.

Chapitre 4: Presence and distribution of tributyltin (TBT), PCBs and heavy metals in sediments and marine organisms of Potter Cove, Antarctica.

Ensuite, une **Discussion générale** (chapitre 5) présente un sommaire des résultats et les conclusions que l'on peut en tirer.

Finalement, l'**Annexe 1** présente la mise au point des techniques analytiques et le traitement des échantillons de l'estuaire et du golfe du Saint Laurent comme système d'essai. **L'Annexe 2** montre les articles et les présentations dans des congrès effectués pendant le développement de la thèse.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS..... iii
RÉSUMÉ..... v
ABSTRACT..... x
AVANT-PROPOS..... xv
TABLE DES MATIÈRES..... xvii
LISTE DES FIGURES..... xxii
LISTE DES TABLEAUX..... xxv
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 2
1.1 Les HAP..... 3
1.1.1 Caractéristiques chimiques, sources et problématique environnementale.... 3
1.1.2 Toxicité: mutagénicité et cancérogenèse. Principaux exemples..... 8
1.2 TBT..... 9
1.2.1 Caractéristiques chimiques et structurelles. Présence dans l'environnement. 9
1.2.2 Toxicité : principaux exemples..... 13
1.3 Les BPC..... 14
1.3.1 Caractéristiques chimiques, sources et problématique environnementale.... 14
1.3.2 Toxicité : mutagénicité et cancérogénicité. Principaux exemples..... 19
1.4 Métaux lourds..... 21
1.4.1 Caractéristiques chimiques et présence dans l'environnement..... 21
1.4.2 Toxicité des métaux..... 23
1.5 L'écosystème antarctique..... 28
1.5.1 Situation géographique et caractéristiques physiques..... 28
1.5.1.1 Le milieu terrestre continental..... 31
1.5.1.2 Le milieu marin..... 31
1.5.1.3 Le milieu insulaire..... 32
1.5.2 Législation environnementale dans l'Antarctique..... 33
1.6 Présence des polluants dans l'Antarctique..... 35

1.6.1 Présence de HAP dans les écosystèmes antarctiques..... 37
1.6.1.1 HAP dans le milieu abiotique antarctique..... 37
1.6.1.2 HAP dans le milieu biotique antarctique..... 39
1.6.2 Présence de TBT dans les écosystèmes antarctiques..... 42
1.6.3 Présence de BPC dans les écosystèmes antarctiques..... 44
1.6.4 Présence de métaux lourds dans les écosystèmes antarctiques..... 49
1.6.4.1 Métaux lourds dans l'environnement abiotique antarctique..... 50
1.6.4.2 Métaux lourds dans l'environnement biotique antarctique..... 51
1.7 Secteur étudié et infrastructures disponibles..... 54
1.7.1 Infrastructures disponibles à la station Jubany..... 55
1.7.2 Caractérisation du milieu abiotique..... 58
1.7.3 Caractérisation du milieu biotique..... 61
1.8 Organismes choisis comme matrices biotiques..... 62
1.8.1 *Laternula elliptica*..... 63
1.8.2 *Nacella concinna*..... 64
1.8.3. *Notothenia coriiceps*..... 65
1.9 Objectifs..... 70
1.9.1 Objectif général..... 70
1.9.2 Objectifs spécifiques..... 70
CHAPITRE 2: POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOIL AND SURFACE MARINE SEDIMENT NEAR JUBANY STATION (ANTARCTICA). ROLE OF PERMAFROST AS A LOW-PERMEABILITY BARRIER..... 72
2.1 Abstract..... 72
2.2 Introduction..... 74
2.3 Materials and Methods..... 76
2.3.1 Characterization of the study area..... 76
2.3.2 Soil and sediment sampling..... 79
2.3.3 Extraction and analysis of PAHs..... 81

2.3.4 Statistical Analyses..... 85
2.4 Results..... 85
2.4.1 Soil chemistry..... 85
2.4.2 Sediment chemistry..... 91
2.5 Discussion..... 92
2.5.1 Contamination level of Antarctic stations..... 92
2.5.2 Selective downward migration of PAHs..... 94
2.5.3 Inter-annual changes in PAH concentrations..... 96
2.5.4 PAHs in surface sediments..... 98
2.5.5 Permafrost as a semi-permeable barrier..... 100
2.6 Acknowledgements..... 102
CHAPITRE 3: DISTRIBUTION OF PAHS IN THE WATER COLUMN, SEDIMENTS AND BIOTA OF POTTER COVE, SOUTH SHETLAND ISLANDS, ANTARCTICA..... 103
3.1 Abstract..... 103
3.2 Introduction..... 104
3.3 Materials and Methods..... 106
3.3.1 Characterization of the sampling site..... 106
3.3.2 Sampling methods..... 107
3.3.3 Samples processing and analytical methods..... 109
3.3.4 Statistical Analyses..... 113
3.4 Results..... 113
3.4.1 Suspended particulate matter and sediments..... 113
3.4.2 Tissues of studied organisms 115
3.5 Discussion..... 122
3.5.1 PAHs in sediment and suspended particulate matter..... 122
3.5.2 PAHs in living organisms..... 124
3.6 Acknowledgements..... 129

CHAPITRE 4: PRESENCE AND DISTRIBUTION OF SOME PERSISTENT TOXIC SUBSTANCES IN SEDIMENTS AND MARINE ORGANISMS OF POTTER COVE, ANTARCTICA..... 131

4.1 Abstract..... 131

4.2 Introduction..... 133

4.3 Materials and Methods..... 136

4.3.1 Studied area..... 136

4.3.2 Sampling methods..... 137

4.3.3 Samples processing and analytical methods..... 139

4.3.4 Statistical analysis..... 141

4.4 Results..... 141

4.4.1 Butyltin compounds in sediments and biota..... 141

4.4.2 PCBs in sediments and biota..... 142

4.4.3 Heavy Metals concentration..... 142

4.4.3.1 Sediments..... 142

4.4.3.2 *Laternula elliptica*..... 143

4.4.3.3 *Nacella concinna*..... 144

4.4.3.4 *Notothenia coriiceps*..... 145

4.5 Discussion..... 148

4.5.1 Butyltin compounds..... 148

4.5.2 PCBs..... 149

4.5.3 Heavy metals..... 150

4.6 Acknowledgements..... 156

CHAPITRE 5 : CONCLUSION GENERAL..... 157

BIBLIOGRAPHIE..... 163

ANNEXE 1 .....

Mise au point des techniques analytiques pour HAP et traitement des échantillons: estuaire et golfe du Saint Laurent comme système d'essai 184

Matériel particulaire en suspension..... 185

Tissu biologique..... 186

ANNEXE 2

a) Publications..... 192

b) Présentations dans des Congrès..... 193

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Structures chimiques des 16 HAP considérés comme polluants prioritaires par l'USEPA..... 7

Figure 1.2. Débutylation séquentielle du TBT jusqu'à l'étain métallique..... 12

Figure 1.3. Exemples de différents isomères de BPC avec différents degrés de chloration..... 16

Figure 1.4. Vue du continent Antarctique montrant la position des masses continentales les plus proches et les limites selon le Traité Antarctique, CCAMLR et le SCAR..... 30

Figure 1.5. Circulation océanique et atmosphérique prédominante dans le continent Antarctique..... 36

Figure 1.6. Vue de la péninsule antarctique montrant l'Archipel Shetland du Sud (A), détail de l'Île 25 Mayo (King George) (B) et détail de l'anse Potter avec l'emplacement de la station Jubany (C)..... 57

Figure 1.7. Carte bathymétrique de l'anse Potter..... 60

Figure 1.8. Recul des champs de glace Warszava pendant la période 1952-2000..... 60

Figure 1.9. Aspect général et carte de distribution de *Laternula elliptica*..... 67

Figure 1.10. Aspect général et carte de distribution de *Nacella concinna*..... 68

Figure 1.11. Aspect général et carte de distribution de *Notothenia coriiceps*..... 69

Figure 2.1. Annual precipitations registered at Jubany Station for the last 10 years. Horizontal black line represents the average value. (Data from the National Meteorological Service, Buenos Aires, Argentina)..... 79

Figure 2.2. Location of 25 de Mayo Island (King George Island) at the Northern part of the Antarctic Peninsula and sampling sites at the surroundings of Jubany station for years 2004 and 2005..... 80

Figure 2.3. Representative patterns of total PAHs obtained in January 2004 near Jubany station. White bars: surface soil at sampling site D. Grey bars: 75 cm-depth soil at sampling site D. Black bars: surface sediment at sampling site 1.

Compounds: 1. Naphtalene, 2. 2-Methylnaphthalene, 3. Acenaphthylene, 4. Acenaphthene, 5. 2,3,5-Trimethylnaphthalene, 6. Fluorene, 7. Phenanthrene, 8. Anthracene, 9. 2-Methylanthracene, 10. Fluoranthene, 11. Pyrene, 12. 9,10-Dimethylanthracene, 13. Benzo(c)phenanthrene, 14. Benzo(a)anthracene, 15. Chrysene, 16. Benzo(b)fluoranthene, 17. Benzo(k)fluoranthene, 18. 7,12- Dimethylbenzo(a)anthracene, 19. Benzo(a)pyrene, 20. 3-Methylchloranthrene, 21. Indeno(1,2,3-cd)pyrene, 22. Dibenzo(a,h)anthracene, 23. Benzo(g,h,i)perylene, 24. Dibenzo(a,l)pyrene, 25. Dibenzo(a,h)pyrene..... 87

Figure 2.4. Total PAHs concentrations in the active layer and permafrost from sampling sites D and I obtained during February 2005. Values between brackets correspond to phenanthrene proportion (%) found at the corresponding depth..... 90

Figure 3.1. Geographic position of Potter Cove, sampling sites for sediments and suspended particulated matter (SPM) and collecting areas of *N. concinna, L. elliptica* and *N. coriiceps* specimens..... 109

Figure 3.2. Pattern of PAHs found in SPM obtaining at surface and 2 m above the bottom for sites 4 and 6. **a**. Sampling site 4 at surface. **b**. Sampling site 6 at surface. **c**. Sampling site 4 at 2 m above the bottom. d. Sampling site 6 at 2 m above the bottom. Compounds: 1. Naphtalene, 2. 2-Methylnaphthalene, 3. Acenaphthylene, 4. Acenaphthene, 5. 2,3,5-Trimethylnaphthalene, 6. Fluorene, 7. Phenanthrene, 8. Anthracene, 9. 2-Methylanthracene, 10. Fluoranthene, 11. Pyrene, 12. 9,10-Dimethylanthracene, 13. Benzo(c)phenanthrene, 14. Benz(a)anthracene, 15. Chrysene, 16. Benzo(b)fluoranthene, 17. Benzo(k)fluoranthene, 18. 7,12- Dimethylbenz(a)anthracene, 19. Benzo(a)pyrene, 20. 3-Methylchloranthrene, 21. Indeno(1,2,3-cd)pyrene, 22. Dibenz(a,h)anthracene, 23. Benzo(g,h,i)perylene, 24. Dibenzo(a,l)pyrene, 25. Dibenzo(a,h)pyrene..... 119

Figure 4.1. Geographic position of Potter Cove, sampling sites for sediments and collecting areas of *N. concinna, L. elliptica* and *N. coriiceps* specimens..... 138

Figure A1. Image satelital en montrant le secteur d'étude et la localisation des points d'échantillonnage des deux missions océanographiques. Les cercles jaunes correspondent à la mission LAEGO03. Les cercles oranges correspondent à la mission EGSL03..... 188

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques déclarés d'intérêt prioritaire par l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis d'Amérique (USEPA)..... 6

Table 2.1. Characteristics of the Potter Peninsula soil collected close to Jubany Station (Data from Godagnone, 1997)..... 78

Table 2.2. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for the 25 PAHs analyzed..... 84

Table 2.3. Total PAH concentrations ($ng.g^{-1}dw$) found in soil samples collected during the austral summer 2004 in Jubany station. Site H represents a reference site not directly affected by the Jubany station. Values are expressed as mean $\pm$ standard deviation of triplicate analysis. The asterisks indicate the reference sites..... 87

Table 2.4. Enrichment coefficient (expressed as the ratio between concentrations at 75 cm depth and surface) for PAHs during years 2004 and 2005. Values from sampling site F are shown as an example of a general pattern..... 88

Table 2.5. Total PAH concentrations ($ng.g^{-1}dw$) found in soil samples collected during the austral summer 2005 in Jubany station. Values are expressed as mean $\pm$standard deviation of triplicates. Site A represents a control value from soil covered by 40 cm of glacial ice and never before exposed. The asterisks indicate the reference sites..... 89

Table 2.6. Total PAH concentrations ($ng.g^{-1}dw$) in sediment from the three sites sampled during January 2004 and the nine sites sampled during February 2005..... 91

Table 2.7. Total PAH concentrations ($ng.g^{-1}dw$) reported for Antarctic soil and marine sediment samples..... 93

Table 3.1. Reference and experimental concentration values of PAH from the

Certified Reference Materials for PAHs used in this study. SRM: Marine Sediment SRM 1941b. MTS: Mussel Tissue Standard Reference Material 2977. 112

Table 3.2. Limits of detection (LOD) in ng.g^{-1} dw for PAH compounds calculated on the basis of the 3σ criterion for GC-MS and HPLC analytical methods applied in this study 113

Table 3.3. Concentration (in ng g^{-1} dw) of the 25 individual PAHs and total PAHs concentration in samples of suspended particulated matter (SPM) taken at surface from different sites of Potter Cove. See Fig. 3.1 for location of each site. Values are expressed as mean $\pm$ SD of triplicates..... 117

Table 3.4. Concentration (in ng g^{-1} dw) of the 25 individual PAHs and total PAHs concentration in samples of suspended particulate matter (SPM) taken 2 m above the bottom from different sites of Potter Cove. See Fig. 3.1 for location of each site. Values are expressed as mean $\pm$ SD of triplicates..... 118

Table 3.5. Concentration (in ng g^{-1} dw) of the 25 individual PAHs and total PAHs concentration in samples of marine sediments from different sites of Potter Cove. See Fig. 3.1 for location of each site. Values are expressed as mean $\pm$ SD of triplicates..... 120

Table 3.6. Concentration (in ng g^{-1} dw) of the 25 individual PAHs and total PAHs concentration in tissue samples from marine organisms collected from different sites of Potter Cove. See Fig. 3.1 for location of each site. Values are expressed as mean $\pm$ SD of triplicates..... 121

Table 4.1. Mean concentrations of metals (μg g^{-1} dry weight) found in surface sediments samples from Potter Cove. Values represent the mean $\pm$ SD from triplicates..... 146

Table 4.2. Mean concentrations of metals (μg g^{-1} dry weight), standard deviation, and range found in the three organisms examined..... 147

Tableau A1. Concentration des HAP étudiés (exprimées en ng g-^{1}) dans les échantillons de sédiments superficiels obtenus pendant les missions

océanographiques LAEGO03 et EGSL03..... 190

Tableau A2. Concentration des HAP étudiés (exprimées en ng g^{-1}) dans les échantillons matière particulière en suspension obtenus pendant la mission océanographique EGSL03..... 191

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'impact causé par l'être humain sur l'environnement a pu être considéré comme faible pendant une grande partie du développement de la civilisation humaine. Toutefois, l'avènement de la révolution industrielle à la fin du XIXe siècle marque un point tournant important. Désormais l'homme affecte et modifie son environnement à une vitesse supérieure à la capacité de récupération des milieux naturels. Actuellement, le réchauffement global et la réduction de la couche d'ozone stratosphérique sont deux exemples clairs des effets de cette activité humaine. Une autre conséquence de cette évolution est l'accumulation de différents types de composés, tant organiques qu´inorganiques, dans l'environnement, dont beaucoup altèrent gravement le fonctionnement normal des écosystèmes touchés (Swoboda-Colberg, 1995). Parmi les composés organiques d'une grande importance environnementale on trouve les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dont beaucoup se sont avérés mutagènes et cancérogènes (IARC, 1983). Est aussi significatif la présence des composés de trialkylétains utilisés comme biocides dans divers produits industriels et qui présentent une haute toxicité, en affectant principalement les différents niveaux trophiques des écosystèmes aquatiques. Finalement, les biphéniles polychlorés (BPC), largement utilisés pendant des décennies dans diverses activités industrielles (Bedard et Quensen III 1995) et présentant un potentiel toxique élevé, sont devenus l'un des groupes de polluants organiques les plus persistants et présents partout. Parmi les polluants inorganiques, les métaux lourds occupent une place importante. La menace potentielle de la pollution due à des métaux sur les organismes marins est aujourd'hui un point particulier d'attention

environnementale. Ces composés font partie des substances toxiques dites persistantes (PTS), c'est-à-dire l'ensemble de composés toxiques qui présentent une vie moyenne dans l'environnement de plus de huit semaines (UNEP, 2002). L'importance environnementale de ces deux groupes de polluants et la faible information sur leur présence et leur distribution dans un secteur jadis considéré intact comme l'est le continent antarctique sont à l´origine du présent plan de thèse, qui se propose d´analyser l'impact causé par la présence humaine dans une base antarctique en utilisant comme composés indicateurs les niveaux de HAP, de tributylétain (TBT), de BPC et certains métaux d'importance environnementale comme le Pb, le Cd, le Cu, le Fe, le Zn, le Mn et le Cr.

1.1 Les HAP

1.1.1. Caractéristiques chimiques, sources et problématique environnementale

Les HAP sont des composés organiques inclus récemment dans la liste de polluants organiques persistants (POP) définis par la Commission Économique Européenne des Nations Unies (CEE-NU) et le programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE). Selon cette définition, les POP sont des substances chimiques qui persistent dans l'environnement, se bioaccumulent dans le réseau trophique et peuvent être transportées soit par l'air, par l'eau ou par les espèces migratrices loin de la source qui les produit, et sont susceptibles de causer des effets défavorables sur les êtres humains et sur l'environnement (Tronczynski et al., 2000).

Les HAP, comme leur nom l'indique, sont formés par deux ou plusieurs cycles aromatiques. Leur solubilité dans l'eau est faible, oscillant entre 0,00014 et 2,1 $mg.l^{-1}$ à 25°C. Ils présentent une basse pression de vapeur (0,0015 x 109 à 0,0051 mmHg à 25°C) et un log Kow entre 4,79 et 8,20. Leur dissémination dans l'environnement se produit principalement par la combustion incomplète de différentes substances organiques comme les combustibles fossiles, les bois, les huiles et les sous-produits de différents processus industriels, en émettant dans l´environnement des mélanges complexes de ceux-ci. Les HAP peuvent se trouver aussi bien dans l'air que dans l'eau et dans le sol.

La plus grande production des HAP est directement transférée à l'atmosphère, tant par l'apport de sources naturelles (volcans, incendies forestiers) qu'anthropogéniques, les émissions dérivées des activités humaines étant les sources prédominantes (Blumer, 1976, NAS, 1983). En général, les HAP présents dans l'atmosphère sont associés au matériel particulaire (Ghosh et al., 2000) mais peuvent aussi se trouver en phase gazeuse. Les sources fixes (industries, usines, générateurs, etc.) libèrent autour de 80% des HAP et le reste provient de sources mobiles dont surtout des véhicules avec des moteurs diesel. De grandes quantités de HAP se trouvent dans les cours d'eau à cause de l'apport de particules atmosphériques (humides ou sèches). Il existe aussi d'autres sources qui apportent des HAP aux milieux aquatiques, comme les déversements de pétrole et la décharge d'effluents industriels. Les sédiments des écosystèmes aquatiques reflètent la situation industrielle des secteurs environnants puisque de tels sédiments peuvent être considérés comme un véritable récepteur environnemental.

Dans le sol, la pollution par ces composés provient de l'apport atmosphérique, ainsi que du rejet de boues d'usines de traitement d'effluents et de quelques engrais. Les sols voisins des zones industrielles de gaz et charbon sont hautement contaminés par des mélanges de HAP [ATSDR, 1995].

Les HAP sont des composés qui possèdent une lipophilie de modérée à très importante. C´est pour cela qu´ils présentent une grande tendance à s'associer aux sédiments et à s'accumuler dans les tissus des organismes qui habitent les écosystèmes touchés. Leur persistance environnementale et leur toxicité augmentent en fonction du nombre de cycles aromatiques. Les propriétés cancérogènes et mutagènes de beaucoup de ces composés sont connues (IARC, 1983, Cerniglia, 1992) ; c´est pourquoi l'EPA (Agence de Protection Environnementale des USA) a considéré 16 d'entre eux comme polluants prioritaires (Keith et Telliard, 1979). Ils sont énumérés dans le tableau 1.1, regroupés en trois catégories selon leurs poids moléculaires et dont les structures sont détaillées sur la figure 1.1.

Tableau 1.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques déclarés d'intérêt prioritaire par l'Agence de Protection Environnementale des États-Unis d'Amérique (USEPA).

Poids moléculaire faible (152-178 g/mol)	**Poids moléculaire moyen (202 g/mol)**	**Poids moléculaire élevé (228-278 g/mol)**
Naphtalène	Pyrène	Chrysène
Acenaphthylène	Fluoranthène	Benzo(a)anthracène
Acenaphthène		Benzo(b)fluoranthène
Fluorène		Benzo(a)pyrène
Phénanthrène		Benzo(k)fluoranthène
Anthracène		Indeno(1,2,3,c-d)pyrène
		Benzo(g,h,i)perylène
		Dibenzo(a,h)anthracène

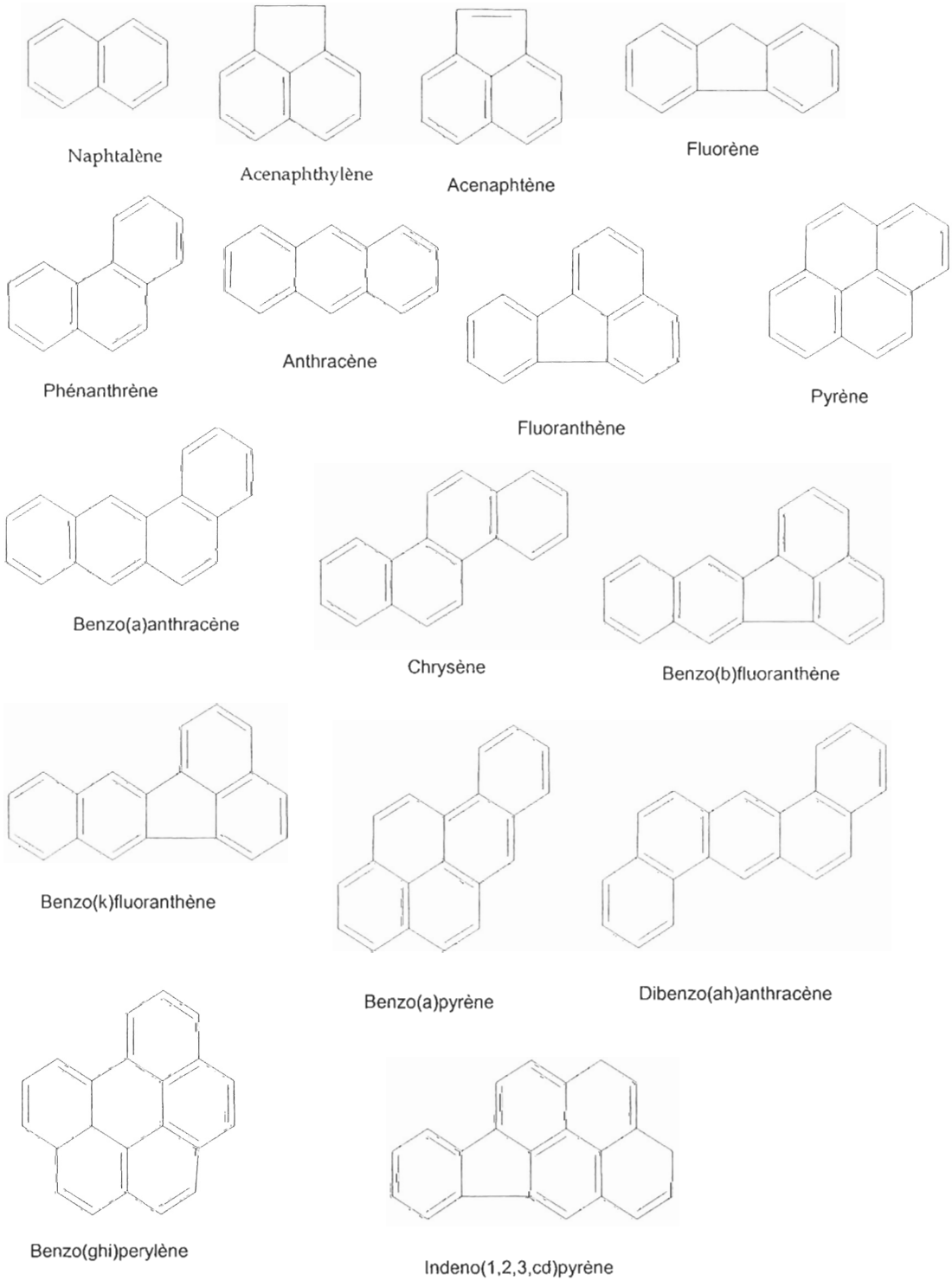


Figure 1.1.Structures chimiques des 16 HAP considérés comme polluants prioritaires par l'USEPA

Les voies d´entrée des HAP dans les organismes sont variées et dépendent de leur habitat et de leurs caractéristiques physiologiques. Les organismes avec respiration pulmonaire peuvent être contaminés par l'inhalation d'air pollué (air de secteurs urbains et industriels, fumée de cigarette, etc.). La prédation des organismes préalablement exposés à des polluants peut affecter significativement les niveaux trophiques supérieurs. De ce point de vue, les animaux aquatiques avec activité filtrante semblent être très enclins à la bioaccumulation de HAP. L'introduction à travers les tissus épidermiques en contact avec des concentrations élevées en HAP est également une importante voie d'accès, par exemple des poissons qui habitent des eaux contaminées, des annélides présentes dans des sols avec une haute concentration de HAP, etc. (ATSDR, 1995).

1.1.2. Toxicité : mutagénicité et cancérogenèse, principaux exemples

La toxicité aiguë des HAP de faible poids moléculaire est modérée quand on utilise des souris comme modèle, la dose létale 50 (DL50) pour le naphtalène et l'anthracène est de 490 et 18000 mg kg^{-1} de poids corporel respectivement. Les HAP à haut poids moléculaire présentent une plus grande toxicité, avec une DL50 pour le benzo(a)anthracène chez des souris de 10 mg kg^{-1} de poids corporel. Une corrélation semblable a été observée en utilisant des organismes aquatiques. Ainsi, pour *Daphnia pulex* on a observé des valeurs de DL50 de 1,0 $mg.dm^{-3}$ pour le naphtalène, 0,1 mg dm^{-3} pour le phénanthrène et 0,005 $mg.dm^{-3}$ pour le benzo(a)pyrène.

Plusieurs études ont trouvé une toxicité accrue des HAP en les exposant aux radiations UV (Ren et al., 1996, Marwood et al., 1999; Laycock et al., 2000), conditions

environnementales qui peuvent être souvent trouvées dans des habitats côtiers aux eaux peu profondes, où la libération de HAP pourrait provoquer des effets délétères plus graves par photo-activation dans le système des composés d'origine. En outre, les photo-produits des HAP sont en général plus solubles dans l'eau que les composés dont ils dérivent, ce qui augmente sensiblement leur bio-disponibilité. (Vo et al., 2004).

Les HAP ont été la première classe de composés dont le caractère cancérogène a été mis en évidence par des expériences sur des animaux. Ainsi, le benzo(a)pyrène et le dibenzo(a, h) anthracène se sont avérés être des producteurs actifs de tumeurs de la peau chez des souris (IARC, 1983).

On connaît relativement peu l'impact des HAP sur les organismes aquatiques. Diverses études ont rapporté une inhibition du transport d'électrons dans le phytoplancton (Marwood et al., 1999), une réduction du taux de croissance et de reproduction de *Daphnia* (Geiger et Buikema, 1982), un stress hépatique et une formation de tumeurs hépatiques et de cataractes chez la truite arc-en-ciel (Hyötyläinen and Oikari 1998, Laycock et al. 1999) et une toxicité aiguë chez la plante aquatique *Lemna gibba* (Ren et al., 1994). Au-delà du manque de connaissances sur les mécanismes responsables, c'est un fait que même de faibles concentrations de HAP sont susceptibles de causer des modifications graves dans le fonctionnement des écosystèmes.

1.2. TBT

1.2.1. Caractéristiques chimiques et structurelles, présence dans l'environnement

L'étain (Sn) est un élément naturel de l'écorce terrestre. C'est un métal doux, blanc-argenté, insoluble dans l´eau. Il est utilisé dans des matériaux comme le laiton, le bronze, et en alliage avec le zinc et le plomb et dans quelques matériaux servant à souder. L'étain métallique est utilisé pour revêtir des boîtes de conserve d´aliments, des boissons et des aérosols. L'étain métallique n'est pas très toxique du fait qu´il n´est guère absorbé par le tractus gastro-intestinal, mais si on les respire, les vapeurs du métal peuvent être dangereuses pour les poumons. Les études sur des êtres humains et des animaux ont démontré que l'ingestion de grandes quantités de composés inorganiques d'étain peut produire des douleurs d´estomac, de l´anémie et des troubles hépatiques et rénaux. L'étain est aussi présent sous forme de composés organométalliques (comme le dibutylétain, tributylétain (TBT) et le triphénylétain). Ces composés sont utilisés pour fabriquer des matières plastiques, des emballages pour aliments, des canalisations plastiques, des pesticides, des peintures et des substances pour repousser des animaux et sont nettement plus toxiques que l'étain métallique (Omae, 2003). Les composés organiques d'étain adhèrent au sédiment, au sol et aux particules dans l'eau. Le temps de résidence des composés organiques d'étain dans l'eau et dans les sols est différent pour chaque composé : de quelques jours à des mois dans l'eau, et des années dans le sol (Pelletier, 1995).

Les composés organiques d'étain peuvent s'accumuler dans les poissons, les invertébrés et dans des plantes. Le tributylétain ou TBT (de l'anglais TriButylTin) consiste en trois groupes butyles unis à un atome d'étain (IV) par des liaisons covalentes. Dès que ses propriétés biocides ont été connues (débuts des années 1950) il a été utilisé à plusieurs fins, surtout comme principe actif dans les peintures antisalissures appliquées aux bateaux

pour retarder le développement d'organismes adhérant à leur surface (de Mora, 1996). Ces peintures consomment 70% de la production mondiale de TBT et elles sont sa principale voie d'entrée dans le milieu aquatique depuis le milieu des années 1960 (International Maritime Organization, 1999). Jusqu'au présent ce produit est utilisé par 70 à 80% de la flotte marchande mondiale: il diminue la consommation de carburant, les coûts d'entretien et permet d'espacer les opérations de carénage (Champ, 2000). L´hydrophobie et la charge positive du TBT favorisent son adsorption sur le matériel particulaire en suspension (de Mora, 1996). Étant donné cette caractéristique, le TBT peut quitter rapidement la colonne d'eau pour s'accumuler dans les sédiments, où l'on a mesuré une vaste gamme de concentrations (à partir de $< 0,2$ ng.g^{-1} de poids sec jusqu'à plusieurs milliers de ng g^{-1} de poids sec) selon la proximité des sources de ce polluant (Batley, 1996, Strand et al., 2003).

Le TBT peut persister dans les sédiments pendant des années, voire des décennies (Sarradin et al., 1991, Pelletier, 1995) devenant ainsi un réservoir de polluant à long terme pouvant poser des problèmes pour des activités comme le dragage ou d'autres activités qui modifient les sédiments, du fait que son interaction avec le substrat est relativement faible et réversible (Maguire, 2000). En outre, le TBT peut être biodégradé par une grande variété d'organismes dans un processus de débutylation séquentielle où le TBT produit, d'abord, du dibutylétain (DBT), ensuite du monobutylétain (MBT), et finalement du Sn (IV) (Valkirs et al., 1991) (figure 1. 2).

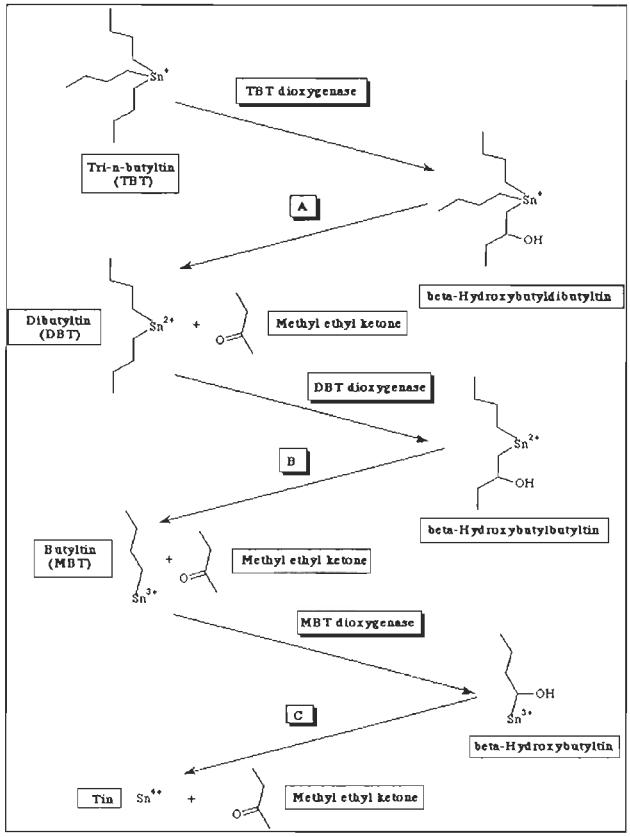


Figure 1.2. Débutylation séquentielle du TBT jusqu'à l'étain métallique. (http://umbbd.msi.umn.edu/tbt/tbt_map.html)

Par conséquent, la vie moyenne du TBT dans le milieu marin varie d'une semaine à 2-4 mois, les principaux facteurs régulateurs étant la température et l'activité biologique du milieu (Seligman et al., 1996). Dans le milieu marin aquatique, le TBT peut être présent à des niveaux maximums de l'ordre de 50-200 $ng.dm^{-3}$ dans des zones très contaminées comme les ports et les chantiers navals (Batley, 1996), avec des cas exceptionnels pouvant atteindre plusieurs milliers de $ng.dm^{-3}$ dans des pays sans contrôle sur l'utilisation de ces composés (Alzieu, 2000). Dans des zones éloignées des sources de polluant, les

concentrations ne dépassent généralement pas les 10-20 ng dm^{-3} et sont souvent inférieures à 1-2 $ng.dm^{-3}$ (Michel et Averty, 1999). Le caractère modérément lipophile du TBT facilite sa concentration dans des organismes aquatiques, dont la capacité à le bioaccumuler est très variable (Fent, 1996). Les facteurs de bio-concentration sont souvent de l'ordre de 10^4-10^5 (Maguire, 2000), les plus hautes valeurs correspondant à des bivalves et gastéropodes (Pelletier et Normandeau, 1997, Strand et Asmund, 2003). Ainsi, les mollusques sont le groupe avec les plus grandes concentrations corporelles de TBT. Elles peuvent atteindre ou dépasser 5000 à 10 000 $ng.g^{-1}$ de poids frais (Laughlin et al., 1986). Cette importante accumulation pourrait être liée à une faible activité des systèmes enzymatiques chargés de débutyler le TBT, contrairement à d'autres groupes taxonomiques (Lee, 1991). Toutefois, il n'y a pas d'évidences claires que ce composé puisse être bio-amplifié le long de la chaîne trophique (Alzieu, 1996).

1.2.2 Toxicité : principaux exemples

Dans le milieu marin, le TBT peut provoquer des dommages létaux et sous-létaux sur des groupes taxonomiques divers et à différents niveaux d'organisation (Fent, 1996). On considère ce composé organostannique comme le plus dangereux, bien qu'il soit moins toxique pour les mammifères que d'autres composés utilisés avec la même fin pendant les années 1950 (dérivés organiques du Hg et du Pb, les composés de l'As ou le DDT) (Bennett, 1996). Il peut provoquer des effets nuisibles à des concentrations extrêmement faibles, avec des seuils toxiques chez les groupes les plus sensibles (ex. phyto- et zooplancton, huîtres) inférieurs à 1 $ng.dm^{-3}$ (Alzieu, 1996). Ces concentrations sont faciles

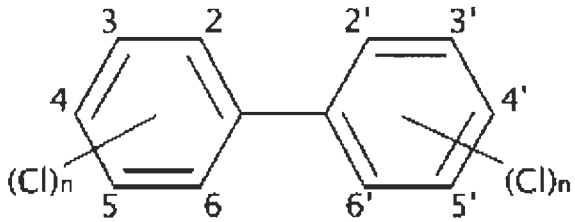
à atteindre en situations réelles, même dans des zones éloignées de sources de TBT. Parmi les cas les plus importants (seuil ~0.8 $ng.dm^{-3}$) on note la déformation des coquilles de l'huître du Pacifique ou japonaise, *Crassostrea giga,* dont le résultat final est un animal déformé avec une cavité corporelle relativement petite et sans intérêt commercial (Alzieu, 1986).

L'autre cas également significatif des effets des faibles concentrations chez les gastéropodes marins est la découverte vers 1970, dans différentes zones du monde, des femelles avec un pénis (Bryan et al., 1993). Cette anomalie qui a reçu la dénomination d'imposex (« surimposition de caractéristiques mâles chez les femelles ») a été attribuée au TBT (Smith, 1980, 1981). Actuellement, l'imposex est connu chez environ 150 espèces de gastéropodes, son caractère presque mondial attirant l'attention de la communauté scientifique de nombreux pays (Matthiessen et Gibbs, 1998). L'imposex est induit souvent à des concentrations inférieures à 2 $ng.dm^{-3}$ et on souligne les cas d'espèces particulièrement sensibles (ex. *Nucella lapillus*) où l'imposex apparaît à 0,5 $ng.dm^{-3}$ ou moins (Bryan et al., 1993). L'imposex chez ces espèces est considéré comme la réponse biologique la plus sensible à ce polluant (Gibbs et Bryan, 1996). Ceci permet à l'imposex causé par le TBT dans quelques espèces de servir de biomarqueur de différents niveaux de pollution.

1.3. Les BPC

1.3.1 Caractéristiques chimiques, sources et problématique environnementale

Les biphéniles polychlorés (BPC) constituent un groupe de composés organiques non polaires et semi-volatils embrassant 209 isomères possibles, qui sont souvent regroupés en classes homologues selon le nombre d'atomes de chlore unis aux cycles aromatiques. Leur grande stabilité chimique les rend très persistants dans l'environnement. En plus, ils présentent une toxicité élevée (Safe 1990) et sont susceptibles de se bioaccumuler dans la chaîne trophique (Veltman et al. 2005, Bodin et al. 2008), raisons pour lesquelles ils ont été inclus également dans la liste de polluants organiques persistants (POP) par la CEE-NU et le PNUE. Leur structure chimique de base consiste en 2 cycles aromatiques liés par leur carbone 1:



C'est sur cette structure de base que sont ajoutés un nombre variable d'atomes de chlore, leur formule empirique étant $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ où n peut varier entre 1 et 10, dont la plupart sont des isomères avec 2 à 7 atomes de chlore (figure 1.3). Physiquement, les BPC peuvent se présenter comme des huiles, des résines dures ou des cristaux blancs, selon le degré de chloration de la molécule. Leur masse moléculaire relative varie entre 189 et 499 $g.mol^{-1}$, et leur densité se trouve entre 1,2 et 1,6 $g.cm^{-3}$. Ils présentent un point d'ébullition de 320–420°C et une pression de vapeur de 0,2 à 1,3 10^{-3} Pa. Ils sont peu solubles dans l'eau et très liposolubles, possèdent une viscosité élevée et sont ininflammables.

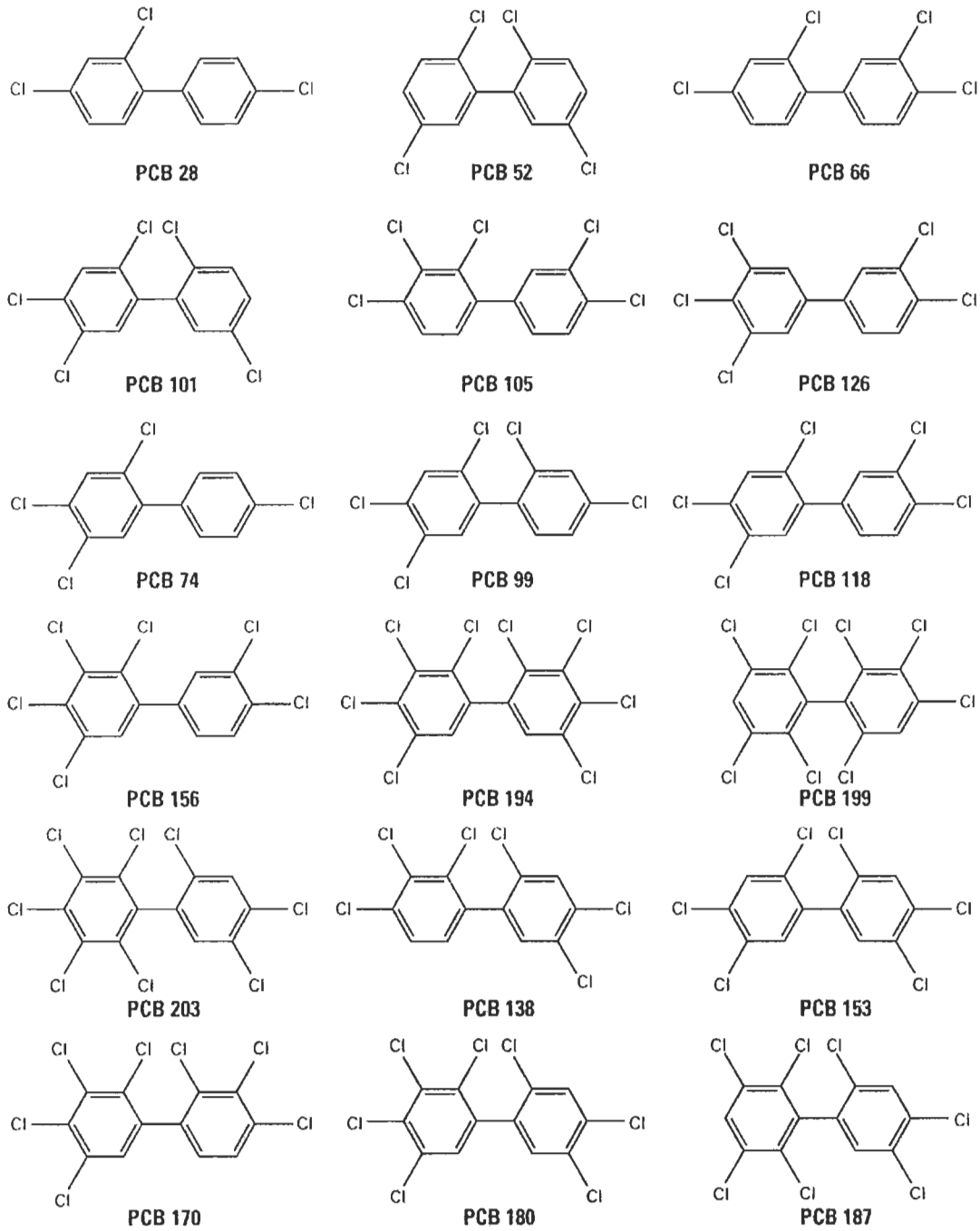


Figure 1.3. Exemples de différents isomères de BPC avec différents degrés de chloration. (http://www.ehponline.org/members/2005/7745/7745.html)

Les BPC sont des composés créés par l'homme et n'ont jamais existé dans la nature. Au début du XXe siècle, ils ont commencé à être produits industriellement. Leur production est arrivée à son maximum à la fin des années 1970, avec 610 000 tonnes annuelles. Ces composés furent utilisés surtout comme échangeurs de chaleur et de fluides diélectriques dans des systèmes électriques, tels que des transformateurs et des stations de rectification. Ils ont été utilisés également comme des plastifiants en peintures, retardateurs de l'ignition, des composants d'adhésifs synthétiques et dans des pompes à vide. Le caractère plus ou moins volatile des BPC permet leur passage depuis le sol jusqu'à l'atmosphère, d'où ils peuvent retourner au sol ou à l'hydrosphère ou bien faire partie de la chaîne alimentaire par inhalation ou ingestion. Leur stabilité leur permet de se répandre au long de grandes distances avant d'être assimilés ou dégradés. Bien que l'on connaisse actuellement divers mécanismes microbiens conduisant à la déchlorination des BPC (Bedard and Quensen III, 1995, Adebusoye et al., 2008) et au processus de dégradation, leur stabilité chimique les rend extrêmement récalcitrants. Leur vie moyenne dans l'atmosphère est estimée entre 3 semaines et 2 ans, à l'exception des mono- et dichlorobiphéniles. Dans des sols et des sédiments aérobies, leur vie est estimée en 6 ans, tandis que chez des poissons adultes leur vie semble encore plus longue. En ce sens, une étude de 8 années menée chez des anguilles a démontré que la valeur de vie moyenne pour l'isomère CB153 était supérieure à 10 ans (UNEP 2002).

Les BPC sont déversés surtout dans les sols et dans les cours d'eau. Ils s'accumulent dans l'humus des sols du fait de leur caractère lipophile, d'où ils peuvent être transportés vers l'atmosphère par volatilisation ou bien vers l'eau par percolation. Ils peuvent être

atteints dans l'atmosphère par des radicaux hydroxyles et donnent lieu à des composés de dégradation et , s'ils sont irradiés avec UV à la longueur d'onde adéquate, ils peuvent perdre leurs chlores et donc augmenter leur vitesse de dégradation. Ils peuvent d'ailleurs adhérer à la surface d'aérosols et se répandre ou retourner au sol ou à l'hydrosphère par déposition humide ou sec. Ils peuvent également être transportés vers l'hydrosphère par solubilisation de débris en sédiments ou par excrétion d'organismes marins.

Dans des eaux océaniques les concentrations des isomères individuels de BPC sont très faibles et se trouvent à des niveaux de $pg.l^{-1}$ ou moins (ils peuvent s'accumuler dans les algues phytoplanctoniques, (Skoglund et al., 1996). on sait que ces algues meurent ou bien sédimentent, en enrichissant le sédiment en BPC. Le cycle recommence lors de sa resuspension. Les algues peuvent aussi être consommées par le zooplancton, celui-ci à la fois consommé par de petits poissons ou des invertébrés qui transfèrent leur stock de BPC à leurs prédateurs dans lesquels ces composés se bioaccumulent. Ce processus peut continuer à mesure que les petits poissons sont consommés par des poissons chasseurs et ceux-ci peuvent à la fois être consommés par des prédateurs terminaux de la chaîne trophique, qui se trouve donc affectée dans toute son étendue. Ce processus de bioaccumulation a été observé dans de nombreux écosystèmes (Russell et al., 1995, Nfon et Cousins, 2006, Nfon et al., 2008) et constitue l'un des problèmes environnementaux les plus importants des BPC. Ceux-ci oscillent entre 1 et 100 $mg.kg^{-1}$(Law et al., 1995) ce qui représente un niveau de bioaccumulation d'environ 10^8 par rapport à l'eau environnante.

1.3.2. Toxicité : mutagénicité et cancérogénicité, principaux exemples

On a montré clairement que les BPC provoquent une multiplicité d'effets délétères chez les organismes vivants. D'une part, les études sur des modèles animaux ont montré que, bien que les effets aigus soient peu marqués, l'ingestion de petites quantités de ces polluants avec l`alimentation pendant des semaines ou des mois provoquent des effets variés, aussi bien cancérogènes que non cancérogènes. De nombreux travaux associent ces composés au développement du cancer chez des animaux (Faroon et al, 2001, NTP, 2006). Il existe également des études sur des travailleurs exposés à des BPC mettant en évidence certaines formes rares de cancer de foie (Mallin et al. 2004) et de mélanome malin (Loomis et al., 1997), ce qui conforte l'hypothèse selon laquelle les BPC provoquent des cancers également chez les êtres humains.

En outre, on a confirmé de nombreux effets non cancérogènes, dont surtout le dysfonctionnement du système immunologique, exprimé, entre autres, par des altérations dans le nombre de lymphocytes-T et de faibles niveaux d'anticorps circulants (Weisglas-Kuperus et al., 2000). Des études chez des singes et d'autres animaux ont montré une forte diminution de la taille du thymus, ainsi qu'une réponse réduite du système immunologique, aussi bien dans la formation d'anticorps circulants que dans la résistance à certains agents infectieux, tels que le virus Epstein-Barr ou l'agent qui provoque la pneumonie (Tan et al., 2003).

L'exposition aux BPC affectent les fonctions reproductives. Chez des animaux (singes, souris et rats) les effets les plus importants sont la diminution du poids des nouveau-nés, du taux de conception et du taux des naissances vivantes (Steinberg et al.,

2008). Ces effets à long terme ont été observés longtemps après l'exposition aux BPC. Chez des humains on a rapporté des diminutions significatives de l'âge gestationnel et du poids des nouveau-nés chez des femmes exposées aux polluants (Taylor et al., 1989). Enfin, des effets neurologiques évidents des BPC ont été rapportés aussi bien chez des animaux que chez des humains (Jacobson et Jacobson, 1996, Piedrafita et al., 2008).

1.4 Métaux lourds

1.4.1 Caractéristiques chimiques et présence dans l'environnement

Les métaux lourds forment un groupe d'éléments caractérisés par des propriétés métalliques et une densité supérieure à 5. Bien que dans ce groupe soient inclus plusieurs éléments essentiels pour la croissance, la reproduction et la survie des organismes vivants, il y en a d'autres d'une grande importance économique et industrielle mais susceptibles de provoquer des effets nuisibles.

Dans la littérature scientifique, les métaux toxiques sont souvent regroupés sous le terme *métaux lourds* ("heavy metals"). Malgré leur usage répandu, il n'existe pas de définition claire sur les éléments compris sous cette dénomination et l'on inclut généralement aussi bien des métaux essentiels (cuivre, zinc, fer, manganèse, etc.), que toxiques (cadmium, plomb, mercure, etc.), voire des métalloïdes ou non-métaux (arsenic, sélénium, etc.). En général, il est évident qu'ils portent sur des éléments à faibles concentrations (< 1 mg.l^{-1}) souvent dits éléments traces ou métaux traces.

Les métaux lourds possèdent une grande capacité à se lier à divers types de molécules organiques. Beaucoup d'entre eux ont tendance à se bioaccumuler du fait surtout de l'impossibilité, par l'organisme affecté, de maintenir les niveaux nécessaires d'excrétion du polluant. Comme déjà mentionné pour d'autres polluants, le processus est de plus en plus grave tout au long des chaînes trophiques (Ford et Ryan, 1995).

L'environnement reçoit des apports de métaux d'origine aussi bien naturelle qu'artificielle. Il s'agit de processus naturels qui apportent des métaux à l'environnement, comme c'est le cas pour des phénomènes géologiques normaux comme la formation de minerais, la météorisation et l'érosion des roches, la lixiviation et les phénomènes volcaniques du fond marin. Les apports d'origine artificielle sont la conséquence de l'activité humaine, dont la plupart proviennent de processus développés dans l'industrie minière et dans l'industrie (Järup, 2003, Al-Khasman, 2004). C'est pour cette raison que l'analyse des résultats de la présence de ces métaux dans l'environnement doit être très soignée, afin d'en préciser l'origine, naturelle ou bien anthropique.

Dans le milieu marin, où cette étude a cerné l'évaluation des niveaux de certains métaux lourds d'importance environnementale, les éléments présents sont souvent appelés, selon leur concentration, majoritaires et traces. Les éléments Na, K, Ca, Mg, P et Cl, sont appelés ions majoritaires. Parmi les éléments traces on identifie souvent des sous-groupes en tant qu'essentiels (Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Se et Zn), souhaitables (As, Cr, Ni, F, Sn et V) et non essentiels ou toxiques (Cd, Pb et Hg).

Les métaux lourds dans l'eau de mer se présentent dissous ou associés au matériel particulaire. Dans les eaux océaniques, la contribution de la fraction de matériel particulaire est souvent faible, mais dans des milieux côtiers, dans des eaux proches du fond et dans des eaux influencées par des apports hydrothermaux, elle peut représenter une parti importante de la concentration totale (Burton et Statham, 1990). Le milieu marin côtier, d'où ont été prélevés les échantillons pour ce travail, est toujours influencé par les caractéristiques

environnementales locales, celles-ci étant des variables, soit hydrographiques (comme l'apport des fleuves, des glaciers ou des processus érosifs), soit géographiques (estuaire, deltas, baies, etc.), hydrodynamiques (courants, marées, etc.), économiques ou sociales (villes, ports), etc.

1.4.2 Toxicité des métaux

Les effets toxiques des métaux peuvent avoir des retombées au niveau individuel, populationnel ou sur l'écosystème, et peuvent affecter la composition d'espèces ou le niveau de production. Tous ces effets constituent aussi des sources de risque potentiel pour la santé humaine à travers l'alimentation.

Définir les métaux toxiques n'est pas simple. L'EPA (Agence de Protection Environnementale des USA) a défini le béryllium (un métal trace léger) et le mercure (un métal non essentiel lourd) comme dangereux, ce qui signifie qu'une légère exposition à ceux-ci peut provoquer des dommages à la santé humaine. D'autres métaux ont été définis comme d'éventuels éléments dangereux, ce qui signifie que leur dangerosité est potentielle et qu'ils doivent être maintenus sous contrôle. Ce sont le baryum, le cadmium, le cuivre, le plomb, le manganèse, le nickel, le zinc, le chrome, le vanadium et l'étain. Il est important d'insister sur le fait que quelques-uns de ces éléments sont essentiels dans divers processus métaboliques de beaucoup d'organismes vivants, comme le transport d'oxygène (Cu, Fe), des réactions enzymatiques (Cu, Co, Mn, Se, Zn) ou le transport d'électrons (processus redox). Pour ce faire, les organismes ont développé des mécanismes d'incorporation, de séquestration, de stockage et d'utilisation de ces éléments, ainsi qu'une relative tolérance.

Or, si leur capacité d'assimilation est dépassée ou s'il existe des éléments non essentiels à des niveaux inhabituellement élevés, des effets toxiques peuvent être mis en évidence (Langston, 1990).

Une fois dans l'organisme, les métaux sont susceptibles de réagir avec une grande variété de molécules. Ils présentent une grande affinité par des groupes sulfhydryles, et dans une moindre mesure, par des radicaux amino, phosphate, carboxyle, imidazole et hydroxyle appartenant à des enzymes et à d'autres protéines essentielles. Les acides nucléiques sont aussi affectés par les métaux lourds et c'est à ce niveau qu'ils provoquent un effet génotoxique pouvant se manifester comme : (a) des mutations génétiques (Gichner et al., 2008) ; (b) des aberrations chromosomiques (Hebert et Luikerb, 1996) ; (c) des troubles dans la synthèse et réparation d'acides nucléiques (Asmub et al., 2000) ; et (d) des transformations cellulaires (Joseph et al., 2001). Certains métaux partagent leurs propriétés toxicologiques. Ainsi, même si les protéines particulaires qui sont surtout affectées par le mercure, le plomb, le cadmium et l'arsenic peuvent différer d'un métal à un autre, l'interaction biochimique responsable de l'effet toxique est similaire pour ces quatre métaux (Sharma et al., 2008).

Le Pb et le Cd, avec le Hg, se trouvent parmi les métaux les plus importants du point de vue environnemental. Le cadmium, par exemple, est absorbé efficacement par beaucoup de végétaux et quelques animaux et se concentre dans leurs tissus (Burger, 2008). Dans le cas des animaux, une fois absorbé il se combine avec la protéine métallotionéine et s'accumule dans les reins, dans le foie et dans les organes reproducteurs (Bird et al., 2008).

Parmi les cas d'empoisonnement humains par cadmium les plus connus et documentés, on trouve celui qui a eu lieu au Japon, appelé maladie d'Itai-Itai.

Le plomb est à la fois largement distribué dans la nature, mais le risque maximal survient normalement à cause des émissions associées à l'usage humain du métal et de ses dérivés. Les animaux peuvent absorber du plomb par inhalation ou ingestion. Si l'absorption est lente, l'excrétion l'est encore plus, si bien que le plomb tend à s'accumuler. L'anémie est le premier symptôme d'empoisonnement chronique produit par le plomb chez les animaux supérieurs, car il interfère dans la synthèse du groupe hémo (Counter et al. 2008). Un effet plus grave encore est la dégénération du tissu dans le système nerveux central et l'altération dans la neurotransmission (Senger et al., 2006).

Un cas particulier est représenté par le Cu, qui est un élément essentiel à des concentrations normales et qui inhibe la photosynthèse à des concentrations extrêmement élevées. Le Cu agit au niveau de la membrane en provoquant la perte de K et en induisant un changement dans le volume cellulaire dans les chloroplastes et en altérant le transport d'électrons, ce qui se reflète finalement dans une diminution de l'activité photosynthétique (Lobban et al., 1985). Les invertébrés en général et les échinodermes en particulier sont hautement sensibles au Cu et des concentrations de l'ordre de 10 $\mu g.l^{-1}$ affectent les cellules germinales et les embryons. De la même manière, le taux de fertilisation chez le corail scléractinide *Goniastrea aspera* a été considérablement réduit en présence de 20 $\mu g.l^{-1}$ de Cu. Ces faits ont conduit à employer ce type d'organismes dans des essais destinés à évaluer les effets de la pollution aquatique de métaux sur la reproduction.

Les études sur les effets néfastes du Zn ne sont pas aussi abondantes, mais elles suggèrent en lignes générales des effets similaires à ceux du Cu, à savoir : a) toxicité aiguë, particulièrement sur des algues et des invertébrés à des concentrations supérieures à 10 $\mu g.l^{-1}$ proposées comme standard de qualité environnementale (EQS) pour le Zn dissous; b) accumulation dans les sédiments, avec d'éventuels effets adverses sur les organismes associés à des concentrations supérieures à 124 $mg.kg^{-1}$; c) bioaccumulation dans les organismes marins, ce qui représente un danger potentiel pour des poissons, des oiseaux et des mammifères marins (Grimwood et Dixon, 1997).

Le **Cr** est aussi essentiel pour le métabolisme à des quantités trace (Anderson et al., 1978), mais il montre des effets toxiques à des concentrations supérieures. Parmi les divers états d'oxydation du Cr, il n'y a que deux, le Cr(III) et le Cr(VI), qui présentent une stabilité suffisante et se trouvent dans la nature à des concentrations les rendant importants du point de vue environnemental. Des études dans divers modèles animaux ont montré que le Cr(VI) est plus toxique que le Cr(III) (Baral et al., 2006). Bien que ses effets ne semblent pas se manifester par voie orale, sa toxicité par la voie épidermique ou respiratoire est complètement démontrée.

Le Cr ne semble pas s'accumuler dans les tissus des poissons exposés, cependant de hautes concentrations de ce métal nuisent surtout aux branchies, au foie et aux reins. (Farag et al. 2006). En général, le Cr provoque chez des animaux des problèmes respiratoires, des dépressions du système immunologique, de l'infertilité, des taux croissants de malformations congénitales et du cancer (ATSDR, 2000).

Le Mn est un composant vital de plusieurs enzymes et agit en tant qu'activateur d'autres, par exemple les glycosil-transférases (Schuman et al., 2007). Cependant, chez des humains, la surexposition au manganèse condui à une détérioration progressive et permanente du système nerveux, et détermine un ensemble de symptômes similaires à ceux de la maladie de Parkinson (Crossgrove et Zheng, 2004). Dans les milieux naturels, des niveaux élevés de cet élément se sont avérés nuisibles aussi bien pour les végétaux (Valdecantos et al., 2005) que pour les animaux (ATSDR, 2000).

Finalement le Fe, de même que le Cu, est un composant essentiel de beaucoup de molécules essentielles pour le métabolisme normal de nombreux micro- et macro-organismes. Pourtant, lorsque les niveaux de celui-ci s'élèvent considérablement, des effets toxiques ont été mis en évidence. Par exemple, Nassar et al. (2002) ont trouvé que des niveaux élevés de Fe, similaires à ceux trouvés dans les zones atteintes par l'activité de l'industrie sidérurgique, ont réduit le taux de croissance de la micro-algue *Sargassum vulgare*.

Concernant particulièrement le biote des écosystèmes marins, en lignes générales, il existe des rapports sur les effets négatifs des métaux lourds sur presque tous ses composants. Le phytoplancton est une des matrices biologiques les plus sensibles, sa croissance étant profondément affectée par la présence de plusieurs métaux lourds (Bilgrami et Kumar, 1997). Les invertébrés marins sont également atteints. Les larves des mollusques bivalves sont généralement plus sensibles et des effets inhibiteurs de leur croissance peuvent se présenter à des concentrations habituelles pour le Cu, le Hg, le Zn et

le Cd dans le milieu marin (Damiens et al. 2006). Les poissons marins sont généralement plus tolérants aux métaux traces que les invertébrés, probablement à cause d'un plus grand développement de leurs systèmes de détoxification (Langston, 1990). Sont pourtant nombreux les travaux où sont décrits les effets négatifs de ces éléments sur diverses espèces (Fernandes et al., 2007 ; Yilmaz et al., 2007). Il en résulte donc que la détection des métaux lourds est devenu un paramètre clé des analyses environnementales.

1.5. L'écosystème antarctique

1.5.1. Situation géographique et caractéristiques physiques

La région antarctique est souvent définie de différentes manières (figure 1.4.). Selon le Traité Antarctique, signé en décembre 1959, la région occupe toutes les terres et mers environnantes au sud du 60e parallèle sud. La Commission pour la Conservation des Ressources Vivantes Marines Antarctiques (CCAMLR) a aussi utilisé des limites conventionnelles de latitude et longitude pour délimiter la région mais ses limites sont plus vastes et comprennent plusieurs îles sous-antarctiques qui demeurent hors du secteur défini par le Traité Antarctique. Les limites du secteur défini par la CCAMLR sont:

- Du 50°W au 30°E, la limite est le parallèle 50°S
- Du 30°E au 80°E, la limite est le parallèle 45°S
- Du 80°E au 150°E, la limite est le parallèle 55°S
- Du 150°E au 50°W, la limite est le parallèle 60°S

Ces limites incluent une variété d'îles et d'archipels qui tombent hors du secteur défini par le Traité Antarctique : Marion Island et Prince Edward Islands (administrées par l'Afrique du Sud), îles Crozet et Kerguelen (administrées par la France), South Georgia et South Sandwich Islands (administrées par la Grande-Bretagne), Heard Island (administrée par l'Australie) et Bouvetøya (administrée par la Norvège).

Finalement, le Comité Scientifique de Recherches Antarctiques (SCAR) utilise la convergence antarctique (c'est-à-dire, la limite nord du courant circumpolaire antarctique), pour définir son « secteur d'intérêt ». Cette définition comprend, en plus de ce qui est défini par CCAMLR, les îles Saint-Paul et Amsterdam (administrées par la France), Macquarie island (administrée par l'Australie) et Gough island (administrée par la Grande-Bretagne).

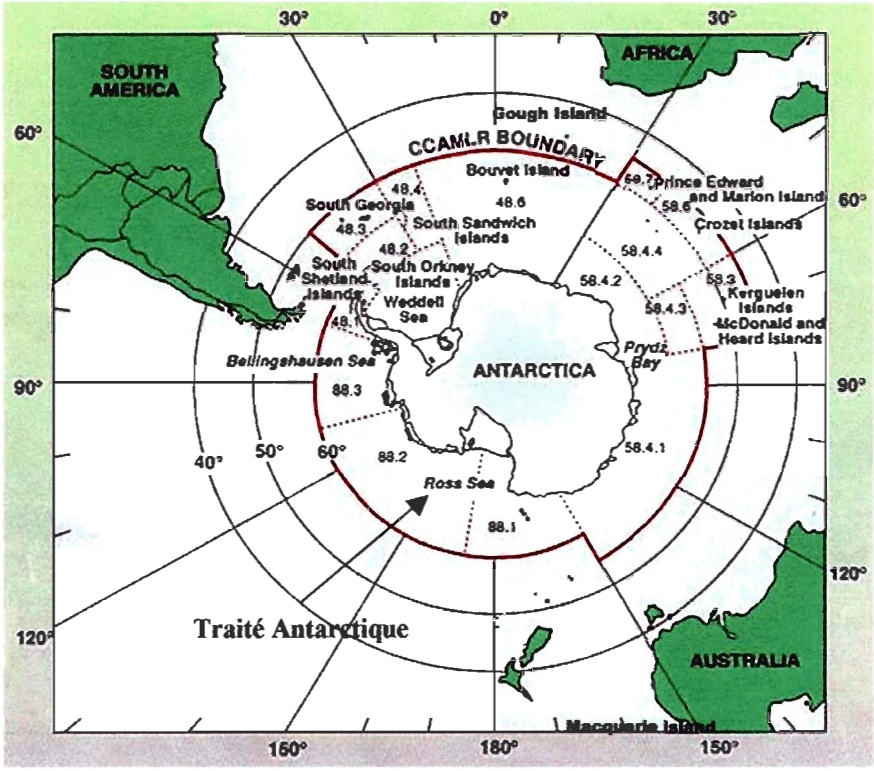


Figure 1.4. Vue du continent antarctique montrant la position des masses continentales les plus proches et les limites selon le Traité Antarctique, CCAMLR et le SCAR. (http://www.ccamlr.org/pu/E/conv/intro.htm)

L'Antarctique est un vaste continent qui possède une surface totale de presque 14 000 000 km^2 et aucune population indigène autochtone. Seul environ 331 600 km^2 de sa surface totale sont représenté par des zones d'affleurements rocheux, le reste est éternellement couvert par une couche de glace ayant une épaisseur moyenne de 2100 mètres, de sorte que la presque totalité de l'activité humaine se concentre sur les rares zones qui sont libres de glace pendant l'été austral ainsi que dans les mers qui entourent ces zones. Dans les secteurs libres de glace, des dizaines de stations appartenant à différents pays du monde sont installées et effectuent des activités scientifiques et logistiques. Dans les mers

qui les entourent, de nombreux navires effectuen des activités de pêche ou de tourisme qui ont augmenté durant les dernières années (Enzenbacher, 1992).

Le continent antarctique est une région géographiquement isolée se trouvant à 1000 km environ de la zone continentale la plus proche (l'Amérique du Sud). Cet isolement, ajouté aux hautes latitudes auxquelles il se trouve, donnent des caractéristiques très particulières aux milieux naturels présents : le milieu terrestre, le milieu marin et le milieu insulaire.

1.5.1.1. Le milieu terrestre continental.

Le milieu terrestre continental antarctique est un désert de glace qui présente un climat extrême. Les températures en hiver peuvent atteindre -50°C et les grands écarts d'irradiation solaire entre l'hiver et l'été ont des conséquences profondes sur l'atmosphère et la biosphère. Les masses continentales sont couvertes d'une couche de glace qui peut atteindre 4 km d'épaisseur. Les régions les plus exposées sont constituées de roche libre qui, dans les zones côtières de climat moins sévère, permet le développement d'une certaine couverture végétale. Les écosystèmes terrestres sont simples, avec une végétation dominée par les cryptogames et une faune limitée à de petits invertébrés de quelques millimètres de longueur.

1.5.1.2. Le milieu marin

La région la plus australe de ce milieu est couverte par la glace marine pendant une grande partie ou même pendant toute l'année. La température de l'eau, voisine de 0°C, présente de faibles variations temporelles et spatiales. Dans la région nord, la température de l'eau superficielle des zones côtières peut atteindre 3-4°C. Toutefois, malgré ces conditions difficiles, l'environnement marin antarctique présente un biote abondant, contrairement au milieu terrestre. Le système pélagique présente une flore composée principalement par du phytoplancton microscopique avec une haute vitesse de renouvellement. Par contre, le zooplancton, dont le krill (*Euphausia superba)* est la principale composante, présente un cycle de vie plus long. Les organismes marins benthiques présentent une mobilité réduite et un contact direct avec le substrat, ce qui en fait des bio-indicateurs utiles de la pollution locale. Les prédateurs marins comprennent des céphalopodes, des poissons, des oiseaux et des mammifères marins. À l'exception des céphalopodes, les autres prédateurs ont une grande longévité et beaucoup d'entre eux migrent régulièrement vers des zones de basses latitudes ou même vers l'hémisphère nord. Ces caractéristiques du biote marin antarctique (vie longue de plusieurs représentants et grandes migrations) en font un modèle de grand intérêt pour étudier l'impact, la bio-accumulation et la biomagnification de polluants potentiels de cet écosystème marin.

1.5.1.3. Le milieu insulaire

L'Antarctique inclut une grande variété d'îles. Celles proches du continent sont éternellement couvertes de glace, tandis que celles situées à des latitudes plus basses présentent peu de couverture de glace et de neige et les écosystèmes y présentent un plus

grand développement et plus de complexité. Beaucoup de ces îles sont l'emplacement de nombreuses stations scientifiques avec des activités humaines permanentes, c'est pourquoi elles représentent un milieu de grande importance du point de vue de la pollution de l'environnement, bien que ne représentant qu'une petite portion de la région antarctique.

Évidemment, ces trois types de milieux interagissent étroitement et les événements de pollution, même locaux, qui ont lieu dans l'un d'entre eux peuvent éventuellement affecter les autres. Le degré auquel l'un de ces milieux sera affecté par les polluants provenant des autres dépendra d'une série complexe de facteurs, à savoir la quantité de polluant, sa mobilité, sa biodisponibilité et les phénomènes climatiques et physiques qui tendent à le retenir ou à le transférer d'un milieu à un autre.

1.5.2. Législation environnementale dans l'Antarctique

Le Traité Antarctique, signé en 1959 et en vigueur depuis 1961, déclare l'Antarctique comme territoire international consacré exclusivement à des activités scientifiques, en interdisant la construction d'établissements militaires et les essais d'armes. Bien qu'on n'exige pas le renoncement des parties signataires aux déclarations de souveraineté préalablement existantes, ces réclamations restent en suspens pendant la mise en vigueur du Traité. Du point de vue de la conservation et de la protection de l'environnement antarctique, le point de repère fondamental apparaît avec la signature du protocole au Traité Antarctique, effectuée à Madrid en 1991. Ce protocole déclare à nouveau l'Antarctique comme une réserve naturelle consacrée à la paix et à la science et, parmi ses nombreuses indications. Il interdit l'introduction dans le territoire des espèces provenant de la flore et de

la faune de régions non comprises dans l'Antarctique. Bien que la réglementation ne soit pas tout à fait claire pour le cas des micro-organismes (il est impossible en fait d'en éviter l'introduction avec chaque être humain qui entre dans le territoire), on assume que l'introduction délibérée dans le milieu de cultures de micro-organismes allochtones n'est pas autorisée, même si l'objectif est celui de pallier au problème d'une pollution préexistante.

Actuellement, les processus de bioremédiation (utilisation des capacités métaboliques des êtres vivants pour la réduction ou l'élimination de polluants environnementaux) est considéré comme l'outil le plus adéquat pour récupérer des milieux contaminés. Toutefois, la situation mentionnée précédemment limite, dans une certaine mesure, les possibilités d'appliquer ces méthodes dans des secteurs antarctiques, puisque les systèmes les plus développés à cette fin certains utilisent les capacités métaboliques de micro-organismes mésophiles isolés des territoires au climat tempéré, et ils ne peuvent pas être appliqués dans l'Antarctique. Pendant les dernières années, de nombreux groupes de recherche de divers points du monde étudient l'isolement, la caractérisation et l'application potentielle de micro-organismes psycrophiles antarctiques pour leur utilisation dans la conception de techniques de bioremédiation *in situ* de polluants organiques sur des sols et des eaux (Delille et Pelletier, 2002, Ruberto et al., 2003, Ruberto et al., 2005). De toute manière, indépendamment du succès de ces études, l'interdiction d'introduire des micro-organismes allochtones et le fait que de nombreuses stations se trouvent dans ou près des sites expressément protégés, rendent plus difficiles les activités de prévention et de monitorage de la pollution de l'environnement aux alentours des stations antarctiques.

1.6. Présence des polluants dans l'Antarctique

La présence de substances toxiques persistantes (PTS) dans l'Antarctique provient de deux sources différentes :

a)Les faibles niveaux émis de manière ponctuelle qui sont produits dans la région par l'activité humaine et dont les sources principales sont les véhicules de transport, les machines qui émettent un certain taux de PTS et le rejet de résidus, provenant principalement de l'incinération.

b)L'apport de sources d'émission situées hors de la région. Étant donné le haut degré d'isolement de ce continent, les voies principales de transport des polluants sont la voie atmosphérique et la voie océanique. À l'échelle atmosphérique, la circulation présente dans l'hémisphère Sud est dominée par les courants provenant de l'ouest qui portent des masses d'air vers l'Antarctique selon une spirale poussée par le gradient de pression produit entre les centres de haute pression subtropicaux et les centres de basse pression subpolaires. De ce point de vue, l'Antarctique agit comme un « drain » des masses d'air de latitudes inférieures.

Par rapport au transport océanique, le schéma de circulation dans les mers du sud est unique (figure 1.5.). Le Courant Circumpolaire Antarctique (CCA) est le courant marin le plus grand quant au volume d'eau transportée (100 Sverdrup environ). Comme mentionné précédemment, les caractéristiques de ce courant sont en grande partie responsables de l'isolement du continent antarctique du reste du système océanique mondial. Toutefois, les

eaux provenant du reste des océans peuvent s'introduire dans les secteurs antarctiques, soit par les courants en direction sud qui se déplacent à des profondeurs moyenne de 2000 m et qui pénètrent dans l'océan Antarctique comme une partie du transport océanique global, ou bien au moyen du courant d'eaux profondes de l'Atlantique Nord, qui apparaît dans le CCA. Ce dernier apporte principalement des eaux de l'Atlantique Nord et représente la principale voie d'entrée d'eaux externes au système antarctique.

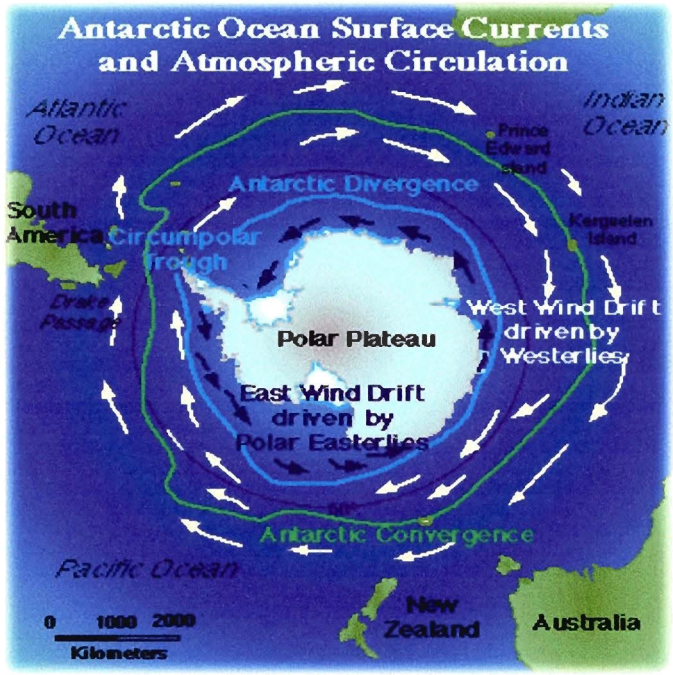


Figure 1.5. Circulation océanique et atmosphérique prédominante dans le Continent Antarctique. (www.eng.warwick.ac.uk)

Bien que les apports totaux de PTS par des voies aériennes et océaniques soient difficiles à estimer il est accepté que, sauf pour des cas locaux et ponctuels, presque la totalité de ces composés qui se trouvent dans le milieu et dans le biote antarctique provient

de l'apport d'aires situées en dehors de la région Antarctique, ce qui traduit un problème global de contamination. Alors qu'il existe dans l'Antarctique peu de régions qui représentent des sources locales de PTS et que leurs caractéristiques physiques et biologiques réduisent la réexportation de ces polluants, ce continent présente un emplacement clé pour l'étude de l'évolution et de l'impact environnemental de la pollution par des PTS. La destination des PTS, soit d'origine locale ou externe, est leur adsorption au matériel particulaire (sols et sédiments) et leur incorporation à la chaîne trophique antarctique.

1.6.1. Présence de HAP dans les écosystèmes antarctiques

La pollution d'origine locale par des HAP est probablement la plus commune et le plus décelable des impacts de l'activité humaine dans l'Antarctique. Excepté dans les aires proches des stations, les niveaux de HAP détectés sont faibles. C'est pour cette raison que le monitorage environnemental de ces composés permet l'identification de ces secteurs qui ne peuvent pas être considérés libres de pollution locale.

1.6.1.1 HAP dans le milieu abiotique antarctique

Bien que peu nombreux, il existe des travaux antérieurs qui ont montré les niveaux de HAP dans des sols antarctiques, principalement dans ceux qui sont près de sources locales de ces composés. Des études effectuées à la station Davis (Green et Nichols, 1995) ont détecté la présence de HAP d'origine anthropogénique aux alentours des installations où les concentrations des HAP individuels ont été toutefois très faibles, proches des limites de

détection (1 $ng.g^{-1}$), excepté dans les secteurs très proches des réservoirs de combustibles où les composés prédominants étaient le naphtalène, le fluorène et le phénanthrène et ses dérivés méthylés. Des résultats semblables ont été rapportés par Aislabie et al. (1999) pour la station Scott. Dans les sédiments marins antarctiques, les valeurs trouvées varient entre indétectables et environ 10 $ng.g^{-1}$, excepté dans des secteurs restreints, très proches des stations, où on a enregistré des valeurs de plus de 60 000 $ng.g^{-1}$ (Cripps 1992; UNEP, 2002). Des résultats similaires ont été récemment rapportés pour des sédiments superficiels aux alentours de la station brésilienne Commandant Ferraz dans la baie de l'Amirauté (Martins et al., 2004), où des valeurs jusqu'à 271 $ng.g^{-1}$ de HAP ont été détectées dans les zones directement touchées par la station. Ces valeurs diminuent rapidement avec la distance des installations. En résumé, les valeurs de HAP dans les sédiments antarctiques montrent une étroite corrélation avec la distance par rapport aux sources locales et ne semblent pas être mises en relation avec des sources globales de produits de combustion.

Il existe finalement plusieurs travaux qui rapportent la présence de HAP dans les eaux marines antarctiques. Cripps (1989, 1990) a trouvé des concentrations totales de HAP variant entre 0,05 et 1,19 $\mu g.dm^{-3}$ dans les eaux superficielles proches des îles Georgia du Sud. Une fois encore, les plus grandes valeurs ont été observées près des usines abandonnées datant de la période de la chasse aux baleines situées dans l'archipel, et qui sont des sources reconnues de pollution par les HAP. Ces hautes valeurs sont restées presque constantes dans le temps et démontrent que, dans cette zone, les valeurs sont dominées par l'apport local. Au contraire, des études effectuées aux alentours de la station

Signy (aires de faibles impacts humains) ont montré des valeurs de HAP totales comprises entre 0,11 et 0,22 $\mu g.dm^{-3}$. Ces dernières n'ont pas significativement varié en fonction de la distance de la station, ce qui suggère que, dans cette zone, l'apport local n'est pas suffisant pour établir un gradient décelable dans les eaux côtières soumises à un mélange intense.

Plus récemment, Cripps et Shears (1997) ont observé d'importants effets sur le biote causés par des incidents ponctuels de pollution comme des déversements de combustible. Toutefois dans tous les cas, on a observé une récupération rapide. De faibles niveaux de HAP totaux ont été reportés par Bícego et al. (1996) dans des eaux superficielles de la baie de l'Amirauté. En bref, excepté dans les eaux côtières proches d'importantes sources de pollution, les secteurs marins antarctiques présentent des concentrations de HAP généralement très faibles. Jusqu'à présent, il n'y a aucun travail qui donne des valeurs de HAP dans le matériel particulaire en suspension (MPS) pour les eaux marines antarctiques, sauf le travail de Cripps (1994) qui a analysé le MPS du détroit de Bransfield. Ces échantillons étaient constitués principalement par du phytoplancton et les concentrations trouvées variaient de non décelables à 427 ng g^{-1} poids sec (PS). Bien que Cripps suggère une possible accumulation de HAP dans le krill à partir de son régime phytoplanctonophage, les différences dans la distribution des HAP individuels trouvés dans le phytoplancton et dans le krill ne permettent pas de confirmer cette hypothèse sans une étude plus approfondie.

1.6.1.2. HAP dans le milieu biotique antarctique

Les études du niveau de HAP dans le biote antarctique sont essentiellement limitées aux écosystèmes marins proches des sources de production locales (Platt et Mackie, 1980; Kennicutt et Sweet, 1992). Il y a peu de travaux où l'on analyse la concentration de HAP dans la communauté pélagique marine. Cripps (1989) a trouvé des valeurs de HAP de 5,75 ng g^{-1} PS dans des échantillons de krill, espèce clé dans la fraction zooplanctonique des écosystèmes pélagiques dans beaucoup de zones des mers australes.

Bien qu'il existe quelques études antérieures sur les niveaux de HAP dans des poissons de zones froides, l'information disponible est mince. Dans les secteurs froids de l'hémisphère Nord, McCarthy et al. (1997) ont trouvé de très bas niveaux de HAP dans les tissus de plusieurs espèces de poissons de la Slave River, territoire du Nord-Ouest, au Canada, indiquant que ces espèces arctiques ne paraissaient pas accumuler dans leurs tissus des quantités significatives de HAP, au moins celles qui habitent des secteurs de bas impacts anthropiques. Dans des eaux antarctiques, des études indirectes basées sur l'induction du gène du cytochrome P4501A dans des poissons benthiques (*Trematomus bernacchii*) proches de la station Mc Murdo (77° 51'S, 166° 40'E) ont montré une corrélation positive entre l'induction de ce gène et les niveaux de HAP dans la bile (Miller et al., 1999). Toutefois, il n'existe pas de données suffisantes pour des poissons antarctiques qui permettent de vérifier si ces organismes accumulent les HAP dans leurs tissus et si cela est le résultat de leurs habitudes de prédation sur les organismes situés à des niveaux inférieurs de la chaîne trophique et qui sont exposés à ces polluants. De ce point de vue, l'étude d'individus appartenant à certaines espèces de poissons dominants dans un secteur

antarctique exposé à une pollution par des hydrocarbures devrait apporter des données intéressantes et originales sur l'accumulation (ou non) des HAP dans les tissus de poissons.

Comme de nombreux travaux ont mis l'accent sur les effets des sources locales de pollution, la plupart des données sur les organismes marins proviennent du benthos. Dhargalkar et Bhosle (1987) ont étudié neuf différents taxons de macro-algues benthiques dans la région de Vestfold Hill (68° 33′ S, 78° 15′ E) et ont trouvé une très grande variabilité dans la teneur en hydrocarbures totaux. Ils ont conclu que les données étaient incertaines quant à leur utilisation dans le monitorage de la pollution locale. En utilisant le même système biologique, Kennicutt et al. (1991) ont montré que les macro-algues exposées à la pollution revenaient à des valeurs de base en hydrocarbures en quelques jours seulement.

Les patelles (*Nacella concinna*) sont l'un des organismes benthiques antarctiques les plus étudiés par rapport aux sources locales de pollution étant donné leurs caractéristiques biologiques et écologiques, (voir 1.8.2). Kennicutt et al. (1991, 1995) et Kennicutt et Sweet (1992) ont effectué des échantillonnages exhaustifs de patelles de la zone intertidale pour analyser l'effet du naufrage du Transport Polaire « Bahía Paraíso » et le déversement de 600 000 litres de diesel antarctique. L'échantillonnage, qui a couvert un rayon de 6 km autour du site du naufrage, a été effectué a partir du premier jour après l'accident jusqu'à deux années plus tard. Les concentrations de HAP totaux dans le tissu complet des patelles ont atteint des valeurs de 125 000 $ng.g^{-1}$ PS peu après l'accident, en diminuant autour de 180 $ng.g^{-1}$ PS deux années plus tard. Les données de contenu total de HAP obtenus avant le

naufrage montraient des valeurs inférieures à 1000 $ng.g^{-1}$ PS. Ces faibles valeurs reflétaient l'effet des alentours de la station Palmer. Des résultats similaires sur la concentration de HAP dans des tissus de patelles à court et long-terme ont été publiés par Cripps et Shears (1997) après un déversement accidentel de 1000 litres de diesel dans la zone côtière de la station Faraday, à l'île Galindez. Dans ce cas, les patelles présentes dans la zone intertidale proche du point d'écoulement ont montré de hautes concentrations en HAP (90 $mg.kg^{-1}$) avec un maximum 30 jours après l'écoulement, résultat de l'accumulation d'hydrocarbures portés par l'eau de pluie qui drainait vers la zone côtière.

Des valeurs supérieures observées dans des emplacements non soumis à des accidents ponctuels de pollution peuvent être attribuées à un apport faible mais continu de HAP provenant des bases proches du site d'échantillonnage.

1.6.2. Présence de TBT dans les écosystèmes antarctiques

Bien qu'il existe une bibliographie abondante sur la présence du TBT et d'autres composés organiques de l'étain dans des écosystèmes de climat froid de l'hémisphère nord, tant par rapport au milieu abiotique que biotique (Takahashi et al., 1999; Følsvik et al., 2002; Meador et al., 2002), les données sur la présence de ces composés dans le continent Antarctique sont quasi inexistantes. Negri et al. (2004) ont rapporté une pollution par les composés du TBT dans des sédiments marins côtiers de la mer de Ross. Ces chercheurs ont analysé des sédiments échantillonnés à 18-25 m de profondeur, prélevés dans huit points différents proches des stations McMurdo (USA) et Scott (NZ). Cette zone est caractérisée par la présence d'une intense activité logistique de la part des brise-glaces, qui produisent

des fractures dans la glace de mer de plusieurs mètres. Cette activité cause une abrasion marquée de la peinture antisalissure riche en TBT (qui encore aujourd'hui revêt les coques de la majorité de ces bateaux) en causant la libération de particules contenant ce type de composé dans le milieu marin. Les auteurs ont rapporté des concentrations détectables en composés de TBT dans six des huit échantillons, avec la concentration la plus élevée (2290 $ng.g^{-1}$) aux alentours de la zone où les brise-glaces tournent pendant les manœuvres nécessaires au ravitaillement des stations McMurdo et Scott. Ces observations contribuent à appuyer l'affirmation des auteurs sur l'origine de ces composés, qui serait l'abrasion des peintures antisalissures appliquées sur le coque des brise-glaces. Deux observations additionnelles du travail de Negri et al. (2004) méritent d'être soulignées : a) il existe une très grande variabilité dans la concentration des TBT entre duplicata des échantillons d'un même emplacement. Ceci est probablement la conséquence de la présence des polluants sous forme de particules discrètes de peinture, ce qui fait que les valeurs varient ainsi énormément en fonction de la quantité de particules prises dans chaque échantillon individuel ; b) la proportion des composés de butylétain différents a aussi varié significativement entre les duplicata, ce qui pourrait être relié à l'âge différent des particules échantillonnées. La peinture fraîche présente principalement du TBT, qui est dégradé à DBT et à MBT au long du temps, tel qu'indiqué à 1.2.1 de cette introduction et illustré dans la figure 1.2. Ces observations montrent que la présence de navires dans des secteurs antarctiques peut être responsable d'une pollution par des composés de butylétain, au moins dans ces secteurs fréquentés par des navires, en particulier si ceux-ci sont exposés à

l'impact des glaces. Les observations de ces auteurs sont utiles pour la sélection de l'emplacement d'études sur la présence de TBT et de leurs dérivés.

1.6.3 Présence de BPC dans les écosystèmes antarctiques

Tel que mentionné à 1.3.1, les BPC qui sont introduits dans l'atmosphère peuvent absorber les particules en suspension et être transportés sur de grandes distances jusqu'à des régions lointaines et deviennent de la sorte l'un des polluants à plus grande ubiquité. L'Antarctique n'a pas été épargné par ce processus. Montone et al (2005) ont mesurés des niveaux similaires de PCB dans des eaux au nord et au sud de la convergence antarctique ce qui indique que ce n'est pas l'hydrosphère mais l'atmosphère qui est la voie principale pour le transport de ces polluants à l'Antarctique. Fuoco et al. (1996), lors d'une étude sur la composition des sédiments des lacs antarctiques, ont également trouvé que le matériel particulaire atmosphérique est le principal véhicule de BPC dans l'Antarctique. Outre le transport atmosphérique, des sources locales d'émission de BPC, comme les stations de recherche scientifique, doivent être considérées comme responsables d'une partie des niveaux trouvés dans l'Antarctique, étant donné qu'elles génèrent des foyers ponctuels à des niveaux considérables de BPC. En ce sens, Negri et al. (2006) ont rapporté des niveaux BPC allant jusqu'à 373 $\mu g.kg^{-1}$ dans des échantillons de sédiments de régions proches de la station McMurdo et des valeurs de 38 $\mu g.kg^{-1}$ dans des sédiments voisins de la station Scott. Les niveaux élevés de BPC trouvés par ces auteurs les ont conduits à conclure que ce sont les stations antarctiques et non pas le transport atmosphérique qui constituent la source principale de pollution par ces composés aux alentours de celles-ci. C'est pour cette raison

que le monitorage des niveaux de BPC aux alentours des stations antarctiques est un point d'importance pour établir le statut de pollution des zones proches de ces sites et leur influence sur le biote local. Dans le continent antarctique, les BCP peuvent se trouver aussi bien dans le milieu abiotique que dans les différents composants biotiques.

Dans le milieu abiotique, les données sur la concentration dans l'air antarctique de BPC sont rares. Kallenborn et al. (1998) ont évalué la présence de BPC dans l'air de l'île Signy pendant une période de 17 semaines et ont trouvé que les valeurs moyennes des isomères individuels étaient comparables à ceux rapportées pour la région arctique. Montone et al. (2003) ont étudié les niveaux de BPC aux alentours de la station scientifique antarctique brésilienne Ferraz et ont rapporté de faibles valeurs, les enregistrements les plus élevés (jusqu'à 33,2 $pg.m^{-3}$) étant associés au passage de systèmes frontaux depuis l'Amérique du Sud. Des travaux plus récents (Gambaro et al. 2005) effectues à la baie Terranova, ont trouvé des valeurs inférieures à celles des travaux antérieurement mentionnés, avec une valeur moyenne pour la ΣBPC de 1,06 $pg.m^{-3}$, les isomères les plus abondants (plus de 78% du total) étant ceux qui présentaient de 1 à 4 atomes de chlore. Ces auteurs ont conclu en plus, sur la base de leurs analyses, que les sources locales de BPC étaient négligeables à la baie Terranova et que le transport à grande distance était le principal facteur d'apport de BPC sur cette région.

Les données sur la concentration de la totalité de BPC dans des eaux superficielles antarctiques varient entre 35 et 69 $pg.dm^{-3}$ selon les recherches de Tanabe et al. (1983). Des valeurs similaires ont été trouvées aussi bien dans la glace marine que dans la banquise. En

1996, Fuoco et al.,(1991) ont décelé des niveaux similaires dans les eaux du détroit de Gerlache, avec des valeurs moyennes de 130 $pg.l^{-1}$. Cependant, ces valeurs augmentaient de 30-40% après le dégel de la banquise.

Comme mentionné précédemment, les sédiments marins proches des stations reflètent l'effet de pollution ponctuelle provoqué par celles-ci (Negri et al. 2006). Klánová et al. (2008) ont récemment étudié les sédiments marins de l'île James Ross et ont trouvé de faibles valeurs (de 0,14 à 0,76 $ng.g^{-1}$) qu'ils ont attribuées au transport de longue distance depuis l'Amérique du Sud, l'Afrique du Sud et l'Australie. Un point à souligner par rapport aux BPC dans des sédiments antarctiques est leur persistance élevée et leur faible vitesse de dégradation, ce qui a été mis en évidence par le travail de Kennicutt et al. (1995) dans des sédiments obtenus aux alentours de la station McMurdo. Des travaux visant à analyser les niveaux de BPC dans des sols antarctiques évoquent également les deux sources éventuelles de ces composés. D'un côté le transport à longue distance et d'un autre côté les sources locales. Un exemple du premier cas est constitué par le travail de Klánová et al. (2008), qui, sur la base des caractéristiques des polluants trouvés, comme la prévalence de BPC de faible niveau de chloration, attribuent les niveaux trouvés dans des sols de l'île James Ross au transport à distance. Borghini et al. (2005) attribuent aussi à la même cause les niveaux de BPC trouvés sur la terre de Victoria. Quant à la deuxième cause, nombreux sont les rapports de l'effet de l'activité des stations sur les niveaux de BPC dans des sols et des régions côtières vers lesquelles ceux-ci s'écoulent (Kennicut et al., 1995, Leniham et al., 2003). Parmi les sources locales d'apport de BPC aux sols il est important de remarquer l'hypothèse formulée par Negoita et al. (2003), qui mettent en rapport les niveaux élevés de

plusieurs POP (y compris les BPC) trouvés dans des régions côtières de l'Antarctique orientale, à l'activité biotique. Ainsi, les excréments, les oeufs et les débris osseux des oiseaux qui nidifient dans ces régions antarctiques seraient les responsables de l'existence de zones polluées situées dans la voie des oiseaux migrateurs. Le biote local antarctique a fait l'objet également d'analyses de BPC, et des études dans différents organismes ont été publiées. Bacci et al., (1986) ont analysé un ensemble varié d'espèces de lichens et de mousses obtenues à port Lockroy, sur l'île Galíndez et à la pointe Rothera. Les valeurs observées ont oscillé entre < 5 (limite de détection) et 16 ng g^{-1} de poids sec. Ces végétaux, qui possèdent un taux très faible de croissance et une longue vie recevraient les BPC pendant de longues périodes par déposition atmosphérique et aérosols marins.

A partir de la littérature foisonnante sur la présence des BPC dans les différents composants du biote marin antarctique, on peut déduire que les niveaux rapportés sont extrêmement variables. Parmi les invertébrés marins benthiques étudiés, il y en a beaucoup qui ont été recueillis près des sources locales de pollution, présentant des valeurs de BPC totales entre 300-500 $ng.g^{-1}$, tandis que les échantillons de tissus provenant d'individus qui habitaient des zones non polluées ont présenté des niveaux en moyenne inférieures de 10% ou moins de ces valeurs (Kennicut et al., 1995, Corsolini et al., 2003). Il en va de même pour le contenu de BPC dans le foie des poissons prélevés dans des zones polluées, qui est oscillé entre 70 et 200 $ng.g^{-1}$ tandis que ceux obtenus dans des zones intactes ont été considérablement inférieurs (Subramanian et al., 1983, Weber et Goerke, 1996, 2003). Les études effectuées sur des poissons antarctiques semblent mettre en évidence une étroite relation entre le niveau de BPC et l'habitude alimentaire de l'espèce étudiée. Ainsi, les

niveaux trouvés chez *Gobionotothen gibberifrons* (qui s'alimente d'invertébrés benthiques) ont été beaucoup plus élevés que ceux observés chez *Champsocephalus gunnari*, un prédateur de krill (Weber et Goerke, 2003). Par rapport aux données sur des oiseaux et des mamifères antarctiques, le grand nombre d'échantillons analysés et l'énorme variabilité temporelle et spatiale des niveaux environnementaux rendent difficile une généralisation.

Comme mentionné précédemment, bien des auteurs affirment qu'il existe un accroissement évident des niveaux de BPC tout au long de la chaîne trophique. Van den Brink (1997) affirme que les prédateurs situés en haut des écosystèmes polaires constituent un vrai "réservoir" pour les substances toxiques persistantes (PTS) tels que les BPC. En ce sens, Focardi et al. (1995) ont trouvé que les niveaux moyens chez des espèces représentatives ont été (en ng g^{-1}) comme suit : phoque de Weddel, 585 ; manchot Adélie, 101 ; skua polaire, 1162 ; poissons (2 espèces), 21 et 36. Si ce phénomène a été largement commenté et présenté dans de nombreuses études, les données issues d'autres travaux suggèrent pourtant une relation plus complexe. En effet, les valeurs trouvées par Joiris et Overloop (1991) et Joiris et Holsbeek (1992) suggèrent que les valeurs de BPC peuvent être très élevées même dans le phytoplancton qui constitue la base de la chaîne trophique antarctique.

En somme, parmi les multiples données disponibles, on peut remarquer que les niveaux de BPC dans le biote antarctique présentent deux caractéristiques principales : **a)** ils se bioaccumulent dans les différents composants de la chaîne trophique, raison pour laquelle on a trouvé les niveaux les plus élevés chez les prédateurs situés en bout de la

chaîne alimentaire ; et **b)** il existe différents mécanismes au moyen desquels les organismes entrent en contact avec les polluants. L'un d'entre eux est lié au transport à longue distance, qui distribue les BPC produits dans des endroits industrialisés très éloignés de l'écosystème antarctique et provoque de faibles niveaux de BPC dans le biote. Ces valeurs ne sont généralement pas associées au site où l'on effectue l'échantillonnage. L'autre foyer est représenté par les sources locales, qui sont responsables des niveaux élevés trouvés dans différents organismes associés à la région où sont situées les stations. Ces niveaux élevés diminuent considérablement lorsque l'on s'éloigne du foyer. Finalement, les organismes migrateurs, qui s'alimentent dans des zones éloignées de l'Antarctique subissant fortement l'impact de ces composés et qui migrent ensuite vers le continent antarctique, ont aussi montré des niveaux élevés de BPC obtenus, en l'occurrence, en dehors du continent. L'étude de Lukowski et al. (1987) en fait preuve, à travers l'analyse du contenu de BPC dans la graisse sous-cutanée et dans le tissu hépatique de trois espèces de manchots pygoscélis et catre espèces d'oiseaux marins dans une colonie de l'île du Roi Georges (îles Shetlands du Sud). Les niveaux les plus élevés (15 000 ng g^{-1} dans la graisse et 1800 ng g^{-1} dans le foie) ont été trouvés chez des individus d'*Oceanites* (Pétrel des tempêtes), qui prennent leur aliment en dehors de la région. Les niveaux les plus faibles ont été enregistrés chez les manchots, qui sont plus limités aux mers australes.

1.6.4. Présence de métaux lourds dans les écosystèmes antarctiques

L'analyse des profils de glaces antarctiques a montré que le continent antarctique n'est pas atteint par le transport atmosphérique global des métaux trace et que l'influence

des activités développées dans l'Antarctique n'a qu'une portée locale. La concentration des métaux lourds qui présentent des niveaux élevés aux alentours des stations diminue rapidement pour s'assimiler aux niveaux de base caractéristiques des régions antarctiques qui ne sont pas touchées par les activités humaines (Boutron et Patterson, 1986, Suttie et Wolf, 1993).

1.6.4.1. Métaux lourds dans l'environnement abiotique antarctique

Les études menées dans les sols antarctiques s'accordent sur le fait que les niveaux élevés de métaux lourds se rapportent directement aux activités des stations. Ainsi, Sheppard et al. (2000) ont montré que les sols proches de la station Scott sont sensiblement pollués avec Ag, As, Cd, Cu, Pb et Zn. Cette pollution était plus importante dans des zones de stockage ou dépôt de matériel usagé mais elle a été décelée dans la plupart des points analysés proches de la station. En outre, les niveaux des métaux trouvés dans des eaux superficielles proches de la station Scott ont été cohérents avec la composition et le repérage de la pollution dans les sols (Sheppard et al., 1997). Les études de Santos et al. (2005) sur des sols et des sédiments proches de la station brésilienne Ferraz ont également montré l'influence de la station sur les niveaux des métaux lourds, notamment à travers les apports des peintures, eaux usées et combustibles. Ces auteurs ont signalé que les sols sont un milieu à faible contenu en matière organique et à haute disponibilité des métaux. Par contre, dans les sédiments marins proches, riches en sulfure de fer et matière organique, les métaux ont présenté une très faible biodisponibilité, raison pour laquelle les auteurs considèrent l'endroit comme une zone à faible risque environnemental. De nombreux

travaux ont étudié les niveaux de pollution aux alentours de la station McMurdo, l'un des sites au plus haut degré de pollution anthropique de tout le continent antarctique. Un des travaux les plus récents (Negri et al. 2006) a montré que les sédiments côtiers associés aux sites d'élimination de déchets présentaient des concentrations moyennes de Cu (95 $mg.kg^{-1}$), Zn (152 $mg.kg^{-1}$), Cd (0,40 $mg.kg^{-1}$), Pb (57 $mg.kg^{-1}$) et Hg (0,074 $mg.kg^{-1}$) considérablement plus élevées ($p<0,05$) que celles enregistrées dans un secteur contrôle.

Les niveaux de métaux lourds dans l'eau libre sont très faibles. Honda et al. (1987) ont enregistré des valeurs de Fe, Zn et Hg considérablement inférieures à celles enregistrées dans les eaux du Pacifique Nord occidental. Ils n'ont enregistré que des valeurs comparativement élevées de Cd, ce qui a été attribué à la résurgence ("upwelling") d'eaux profondes riches en ce métal. Les niveaux trouvés dans le biote marin ont correspondu à ceux enregistrés dans l'eau. Ces auteurs ont remarqué la bioaccumulation de Cd aux niveaux supérieurs de la chaîne trophique, ce qui est dû, selon eux, aux niveaux élevés enregistrés dans une espèce clé de cette chaîne: le krill (*Euphausia superba*).

1.6.4.2. Métaux lourds dans l'environnement biotique antarctique.

Malgré la faible pollution causée par les activités locales et l'apport négligeable du transport à longue distance, quelques organismes antarctiques présentent des niveaux élevés de certains métaux lourds (notamment Cd et Hg), similaires à ceux enregistrés dans des zones à impact humain démontré.

Dans des milieux terrestres antarctiques, des niveaux élevés de Hg et Cd ont été rapportés dans des mousses poussant sur des sols côtiers libres de glace (Edmonson Point, au nord de la terre de Victoria), comparables avec les niveaux détectés dans des secteurs similaires de l'hémisphère nord. Cependant, les niveaux de ces métaux dans le sol étaient très faibles et se trouvaient aux limites de détection. Les aérosols marins et l'apport du guano des oiseaux marins, de même que les émissions volcaniques, ont été mentionnés par les auteurs comme les principaux responsables des niveaux de Cd et Hg dans cette région très peu anthropisée de l'Antarctique (Bargagli et al., 1998). Le même groupe de recherche a suggéré le rôle joué par les interactions physiques, chimiques et biologiques complexes dans la bioaccumulation de ces métaux dans des organismes de la baie Terra Nova (Bargagli et al., 2000).

On a proposé que les adaptations du biote antarctique aux conditions environnementales sévères influeraient sur leur capacité de résistance aux métaux (et à d'autres polluants). D'une part, ils seraient plus adaptés aux situations de stress environnemental et deviendraient de la sorte plus résistants aux effets des polluants. D'autre part, étant donné que dans l'écosystème marin antarctique les processus biologiques, tels que la reproduction, la croissance et le métabolisme, sont beaucoup plus lents (Clarke, 1988), leur activité de détoxification et d'élimination des polluants devrait être réduite, ce qui rendrait les organismes plus sensibles que leurs équivalents des régions tempérées.

Les études de laboratoire impliquant des organismes marins antarctiques ont donné des résultats divers qui dépendent de l'organisme analysé et du métal employé. Ainsi, Duquesne et al (2000) ont trouvé que le crustacé amphipode *Paramorea walkeri* exposé à des concentrations croissantes de Cu et Cd mettent en évidence une sensibilité qui ressemble à celle observée chez des organismes similaires de régions non antarctiques. Ils ont en outre observé un important coefficient de bioaccumulation (2080 et 311 pour le Cu et le Cd respectivement) les conduisant à proposer ce crustacé comme un biomarqueur adéquat de ce type de pollution. Par ailleurs, des travaux effectués en laboratoire avec l'échinoïde antarctique *Sterechinus neumayeri* (un oursin) ont montré que l'exposition à plusieurs métaux lourds (à des concentrations susceptibles de se trouver dans les zones touchées par les stations) a considérablement affecté le développement larvaire et montré une plus grande sensibilité que celle des oursins habitant des régions plus tempérées de la planète (King et Riddle, 2001). De manière curieuse, une importante bioaccumulation de Cd a été enregistrée également chez deux espèces de pieuvres obtenues aux îles Kerguelen (Bustamante et al., 1998). Dans ce cas, des valeurs de 30,7 et 27,3 $\mu g.g^{-1}$ de poids sec ont été mesurées chez *Graneledone* sp. et *Benthoctopus thielei* respectivement, s'avérant considérablement plus élevées que celles trouvées chez des céphalopodes d'eaux européennes.

Comme mentionné précédemment, *Laternula elliptica* est un organisme clé dans le milieu benthique des eaux côtières antarctiques. Lohan et al. (2001), ont trouvé des niveaux pratiquement de base de plusieurs métaux (Cd, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) dans des échantillons de l'organisme entier provenant de la station Rothera. Pour sa part, le Cu a été

trouvé à des niveaux d'un ordre de grandeur supérieur à ceux de base, identifiés comme pollués par ce métal. De la même manière, Ahn et al. (1996) ont trouvé que des individus de *L. elliptica* provenant de la baie Maxwell (King George Island) tendent à accumuler des métaux lourds de manière similaire à celle rapportée chez des bivalves d'eaux tempérées. Negri et al (2006) ont également trouvé des niveaux très élevés de métaux trace (Cu, Zn, Cd, Pb, Hg et As) chez *L. elliptica* recueillis aux alentours de la station McMurdo et ont ainsi confirmé que l'influence de la station peut être détectée à travers les niveaux de métaux de cet organisme marin, à titre également de biomarqueur. Des études chez le mollusque gastéropode *Nacella concinna* ont montré des concentrations élevées dans les viscères, signalant que l'ingestion avec l'alimentation est la voie principale d'incorporation des métaux (Ahn et al., 2002).

Bien des études ont rapporté des niveaux considérables de métaux dans des tissus de 13 espèces différentes de poissons de diverses aires antarctiques (Bustamante et al., 2003). En général, bien qu'il existe des différences marquées entre les espèces et les sites, on peut à nouveau remarquer l'existence de niveaux élevés de Cd chez une grande partie des individus étudiés. Ces niveaux élevés de Cd chez des organismes antarctiques renforce l'hypothèse de l'existence d'une "anomalie du cadmium" dans des eaux polaires (Zauke et al., 1999).

1.7. Secteur étudié et infrastructures disponibles.

Nous avons choisi les eaux de l'anse Potter et la zone côtière voisine (péninsule Potter), où est établie la station scientifique Jubany, comme site d'étude pour le présent

travail. Les raisons de ce choix sont les caractéristiques de la zone, qui sont décrites dans différentes parties de ce travail. D'une part, comme il est détaillé dans la section 1.7.3, la biodiversité de la zone est exceptionnelle et l'introduction possible de polluants nuisibles pour la flore et la faune du lieu revêt un intérêt particulier.

D'autre part, l'intense activité des bateaux océaniques (commentée au point suivant) en fait un emplacement spécialement vulnérable au problème de pollution par des composés de butylétain. De plus, la présence de la station Jubany sur ses côtes et le grand nombre de bases de différentes nations établies aux alentours exposent la zone à la pollution par des hydrocarbures.

1.7.1. Infrastructures disponibles à la station Jubany

La Station scientifique Jubany (62° 14'S, 58° 38'W) est située dans l'île 25 Mayo (King George Island). C'est la plus grande des îles de l'archipel des Shetland du Sud, situé à l'extrémité nord-ouest de la péninsule antarctique. L'anse Potter est un petit fjord situé dans la baie de Maxwell, entre les péninsules Potter et Barton, dans le secteur sud-ouest de l'île 25 Mayo. La figure 1.6. présente la situation géographique de l'île 25 de Mayo, de l'anse Potter et de la station Jubany. Cette base présente des avantages certains par rapport à d'autres bases antarctiques argentines pour le développement d'études environnementales, à savoir :

- L'île 25 de Mayo est le secteur à plus grande activité humaine de l'Antarctique Occidentale. En effet, il existe dans l'île neuf bases permanentes.

- L'anse Potter est visitée intensément par des navires océaniques. Le brise-glace argentin Irizar rentre dans ses eaux plusieurs fois par campagne. En outre, tous les étés, des dizaines de bateaux de tourisme fréquentent le secteur pour visiter la zone ou bien pour se protéger des mauvaises conditions climatiques. Pendant ces séjours, les navires subissent l'impact des blocs de glace qui se détachent des glaciers et produisent le décollement de particules de peinture qui peuvent s'accumuler dans le fond de l'anse. Ce fait transforme cette région en un point d'intérêt pour l'étude de la présence de TBT.

- La station est située dans un secteur d'une grande valeur environnementale, par rapport surtout à la biodiversité, près de la Zone Antarctique Spécialement Protégée 132.

- Il existe des informations abondantes sur le milieu physique et biologique de l'anse et de ses alentours.

- Divers projets de recherche scientifique sont en cours dans le secteur. L'échange d'information, l'obtention d'échantillons et la possibilité de partager l'équipement et la logistique facilitent l'exécution des tâches et diminuent les coûts d'opération.

- La station dispose de l'infrastructure adéquate pour effectuer le traitement préliminaire et la conservation des échantillons.

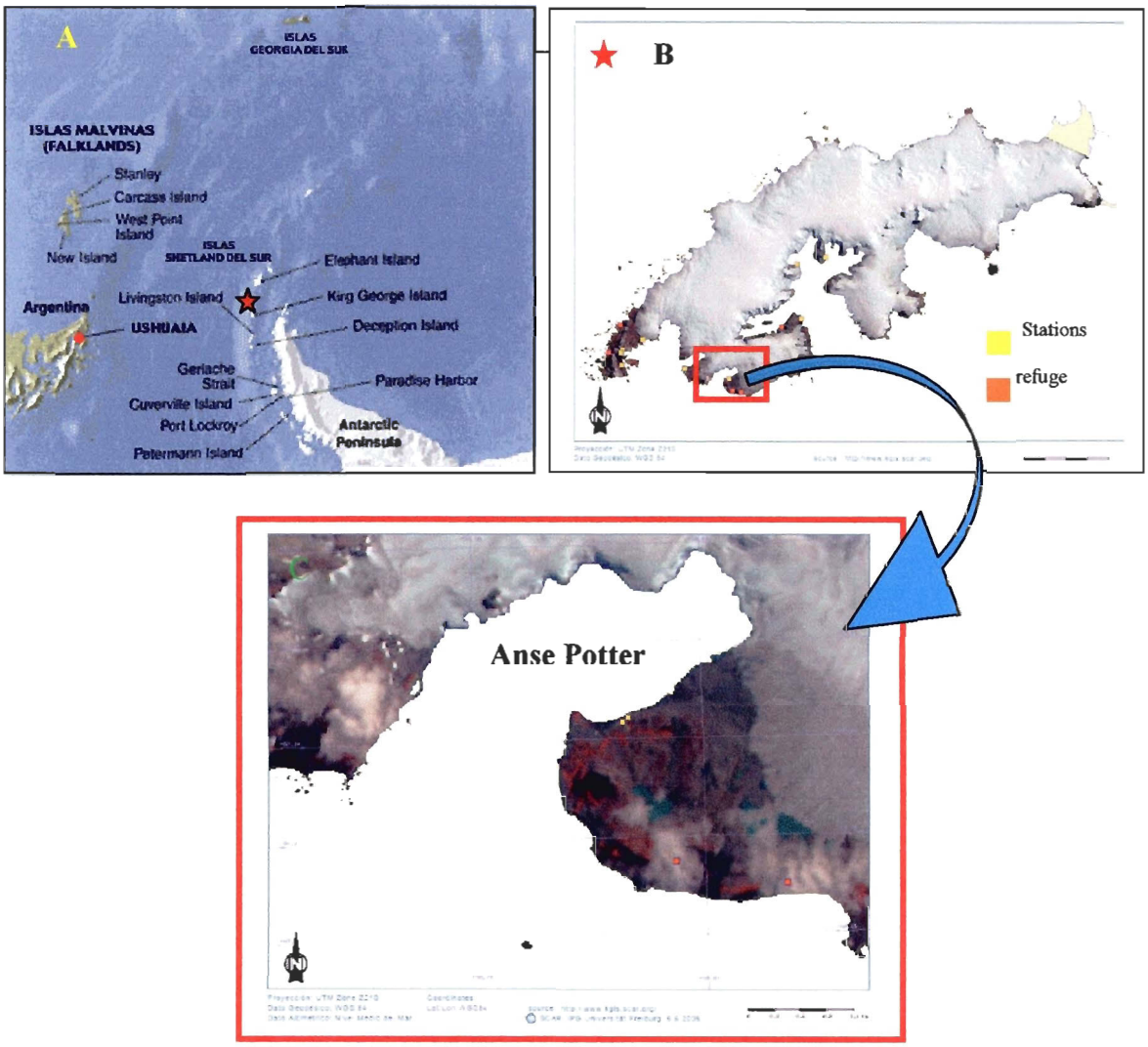


Figure 1.6. Vue de la péninsule antarctique montrant l'Archipel Shetland du Sud (A), détail de l'Île 25 Mayo (King George) (B) et détail de l'anse Potter avec l'emplacement de la station Jubany (C). (www.kgis.scar.org)

Il est important de remarquer que les possibilités de partager aussi bien des instruments que des infrastructures logistiques, par exemple la disponibilité des navires,

temps de plongée, etc. représentent une réduction considérable des coûts et une optimisation des ressources disponibles.

1.7.2. Caractérisation du milieu abiotique

L'anse Potter peut être divisée selon ses caractéristiques géomorphologiques en deux parties, une partie externe et une autre interne. La partie externe de l'anse est bordée par des pentes fortes dans la zone nord (péninsule de Barton) et par une large plate-forme dans le secteur du sud-est (péninsule de Potter). Dans ce secteur, la profondeur maximale varie entre 100 et 200 mètres. La partie interne de l'anse la plus profonde atteint un maximum de 50 mètres et une profondeur moyenne de 30 mètres. La figure 1.7 illustre les détails bathymétriques de l'anse, où l'on note la présence de deux élévations du fond marin: une élévation interne qui court parallèlement au glacier Fourcade, en traversant l'anse à partir de la balise Potter jusqu'à l'île Nueva, et une autre élévation externe qui s'étend depuis pointe Elefante jusqu'à la côte de la péninsule de Barton et qui représente la limite sous-marine entre les parties interne et externe de l'anse Potter. Le glacier Fourcade atteint les côtes nord et nord-est de l'anse, tandis que la côte sud présente des plages de sable, constituées par des roches émiettées d'andésite volcanique, interrompues par des intrusions basaltiques qui forment des récifs et des promontoires. La côte sud, où est située la station Jubany, est formée par une série de collines lisses dont la hauteur moyenne ne dépasse pas les 60 m, parmi lesquelles se trouve la colline Tres Hermanos de 210 m d'altitude. Cette colline est un bouchon volcanique formé par du basalte colonnaire provenant d'un ancien volcan dans l'Éocène tardif, il y a quelque 50 millions d'années. Cette zone présente un

permafrost situé actuellement à une profondeur moyenne de 2 mètres. Des études préalables non publiées indiquent que la couche active supérieure a varié durant les dernières années, à cause du réchauffement global, d'une épaisseur historique de 70 cm à 2 mètres, tel que mentionné précédemment. Cela a d'importantes implications sur la distribution des polluants vers des couches plus profondes du substrat puisque le permafrost représente une discontinuité dans les propriétés physiques et chimiques du sol, pouvant modifier la mobilité de ces composés (Biggar et al., 1998, McCarthy et al., 2004). Par conséquent, le dégel des couches supérieures du permafrost pourrait avoir des conséquences importantes sur le transport et la destination finale des polluants présents dans le sol profond.

Du point de vue hydrologique, la péninsule Potter présente une série de corps d'eau douce qui se sont formés entre des moraines glaciaires pendant l'Holocène tardif récent (moins de 10 000 ans), avec deux lacs assez étendus: le lac « Supérieur », d'une superficie de 21 ha et le « Mineur », informellement appelé "Rudy", de 8,8 ha. Comme dans la plus grande partie de la péninsule antarctique, les glaciers de la péninsule Potter subissent un recul évident depuis 50 ans. La figure 1.8 montre le recul du champ de glace Warszawa au pied duquel se trouve la station Jubany. Dès le printemps, la glace marine se retire de l'anse et, lors du dégel, elle reçoit un apport important d'eau douce et de matériel particulaire, soit par ruissellement laminaire ou par les cours d'eau.

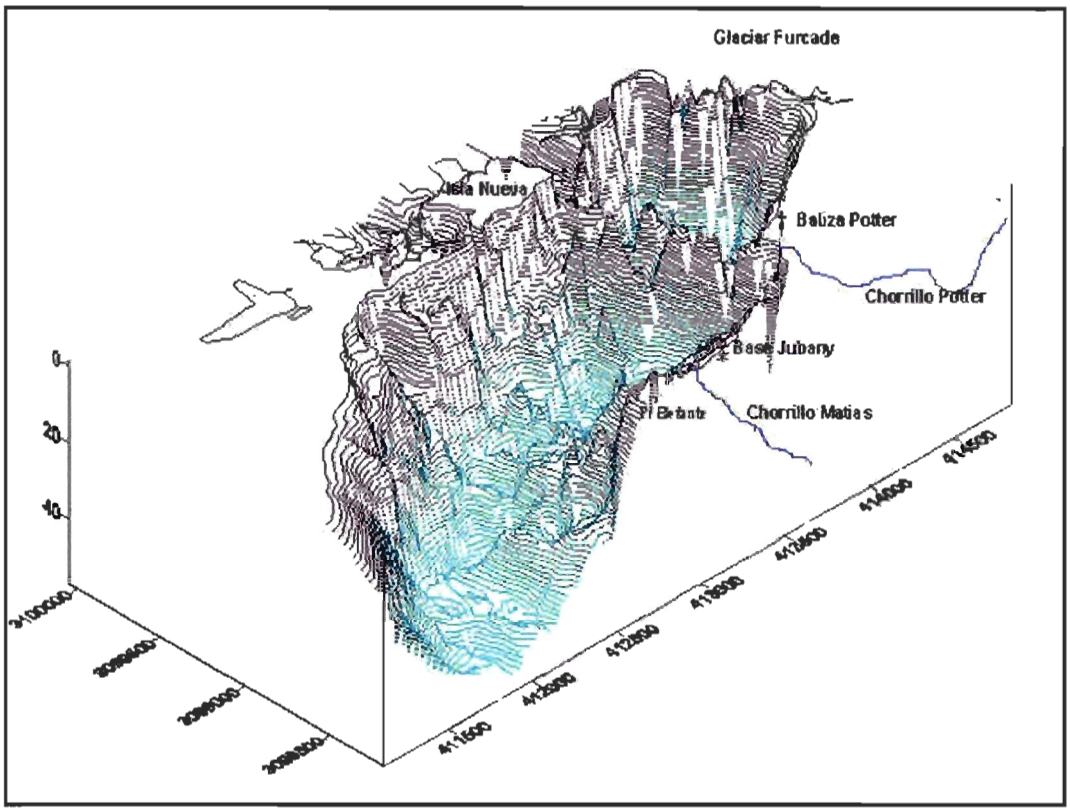


Figure 1.7. Carte bathymétrique de l'anse Potter (Roese et al. 1998)

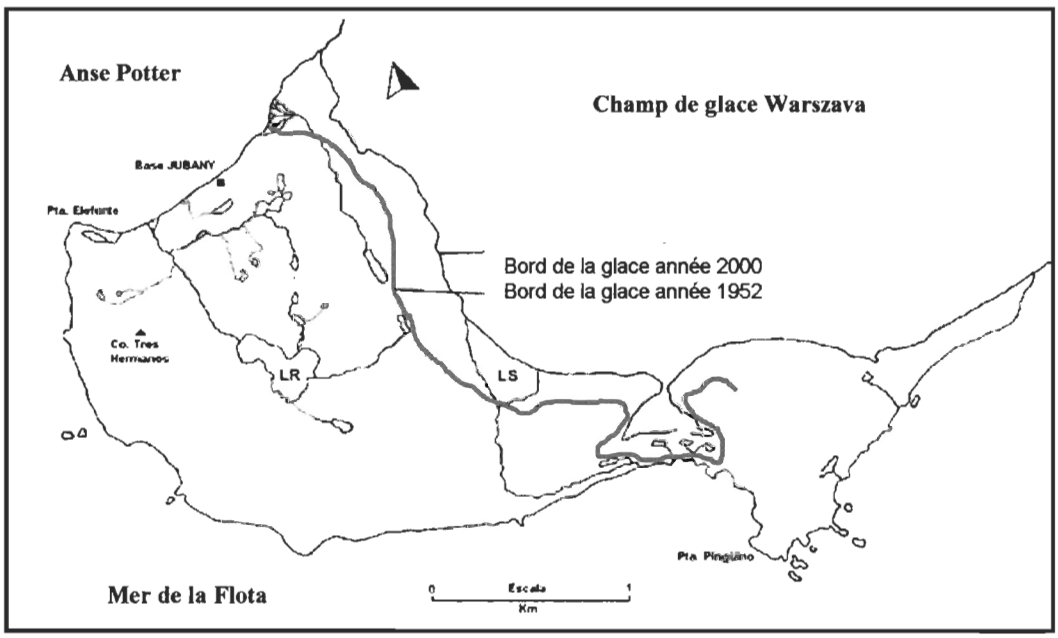


Figure 1.8. Recul des champs de glace Warszava pendant la période 1952-2000. (Del Valle et al., 2004)

Les caractéristiques hydrographiques de l'anse ont été décrites par Klöser et al. (1994) et peuvent être résumées de la manière suivante :

- Il existe un courant dominant qui décrit une gyre anti cyclonique (dans le sens horaire) à travers l'anse, avec l'entrée d'eau provenant du nord et la sortie vers le sud.
- La bidirectionnalité marquée est - ouest du vent conduit à la formation d'une cellule de circulation verticale à deux couches. Par vent d'ouest, l'eau débouche sur l'anse de manière superficielle, descend dans la partie interne et sort vers la baie de Maxwell en profondeur. La situation inverse se produit quand le vent souffle de l'est : l'eau entre en profondeur, remonte dans la partie interne de l'anse (upwelling) et sort à la surface.
- Il existe sur la côte sud, un courant côtier étroit (entre 10 et 15 mètres) qui produit la dispersion du matériel transporté par les ruisseaux et contribue au transport de sédiments.
- La comparaison entre les intensités des courants en été et en hiver montre peu de variation.
- La variabilité est un peu plus élevée en été qu'en hiver, à cause notamment de la couverture de glace qui inhibe l'effet des vents de surface.

1.7.3. Caractérisation du milieu biotique

Du point de vue biologique, la péninsule Potter présente une diversité inhabituellement élevée pour le continent antarctique. Ce fait a motivé la désignation de la bande côtière externe comme Zone Antarctique Spécialement Protégée.

La flore terrestre des lieux protégés et humides est représentée par des lichens, des mousses et des graminées. En ce qui concerne la flore marine, bien que le développement de macro-algues soit faible dans la partie intérieure de l'anse Potter, sur les côtes externes il existe plus de 60 espèces d'algues benthiques.

La production phytoplanctonique de ses eaux, permet un bon développement de la communauté zooplanctonique, qui, à son tour, est la proie de diverses espèces de poissons, comme *Notothenia coriiceps*, *N. rossi*, *Trematomus hansoni* et *T. bernachee.* La zone se caractérise par la présence d'une faune benthique variée dans laquelle se distingue par son abondance le bivalve filtreur *Laternula elliptica* et le gastéropode brouteur *Nacella concinna.* Cette richesse en organismes marins crée les conditions adéquates pour maintenir d'importantes populations d'oiseaux et de mammifères. Dans cette zone, nidifient, entre autres, trois espèces de manchots : le manchot Papou (*Pygoscelis Papua*), le manchot à jugulaire (*Pygoscelis antarcticus*) et le manchot d'Adélie (*Pygoscelis adeliae*), ainsi que le pétrel géant (*Macronectes giganteus*), la colombe antarctique (*Chionis alba*) et le cormoran impérial (*Phalacrocorax atriceps*). Les mammifères les plus représentatifs sont les éléphants de mer (*Mirounga leonina*) qui possèdent une importante colonie de reproduction. On observe aussi un grande nombre des phoques léopards (*Hydrurga leptonyx*), de phoques de Weddell (*Leptonychotes weddellii*), de phoques crabiers (*Lobodon carcinophagus*) et de lions de mer (*Arctocephalus gazella*).

1.8. Organismes choisis comme matrices biotiques

Étant donné leurs différents rôles dans l'écosystème marin de l'anse Potter, les modèles biologiques suivants ont été utilisés:

1.8.1. *Laternula elliptica*

Phylum: Mollusca

Classe: Bivalvia

Sous-classe: Anomalodesmata

Ordre: Pholabomyoidea

Superfamille: Thracioidea

Famille: Laternulidae

Laternula elliptica est un mollusque bivalve de distribution circumpolaire en Antarctique (figure 1.9.). Il habite dans les sédiments de la zone sub-littorale, à partir de 1 m jusqu'à 150 m de profondeur, sur des fonds vaseux exposés à de faibles salinités. Ce bivalve peut atteindre des longueurs de 10 cm. À cause de sa distribution géographique et de sa biomasse, *L. elliptica* est le représentant dominant de la faune benthique antarctique. C'est une espèce clé dans l'écosystème de l'anse Potter, par sa position dans la chaîne trophique et son activité de filtration. Il joue un rôle actif dans la connexion des écosystèmes pélagique et benthique à travers la bio-sédimentation. Il accentue le flux de particules organiques et lithogéniques, à partir de la colonne d'eau jusqu´au benthos, en apportant de l'alimentation au reste de la faune benthique. Étant donné que, comme il a été précédemment mentionné, la fraction majoritaire des HAP s´adsorbe au matériel particulaire, on pose l'hypotheise que une fraction sera recueillie par les organismes

filtreurs comme *L. elliptica*. Cette espèce a donc été retenue comme l´un des organismes clé à analyser pour étudier le destin des HAP dans l'anse Potter.

1.8.2. *Nacella concinna*

Phylum: Mollusca

Classe: Gastropoda

Sous-clase: Prosobranchia

Ordre: Archeogastropoda

Superfamille: Nacelloidea

Famille: Patellidae

Nacella concinna est un mollusque gastéropode à coquille patelliforme, mince, allongée - ovale et légèrement rétrécie dans la partie inférieure, et présente l'apex entre son centre et son tiers antérieur. Il a une couleur marron clair avec un intérieur marron-bronzé foncé. Sa distribution comprend l'arc de Scottia (Péninsule antarctique) à l'Archipel Georgia du Sud et l'Île Bouvet (figure 1.10.). Il habite la zone intertidale, jusqu'à 100 mètres de profondeur et atteint des longueurs de jusqu'à 6 cm. Il se nourrit du microphytobenthos, en broutant sur le substrat rocheux dans la zone intertidale. *N. concinna* est la proie active des oiseaux côtiers, principalement le goéland dominicain (*Larus dominicanus)*, dont ce mollusque représente 90% du régime alimentaire (Silva et Favero, 1998). Son abondance, sa permanence dans le secteur de naissance tout au long du cycle vital, ses habitudes alimentaires et sa position comme proie dans le réseau trophique antarctique en font un organisme intéressant pour l'étude de la dynamique des polluants

étudiés dans ce travail et pour analyser son éventuelle utilisation comme organisme indicateur du niveau de pollution.

1.8.3. *Notothenia coriiceps*

Phylum: Chordata

Subphylum: Vertebrata

Classe: Actinopterygii

Sous-classe: Neopterygii

Ordre: Perciformes

Sous-ordre: Notothenioidei

Famille: Nototheniidae

Notothenia coriiceps est un poisson perciforme au corps plutôt large pour les grands spécimens. Il possède une grande tête légèrement enfoncée et une grande bouche. Il possède deux nageoires dorsales, la première avec 3 à 7 épines flexibles et la deuxième avec 37 à 41 rayons mous et de 28 à 32 rayons épineux. Il possède deux lignes latérales et son corps est complètement recouvert de grandes écailles cycloïdes, à l'exception de la partie supérieure de la tête où il n'y a aucune écaille et la partie supérieure de l'opercule, derrière les yeux où se trouvent de petites écailles. Les adultes présentent une couleur marron avec de nombreuses taches brunes, noires ou grisâtres. L'abdomen est jaune clair devenant jaune- verdâtre ou vert avec l'âge. On retrouve cette espèce dans les eaux peu profondes, jusqu'à 35 m et exceptionnellement jusqu'à 100 m de profondeur. Ce poisson présente une distribution circumantarctique, soit sur les côtes du continent Antarctique, la

Péninsule Antarctique et les Îles Geogia, Sandwich, Shetland, Orcades, Bouvet et Pedro I (Figure 1.11.). Il se nourrit d'invertébrés benthiques (amphipodes, isopodes, mollusques, polychètes) et aussi d'euphausides et de céphalopodes. Son habitude de prédateur sur les espèces benthiques, comme les patelles et d'autres mollusques, en fait une espèce d'intérêt dans l'analyse de la mobilité de polluants à travers la chaîne trophique.

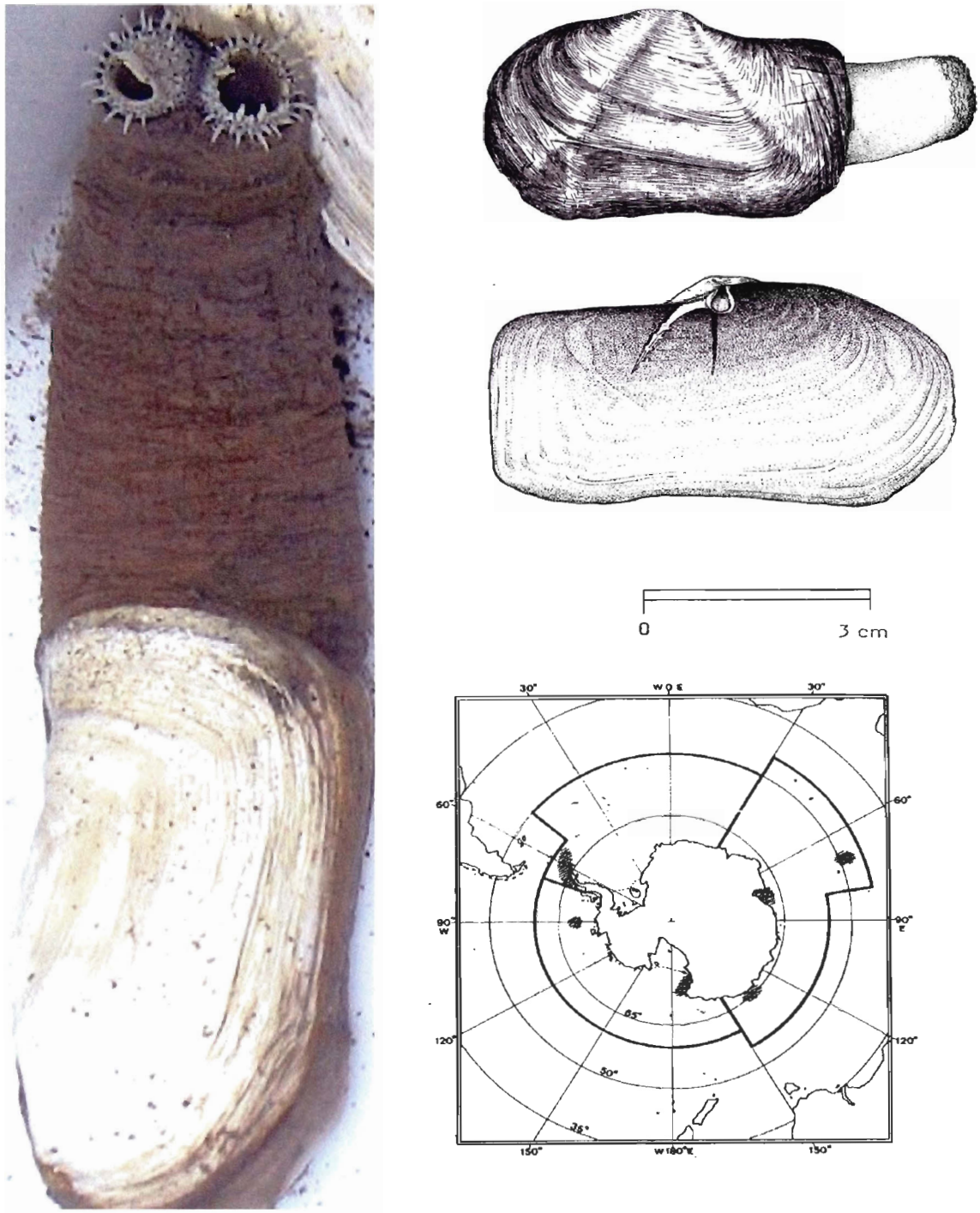


Figure 1.9. Aspect général et carte de distribution de *Laternula elliptica*.

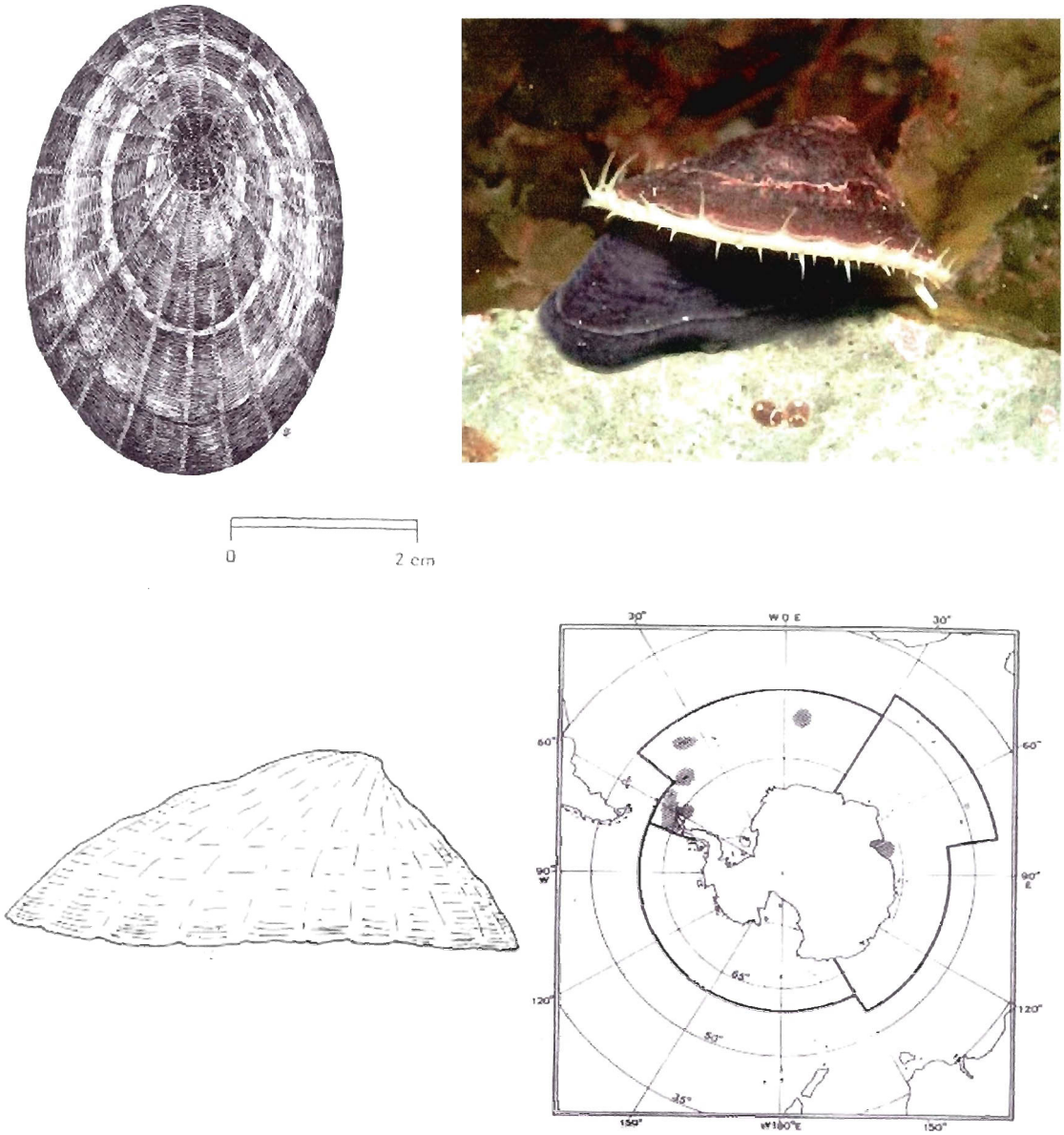


Figure 1.10. Aspect général et carte de distribution de *Nacella concinna.*

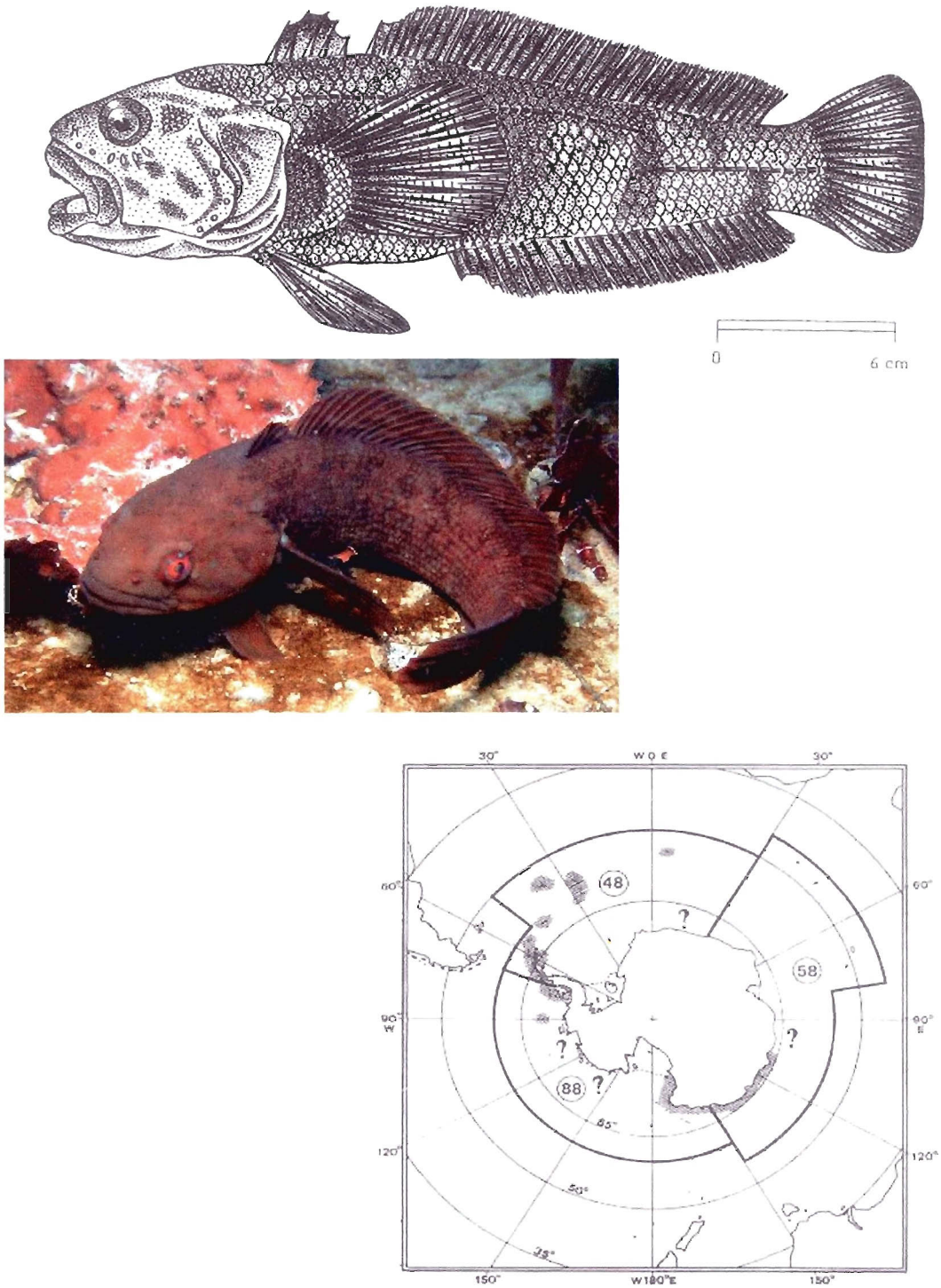


Figure 1.11. Aspect général et carte de distribution de *Notothenia coriiceps*.

1.9. OBJECTIFS

Sur la base de ce qui vient d'être exposé, le présent travail de thèse poursuit les objectifs suivants:

1.9.1. Objectif general

Analyser quantitativement la présence de HAP, des composés organiques de l'étain, de BPC et de certains métaux lourds, d'importance environnementale, dans le secteur d'influence d'une base située dans un écosystème côtier antarctique et inférer l'éventuel effet du changement global sur le transport et la mobilisation de ces composés.

1.9.2. Objectifs spécifiques

- Développer et mettre au point une méthode analytique adéquate pour l'analyse quantitative de HAP dans des tissus d'animaux marins appartenant à différents niveaux trophiques.
- Mettre au point et utiliser une méthode d'extraction et de détermination de HAP dans le matériel particulaire en suspension de la colonne d'eau.
- Déterminer quantitativement la distribution spatiale des polluants dans des sols (HAP), dans le matériel particulaire en suspension (HAP), dans les sédiments marins (HAP, TBT, BPC et métaux lourds), et dans les organismes représentatifs du biote marin (HAP, TBT, BPC et métaux lourds).

- Analyser le potentiel des organismes étudiés pour leur utilisation comme bioindicateurs de la pollution par HAP, TBT, BPC et les métaux lourds Pb, Cd, Cu, Fe, Zn, Mn et Cr.

- Examiner les conséquences locales que les changements climatiques globaux pourraient avoir sur la distribution et le transport des polluants étudiés.

CHAPITRE 2

POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS IN SOIL AND SURFACE MARINE SEDIMENT NEAR JUBANY STATION (ANTARCTICA). ROLE OF PERMAFROST AS A LOW-PERMEABILITY BARRIER

Antonio Curtosi, Émilien Pelletier, Cristian L. Vodopivez, Walter P. Mac Cormack

2.1. ABSTRACT

Although Antarctica is still considered as one of the most pristine areas of the world, the growing tourist and fisheries activities as well as scientific operations and their related logistic support are responsible for an increasing level of pollutants in this fragile environment. Soils and coastal sediments are significantly affected near scientific stations particularly by polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In this work sediment and soil were sampled in two consecutive summer Antarctic expeditions at Potter cove and peninsula, in the vicinity of Jubany station (South Shetland Islands). 2 and 3-rings PAHs (methylnaphthalene, fluorene, phenanthrene and anthracene) were the main compounds found in most sites, although total PAHs concentrations showed relatively low levels compared with other human-impacted areas in Antarctica. Pattern distribution of PAHs observed in samples suggested that low temperature combustion processes such as diesel motor combustion and open-field garbage burning are the main source of these compounds. An increase in PAH concentrations was observed from surface to depth into the active soil layer except for a unique sampling site where a fuel spill had been recently reported and

where an inverted PAHs concentration gradient was observed. The highest level was detected in the upper layer of permafrost followed by a sharp decrease in depth, showing this layer is acting as a barrier for downward PAHs migration. When PAHs levels in soil from both sampling programs were compared a significant decrease ($p<0.01$) was observed in summer 2005 (range at 75 cm-depth: $12 \pm 1 - 153 \pm 22$ $ng.g^{-1}$) compared to summer 2004 (range at 75 cm-depth: $162 \pm 15 - 1182 \pm 113$ $ng.g^{-1}$) whereas concentrations in surface sediment collected nearby the station PAHs increased drastically in 2005 (range: $36 \pm 3 - 1908 \pm 114$ $ng.g^{-1}$) compared to 2004 (range: $28 \pm 3 - 312 \pm 24$ $ng.g^{-1}$). Precipitation regime and water run off suggest that an important wash out of soil PAHs occurred during the interval time between samplings. Results showed that the present PAHs contamination level of Jubany station is relatively low compared to other reported cases in Antarctica but also suggests that an increase in rain and in thawing processes caused by the global warming could result in an important soil-associated PAHs mobilization with unpredictable consequences for the biota of Potter Cove.

2.2. INTRODUCTION

Environmental concerns about the presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils and sediments have often been expressed in the scientific literature (UNEP 2002). Mutagenic and carcinogenic effects of some high molecular weight PAHs have been clearly established decades ago (IARC 1983). In addition, even PAHs showing low mutagenic effects can produce, as part of their catabolism by different organisms, metabolic intermediates with significantly higher toxic effects compared to the original compounds (Hall and Grover 1990). Although PAHs are naturally occurring compounds in fossil fuels and are either produced during combustion of wood and other organic materials, anthropogenic activities are the main responsible of the PAHs contamination reported in many areas around the world (Naes et al., 1995; Gocht et al., 2001; Qiao et al., 1999). Antarctica, although still considered as one of the most pristine areas of the world, has been affected by sporadic hydrocarbons pollution events reported for different Antarctic environments in several previous works (Cripps, 1992; Mazzera et al., 1999; Martins et al., 2004). Growing tourist activities in Antarctica, scientific operations and their related logistic support as well as fisheries have been reported as the main sources of hydrocarbons contamination. Previous works on the distribution pattern of PAHs in soils near Antarctic stations have reported increasing levels mainly in surface layer (Mazzera et al., 1999) or, in some cases, into the subsurface layer (Aislabie et al., 1999).

The presence of an active soil layer and a permafrost layer is a unique feature of high latitude cold areas that could influence the fate of PAHs (Biggar et al., 1998; McCarthy et

al., 2004). It is known that in areas where the active layer and the permafrost are present and repetitive cycles of freezing and thawing occur, soil particles are submitted to a slow sieving process where small particles migrate from surface to depth whereas peddles and stones tend to migrate from depth to surface (Anderson et al., 1978). PAHs are mainly adsorbed to the smallest soil particles but it was found that they are usually metabolized at much greater extent in soils dominated by larger particles and low content of clay and silt (Krauss and Wilcke, 2002). In addition, when soils were extracted with organic solvents, content of small particles correlated positively with the PAHs remaining in soil matrix and negatively with the percent of PAHs in the solvent extract after extraction procedure (Carmichael and Pfaender, 1997). All these results indicate that the proportion of small particles and their dynamics in the soil matrix represent a crucial factor in determining the fate and distribution of PAHs in Antarctic soils. In this way, the thawing of the upper layer of permafrost that could be caused by the global warming would have deep consequences in the transport and fate of the PAHs spilled on Antarctic soils. However, to our knowledge, no previous work considered this characteristic of Antarctic soils when considering PAHs distribution and behaviour.

Small accidental diesel spills during fuel storage and transportation represent one source of pollution in Jubany, as well in several other Antarctic and sub-Antarctic stations (Aislabie et al., 2001; Delille and Pelletier, 2002). These accidental spills combined with the fact that Jubany is still an active research station possessing a 40-year old history of open field burning of organic wastes and combustion of fuels contribute to the expected presence of detectable levels of PAHs in soils of the station and its vicinity. As Jubany is

located at the coast of Potter Cove, surface sediments could also be affected by the local spillage of hydrocarbons and production of PAHs. The aim of this work was to analyse levels of 16 PAHs considered as priority pollutant by USEPA (1985) and 9 methyl derivatives, which are useful for determination of pollution associated to light fuel-spills (Prahl and Carpenter 1983), in the area of Jubany station during years 2004 and 2005. The investigation was carried out on surface and subsurface soils and the permafrost layer was sampled at two sites for PAHs detection in an attempt to determine the role of this frozen layer in the dynamics of PAHs. In addition, PAHs were analysed in nine surface sediment sites from nearby Potter Cove to evaluate a possible effect of soil and groundwater contamination to marine environment.

2.3. MATERIAL AND METHODS

2.3.1. Characterization of the study area

Jubany station (62° 14′S, 58°40′W) is the main Argentinean Antarctic station established in Potter Peninsula, 25 de Mayo Island (King George Island), in South Shetlands Islands. General characteristics of Potter Peninsula soil have been described by Godagnone (1997) and are summarized in Table 2.1. Potter Cove is a small fjord divided into outer and inner basins separated by a 30 m depth transversal sill. Sediments are dominated by fine particles, mainly silt and clay fractions (< 63μm particle-size) which are significantly higher in the inner basin (62-93%) compared with levels observed in the outer one (range 38-70%) (Veit-Köhler, 1998). In addition maximum values of organic matter content observed for the outer part of the Cove (4.48%) were lesser than those reported for

the inner part where maximum values of 5.06% and 5.50% for the south and north coasts. respectively, were reported (Mercuri et al., 1998). Organic carbon and nitrogen content in sediments from both parts of the cove are comparable to open coastal conditions with C/N ratios ranging between 5.5 and 7.1 (Veit-Köhler, 1998).

Human activities started in 1952 at Jubany station and previous monitoring work reported increased levels of total hydrocarbons (Mac Cormack and Fraile, 1997) and heavy metals (Vodopivez et al., 2001) in its vicinity. Jubany station was build close to the Fourcade Glacier which suffered a significant backward movement in the last decades probably as a consequence of the global warming (Del Valle et al., 2004). In addition, a significant increase in precipitations has been registered by the National Meteorological Service during the last years compared with historical average data. Figure 2.1 shows the means annual precipitations for the period 1994–2005 in the study area. In 2003, one year before our first sampling expedition, Jubany station showed a mean annual precipitation of 431 mm. The first sampling was made in January 2004, a year a total rain precipitation reaching 828 mm. The second sampling was made in February 2005, a year with below than average precipitation.

Table 2.1. Characteristics of the Potter Peninsula soil collected close to Jubany Station (Data from Godagnone, 1997).

	Depth (cm)	
	0- 20	20- 100
Water content (%)	10	10
Organic matter (%)	1.2	2.8
C/N	14	23
Clay (< 2 μ) (%)	11	26
Silt (2-50 μ) (%)	15	46
Fine sand (50-250 μ) (%)	34	20
Sand (250 –2000 μ) (%)	40	8
Cation exchange capacity (m.e./100 g)	12.3	19.8
Conductivity (mmhs cm^{-1})	0.21	0.32
pH (in water)	8.2	7.4

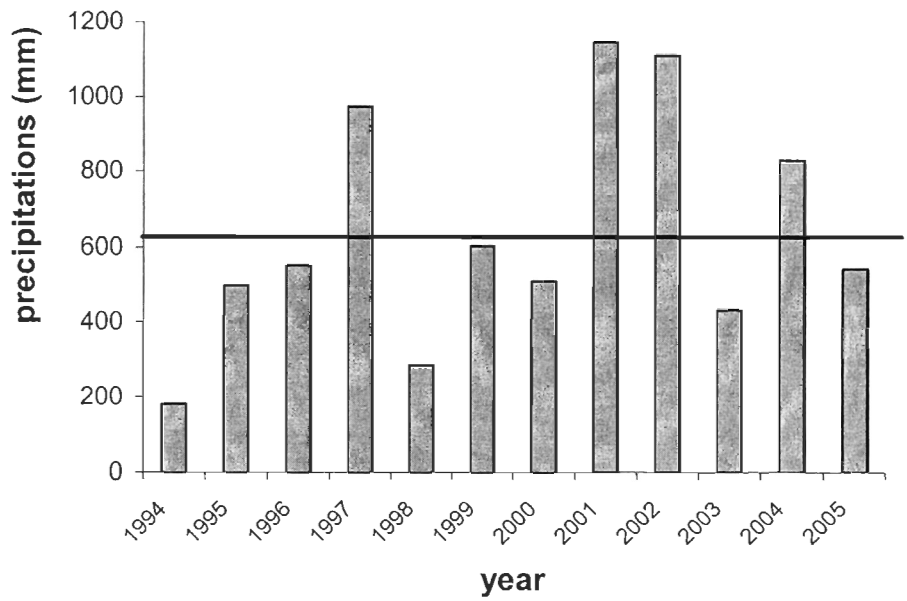


Figure 2.1. Annual precipitations registered at Jubany Station for the last 10 years. Horizontal black line represents the average value. (Data from the National Meteorological Service, Buenos Aires, Argentina).

2.3.2. Soil and sediment sampling

During the first sampling campaign (January 2004), soil from 9 sites (B to J) in the surface active layer were obtained at three different depths (surface, 25 and 75 cm). In addition, 3 sites of the inner part of Potter Cove were sampled for surface marine sediment (Fig. 2.2). Based on the results obtained from this first-year sampling, a new scheme of sampling was designed and performed the year after (February 2005). The same 9 sites (B to J) were sampled at different depths (surface, 75, 100, 150 and 200 cm), but two of these sites (D and I) were also sampled at the interface between the top active layer and the permafrost layer and at 20, 30, 50 and 60 cm depth below this

interface. An additional surface control sample (A) taken from soil covered by 40 cm of glacial ice and never before exposed was also included in both sampling periods. In addition, surface sediment samples were collected in nine different sites of Potter Cove including those already sampled the year before (Fig. 2.2).

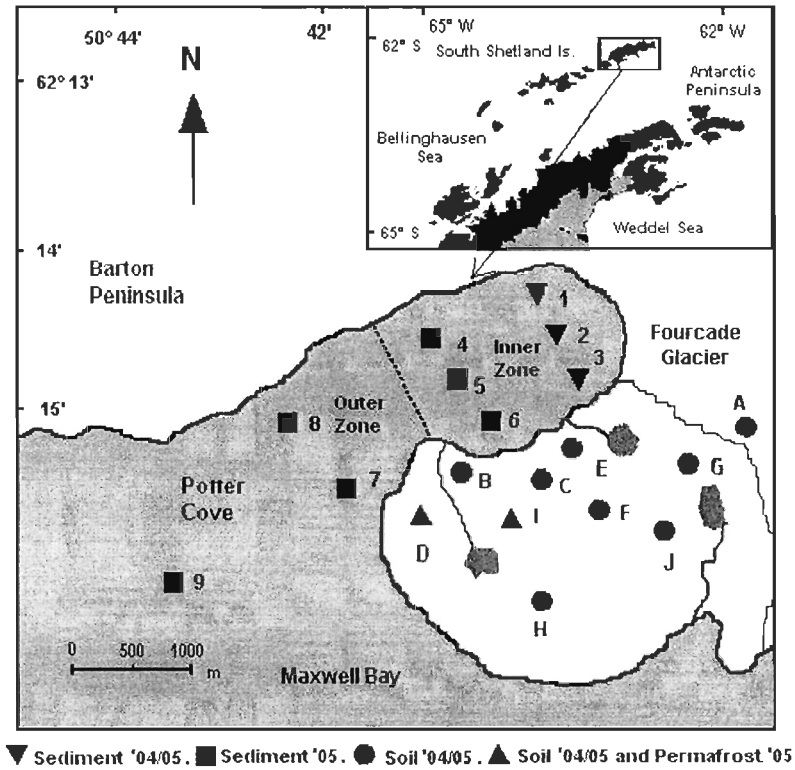


Figure 2.2. Location of 25 de Mayo Island (King George Island) at the Northern part of the Antarctic Peninsula and sampling sites at the surroundings of Jubany station for years 2004 and 2005.

Soil samples were taken manually using a stainless steel corer (8-cm diameter). Marine sediment samples were obtained with a stainless steel grab. All samples were stored in acid-cleaned amber-glass flasks until freeze-drying process and sieving (1 mm mesh) at Jubany station. Samples were placed in glass vials (20 ml) and stored at –20 °C. Further extraction and quantification techniques were conducted at ISMER Laboratories (Canada).

2.3.3. Extraction and analysis of PAHs

Twenty five different PAHs were analysed (naphtalene, 2-methylnaphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, 2,3,5-trimethylnaphthalene, fluorene, phenanthrene, anthracene, 2-methylanthracene, fluoranthene, pyrene, 9,10-dimethylanthracene, benzo(c)phenanthrene, benzo(a)anthracene, chrysene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene 7,12-dimethylbenzo(a)anthracene, benzo(a)pyrene, 3-methylchloranthrene, indeno(1,2,3-cd)pyrene, dibenzo(a,h)anthracene, benzo(g,h,i)perylene, dibenzo(a,l)pyrene, dibenzo(a,h)pyrene).

Soil, permafrost and marine surface dry sediment samples (1.0 g) were placed into 50-ml Teflon tubes filled with 10 ml of HPLC grade dichloromethane (DCM) and sonicated using an ultrasonic bath (Branson 5210) for 30 min. Samples were then shacked overnight (Burrell 75 Wrist action shaker) and finally sonicated again for an additional 30 min. Solvent was separated from the soil particles by centrifugation and the supernatants were transferred to graduated glass conic tubes for evaporation. Tubes were placed into an ice bath and evaporation was carried out under a nitrogen stream to a final volume of 0.5

ml. Hexane (2 ml) was added and the solvent mix evaporated to a final volume of 1.0 ml. Finally, extracts were cleaned up using Solid Phase Extraction column Supelclean Envi-18 (Supelco). Elution was made with 5 ml of hexane:DCM (9:1) and the volume was adjusted to 8 ml. A new evaporation step was performed under nitrogen stream to a final volume of about 100 μl. A volume of 40 μl of a solution containing deuterated naphthalene, anthracene and perylene (0.5 $\mu g.g^{-1}$) as internal standard was added and the mix diluted to 200 μl with hexane:DCM (9:1). PAHs quantification was made using gas chromatography-mass spectrometry (Thermo Finigan GC-MS Trace DSQ AS 2000) using a DB-5MS 0.32 mm x 0.25 μm x 30 m column (J&W Scientific), with helium as carrier gas. The column oven was programmed from 60 °C to 310 °C at a rate of 15 $^{o}C\ min^{-1}$ with a final holding time of 13 min. The mass spectrometer was operated in single ion monitoring (SIM) mode in the mass range of 100 to 450 atomic mass units. When data about total PAHs concentration are given we refer to the sum of PAHs which concentration was found below the limit of quantification (LOQ, defined as the quantity corresponding to a peak exceeding by ten times the background noise). This limit as well as the limit of detection (LOD, defined as the quantity corresponding to a peak exceeding by three times the background noise) of the analysed compounds is shown in Table 2.2.

In order to assess accuracy of the method, certified reference material (CRM) for PAHs (Marine Sediment SRM 1941b) supplied by National Institute of Standards and Technology (NIST), Gaithersburg, MD, USA, was subjected to the analytical procedure described above. Replicates (n = 3) showed satisfactory results for the analysed PAHs and confirmed the adequacy of the extraction protocol. All the analysed compounds showed

recovery values above 90% with the exception of dibenzo(ah)anthracene. Highest mean recoveries (%) were obtained for benzo(a)anthracene (100.9 ± 12) , Chrysene (99.9 ± 11) and Indeno(1,2,3-cd)pyrene (99.8 ± 6) whereas for dibenzo(ah)anthracene mean recovery (%) was 77.4 ± 7. Precision, expressed as relative standard deviation (RSD) ranged between 4.9 % (fluoranthene) and 13.5 (benzo(a)anthracene). Commercially available standard solution (Quebec Ministry of Environmental PAH Mix, Supelco 502065) containing a mix of 23 PAHs was used in routine analysis. Working solutions were prepared daily by serial dilutions of the stock solution. Results were processed with Xcalibur® software provided with the equipment.

Table 2.2. Limit of detection (LOD) and limit of quantification (LOQ) for the 25 PAHs analyzed.

Compounds	LOD ($ng\ g^{-1}$)	LOQ ($ng\ g^{-1}$)
Naphthalene	0.16	0.53
2-Methylnaphtalene	0.15	0.51
Acenaphthylene	0.21	0.70
Acenaphthene	0.25	0.83
2,3,5-Trimethylnaphthalene	0.22	0.72
Fluorene	0.22	0.73
Phenanthrene	0.18	0.60
Anthracene	0.20	0.66
2-Methylanthracene	0.19	0.63
Fluoranthene	0.25	0.84
Pyrene	0.27	0.90
9,10-Dimethylanthracene	0.28	0.93
Benzo(c)phenanthrene	0.25	0.82
Benzo(a)anthracene	0.22	0.72
Chrysene	0.25	0.83
Benzo(b)fluoranthene	0.23	0.76
Benzo(k)fluoranthene	0.29	0.97
7,12-Dimethylbenzo(a)anthracene	0.30	1.00
Benzo(a)pyrene	0.27	0.91
3-Methylchloranthene	0.30	1.01
Benzo(ghi)perylene	0.30	1.00
Dibenzo(a,h)anthracene	0.32	1.10
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.35	1.17
Dibenzo(a,l)pyrene	0.26	0.87
Dibenzo(a,h)pyrene	0.32	1.10

2.3.4. Statistical Analyses

Comparisons of PAHs concentrations between pair of data were made using T-student test. When more than two data sets were compared one-way ANOVA and Tukey's multiple comparison tests were used.

2.4. RESULTS

2.4.1. Soil chemistry

Total PAHs concentration in soil samples obtained during the first sampling (January 2004) were generally low although higher than those shown at site H (Table 2.3) located in a pristine area far from direct influences (fumes or spills) from the station. Total PAHs concentrations in surface soil of all sampling sites were significantly lower ($p < 0.001$) than values at 75-cm depth. Surface values (19-42 ng g^{-1} dw) were approximately one order of magnitude lower than those measured at 75 cm depth (162 and 1052 ng.g^{-1} dw) (Table 2.3). The second striking feature was the difference between PAHs pattern in surface soil when compared with 75-cm depth samples. At surface, even though phenanthrene was predominant, ranging between 8 and 27% of the total PAHs concentrations, several other PAHs were present at appreciable levels: naphtalene (1-16%), fluoranthene (4-16%), acenaphtylene (<1-9%) and benzo(a)pyrene (4-11%). On the contrary, a great prevalence of phenanthrene was found (66-85% of the total PAHs) at a depth of 75 cm (Fig. 2.3). The enrichment coefficients, calculated as the ratio between concentrations of each PAH found at 75-cm depth and surface (Table 2.4), clearly illustrate the enhancement of the 3-rings

PAHs fluorene, phenanthrene and anthracene at 75 cm depth in comparison with those observed at surface. PAHs with lower molecular weights (as naphthalene and 2-methylnaphthalene) also showed an important enrichment at 75 cm depth in 2004 sampling campaign.

Concentrations of total PAHs found in soils during the second sampling are shown in Table 2.5. In the surface layer, levels of PAHs were similar to those observed one year earlier, with the exception of sampling site C located very close to the main buildings of the station where concentration of PAHs (552 $ng.g^{-1}$) was notoriously higher than one year before. However, this increase is associated with a diesel spillage which occurred a few months earlier in the fuel storage tanks located close to the sampling site C. Total PAHs concentrations increased progressively with depth into the active layer at most sites (except G and H southward to the station) showing the highest values at 200-205 cm depth layer, corresponding to the layer just above permafrost. However, values of total PAHs found at 75 cm depth during the second sampling were all significantly lower ($p < 0.01$) than those registered during the first sampling year (Table 2.3).

In sites D and I where the permafrost layer was analysed, a progressive decrease in total PAHs was observed from the active layer/permafrost interface to the 60-65 cm-depth level into the permafrost. Figure 2.4 shows the concentration of total PAHs in the active layer and permafrost for both sites. Again, phenanthrene was found to be predominant in both sites at the table and deeper layers inside permafrost.

Table 2.3. Total PAH concentrations (ng g^{-1}dw.) found in soil samples collected during the austral summer 2004 in Jubany station. Site H represents a reference site not directly affected by the Jubany station. Values are expressed as mean ± standard deviation of triplicate analysis. The asterisks indicate the reference sites.

	Sampling site									
Depth(cm)	**A**	**B**	**C**	**D**	**E**	**F**	**G**	**H**	**I**	**J**
0-5	12±1	21±2	23±3	19±2	42±3	32±3	19±3	13±2	35±3	24±2
25-30	-	15±1	32±3	13±2	11±1	104±14	20±3	14±2	20±3	10±1
70-75	-	1016±111	264±19	1182±113	857±73	1052±111	681±43	187±16	191±23	162±15

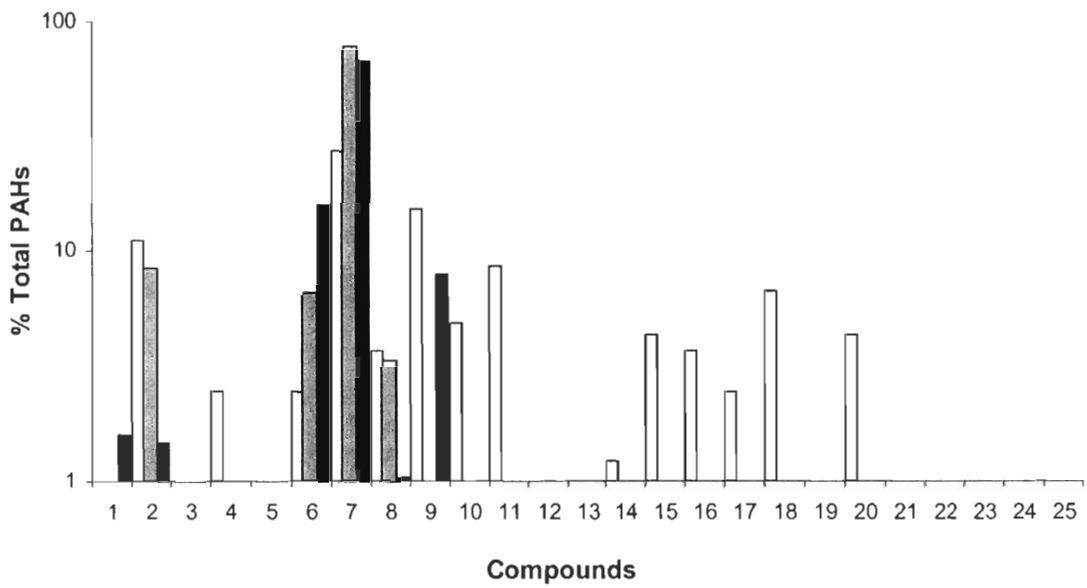


Figure 2.3. Representative patterns of total PAHs obtained in January 2004 near Jubany station. White bars: surface soil at sampling site D. Grey bars: 75 cm-depth soil at sampling site D. Black bars: surface sediment at sampling site 1. Compounds: 1. Naphtalene, 2. 2-Methylnaphthalene, 3. Acenaphthylene, 4. Acenaphthene, 5. 2,3,5-Trimethylnaphthalene, 6. Fluorene, 7. Phenanthrene, 8. Anthracene, 9. 2-Methylanthracene, 10. Fluoranthene, 11. Pyrene, 12. 9,10-Dimethylanthracene, 13. Benzo(c)phenanthrene, 14. Benzo(a)anthracene, 15. Chrysene, 16. Benzo(b)fluoranthene, 17. Benzo(k)fluoranthene, 18. 7,12- Dimethylbenzo(a)anthracene, 19. Benzo(a)pyrene, 20. 3-Methylchloranthrene, 21. Indeno(1,2,3-cd)pyrene, 22. Dibenzo(a,h)anthracene, 23. Benzo(g,h,i)perylene, 24. Dibenzo(a,l)pyrene, 25. Dibenzo(a,h)pyrene

Table 2.4. Enrichment coefficient (expressed as the ratio between concentrations at 75 cm depth and surface) for PAHs during years 2004 and 2005. Values from sampling site F are shown as an example of a general pattern.

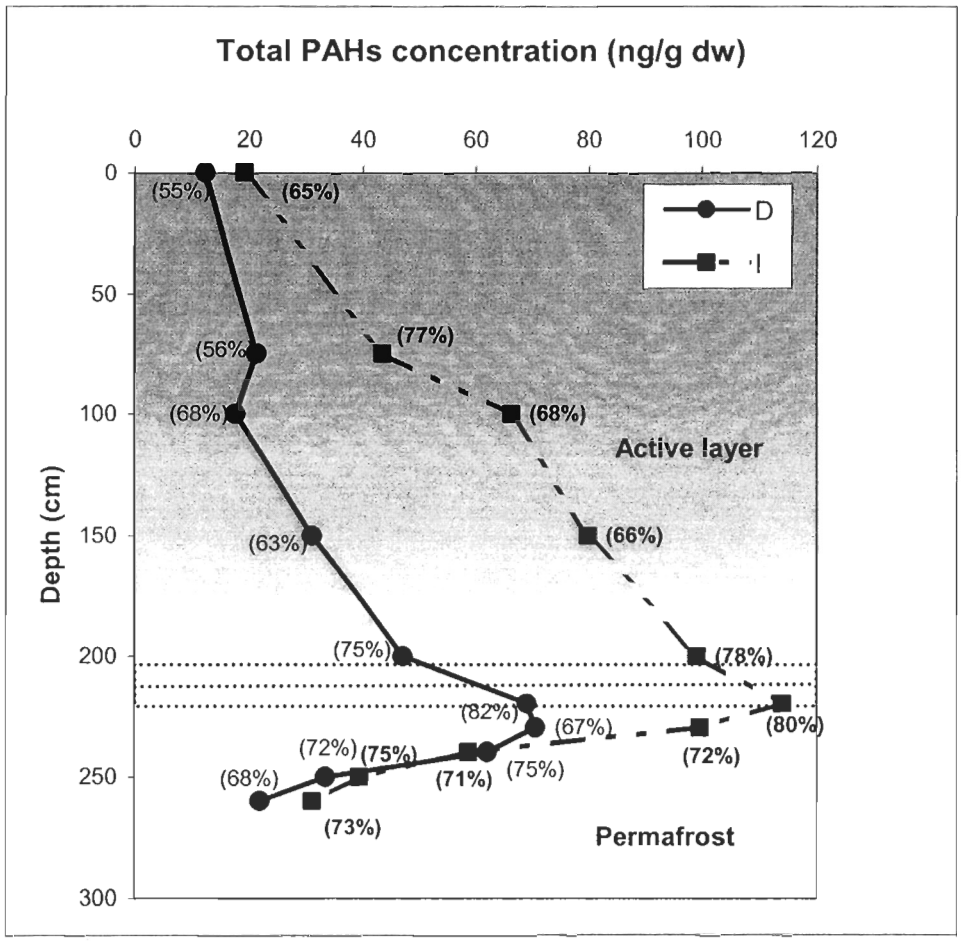
Compounds	Enrichment coefficient	
	2004	2005
Naphthalene	10.3	0.8
2-methylnaphthalene	67.0	0.6
Acenaphthylene	2.0	0.6
Acenaphthene	3.9	0.9
2,3,5-trimethylnaphthalene	1.5	0.8
Fluorene	111.7	1.9
Phenanthrene	260.9	2.4
Anthracene	223.7	2.3
2-methylanthracene	1.1	5.2
Fluoranthene	1.2	0.9
Pyrene	1.3	0.9
9,10-dimethylanthracene	0.9	1.9
Benzo(c)phenanthrene	1.0	1.3
Benzo(a)anthracene	0.5	1.2
Chrysene	0.4	0.9
Benzofluoranthene	0.3	0.8
7,12-dimethylbenzo(a)anthracene	0.6	1.0
Benzo(a)pyrene	0.8	1.3
3-methylcholanthrene	0.9	1.3
Benzo(g,h,i)perylene	nd	nd
Dibenz(a,h)anthracene	2.0	nd
Indene(1,2,3-cd)pyrene	1.0	0.9
Dibenzo(a,l)pyrene	nd	nd
Dibenzo(a,i)pyrene	nd	nd
Dibenzo(a,h)pyrene	nd	nd

nd: not detected compound

Table 2.5. Total PAH concentrations (ng g^{-1}dw) found in soil samples collected during the austral summer 2005 in Jubany station. Values are expressed as mean ± standard deviation of triplicates. Site A represents a control value from soil covered by 40 cm of glacial ice and never before exposed. The asterisks indicate the reference sites.

Depth (cm)	Sampling site									
	A*	B	C	D	E	F	G	H	I	J*
0-5	16 ± 1	19 ± 2	552 ± 36	12 ± 1	22 ± 3	19 ± 3	14 ± 2	16 ± 3	22 ± 3	14±2
70-75	-	43 ± 3	153 ± 22	21 ± 1	31 ± 6	32 ± 3	12 ± 1	17 ± 3	31 ± 3	21±3
100-105	-	66 ± 4	22 ± 5	18 ± 3	48 ± 6	44 ± 3	26 ± 3	18 ± 3	32 ± 3	28±3
150-155	-	80 ± 6	85 ± 6	31 ± 3	126 ± 7	64 ± 4	30 ± 4	19 ± 2	60 ± 5	42±4
200-205	-	99 ± 9	76 ± 6	47 ± 4	156 ± 9	90 ± 5	34 ± 2	24 ± 2	73 ± 7	49±4
210-215	-	-	-	69 ± 4	-	-	-	-	114 ± 10	-
220-225	-	-	-	71 ± 7	-	-	-	-	100 ± 8	-
230-235	-	-	-	62 ± 4	-	-	-	-	59 ± 4	-
240-245	-	-	-	33 ± 3	-	-	-	-	39 ± 3	-
250-255	-	-	-	22 ± 2	-	-	-	-	31 ± 3	

Figure 2.4. Total PAHs concentrations in the active layer and permafrost from sampling sites D and I obtained during February 2005. Values between brackets correspond to phenanthrene proportion (%) found at the corresponding depth.



2.4.2. Sediment chemistry

A preliminary sampling of surface sediment in Potter Cove in January 2004 indicated the presence of PAHs with values ranging from 28 to 312 ng g^{-1} (Table 2.6). These sediment samples showed a distribution pattern of compounds similar to those observed in the active layer of soil at 75-cm depth with a clear predominance of phenanthrene (Fig. 2.3).

Results obtained for sediments sampled in January 2005 showed values ranged between 36 and 1908 ng.g^{-1} (Table 6) with an apparent sharp increase in sampling sites 1 and 2 in the inner basin of the Cove where surface sediment shows the highest proportion of silt and clay and the highest organic carbon content. A relatively high total PAHs was also found at sites 4 and 6 located near the north and south coasts of the inner cove, respectively. Samples taken in the outer basin of the Cove (sites 7, 8 and 9) showed the lowest values, with an average of 72 ng.g^{-1}dw. Based in values from sites where samples were taken in 2004 and 2005, a one order of magnitude increment in total PAHs concentration seems to have occurred during the period comprised between the two sampling activities.

Table 2.6. Total PAH concentrations (ng g^{-1}dw) in sediment from the three sites sampled during January 2004 and the nine sites sampled during February 2005.

year	Sampling site								
	Inner zone						Outer zone		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
2004	312±24	276±25	28±3	ns	ns	ns	ns	ns	ns
2005	1762±139	1908±114	36±3	251±17	63±4	112±12	42±4	85±7	90±8

ns: not sampled.

2.5. DISCUSSION

2.5.1. Contamination level of Antarctic stations

Total PAHs concentrations found in soil samples taken in the surroundings of the Jubany station showed that top soils nearby station facilities are not significantly contaminated by aromatic hydrocarbons although PAHs concentrations tended to be higher than those observed in pristine sites. Values reported for Antarctic areas near active sources of PAHs or with a long history of PAHs generation showed total PAHs values much higher than those measured in this work as can be exemplified by the reports of Mazzera et al. (1999) for the McMurdo Station and Aislabie et al. (1999) for the Scott Base. However, surface samples did not represent an adequate index of the PAHs contamination status for Jubany station because samples from subsurface layers showed a significant increase in PAHs level, reaching maximum values as high as 1182 ng/g dw in 2004 sampling. Although only the first 30 cm of the soil layer were analysed by Aislabie et al. (1999), they also reported an increase of total PAHs concentration with depth. These observations might illustrate a wide spread situation for the active layer of Antarctic soils submitted to hydrocarbons inputs. Further determinations of PAHs at different depths throughout the active layer near other Antarctic stations are needed to test this assumption.

Surface sediments from Potter Cove seem to be affected by Jubany station, but PAH ranges detected in this small bay (28 – 1908 $ng.g^{-1}dw$) are comparable to those reported by other authors (Cripps, 1992, Kennicutt, 1992a; Bicego et al., 1998; Martins, 2004), except for the high levels found by Kennicut (1992b) in sediments close to Palmer Station. Table

2.7 summarises and compares PAHs levels found in this work with those reported by several authors for a number of other Antarctic stations, and shows the intermediate position of Jubany Station.

Table 2.7. Total PAH concentrations (ng g^{-1}dw) reported for Antarctic soil and marine sediment samples.

Sampling area	Surface soil (ng g^{-1}dw)	Surface marine sediment (ng g^{-1}dw)	Reference
Signy Island	71000	14 - 280	Cripps, 1992
Arthur Harbor	nr	21 – 1572 [a]	Kennicutt, 1992a
Palmer Station	841 -85659	201 - 14491	Kennicutt, 1992b
Old Palmer Station	9273 - 345765	nr	Kennicutt, 1992b
Admiralty Bay	nr	1 - 32	Bicego et al. 1998
McMurdo Station	5.3 - 88452	nr	Mazzera, 1999
Scott Base	<30 - 8105	nr	Aislabie, 1999
Admiralty Bay	nr	9 - 271	Martins, 2004
Potter Cove	10 - 1182	28 - 1908	This work

[a] : intertidal sediment. [nr:] not reported.

Our results suggest that the relatively low levels of PAHs associated to Jubany soils could be the results not only of a low rate of production from sources in the station (power plant, diesel vehicles, etc.) but also a possible high migration rate of PAHs toward sediment

of the cove. It is hypothesized that PAHs first deposited on surface soils are rapidly associated to fine soil particles and hence transported to cove waters in runoff from snow and ice melt as well as by rain waters. A similar process was previously proposed by Mazzera et al. (1999) as a possible cause of the high levels of PAHs found previously by Kennicutt et al. (1995) in surface sediments of McMurdo Sound.

2.5.2. Selective downward migration of PAHs

One remarkable feature of our results is a concentration gradient of PAHs observed in Jubany soils with concentrations increasing from surface to depth into the active unfrozen layer. Analysis shows the dominance of 2 and 3-ring PAHs in sub-surface samples compared to surface layer where a large range of PAHs is present including 5-6 ring compounds. A selective downward migration might be attributed to a number of factors such as particles sieving and water solubility. Due to their high hydrophobicity (IARC, 1983), PAHs have a strong tendency to adsorb to soil particles and mainly to the smallest ones such as clay and silt because of their larger surface of adsorption and their higher content in organic mater (Kan et al., 1994). In high latitude areas, where soil is under a continuous process of freezing and thawing, the finest soil particles are selectively transported to deeper layers, the upper layers being enriched in bigger size particles (Anderson et al., 1978). This process, which would favour downward migration of PAHs showing the highest affinity for the finest soil particles, could be one of the processes responsible of the enrichment of some PAHs in the lower part of the active layer, but the

heavier and more hydrophobic PAHs should have migrated too and it is obviously not the case as shown by the enrichment coefficient (Table 2.4).

The reason why only 2 and 3-rings PAHs accumulated in the deeper active layer could be related to a balance between their physicochemical properties and some particular hydrogeological conditions. PAHs showing higher degree of accumulation in depth were those having their molecular weight close to phenanthrene and possessing both higher water-solubility and lower log Kow (octanol-water partitioning coefficient) values than PAHs having 4 or more rings. A water solubility of about 1-2 mg l^{-1}, a relatively low vapour pressure ($\sim 10^{-2}$ Pa) and a log K_{OW} around 4.2 - 4.5 seem to be the best combination of physical properties to favour a downward migration in constantly freezing and thawing soils. PAHs with 2 rings, such as naphthalene and acenaphthylene, have a much lower tendency to adsorb to soil particles (log $K_{OW} \leq 4$) and are 15 to 30 times more water soluble than phenanthrene which means they could be more easily washed out from subsurface to the marine basin of Potter Cove. In addition, these PAHs are more subject to the bacterial attack compared to PAHs with 4 or more rings and particularly in Antarctic regions where low air temperature is a determining rate factor in soil bioremediation (Sutherland et al., 1995; Pelletier et al., 2004; Shi et al., 2001; Coulon et al., 2005). Even thought anaerobic mechanisms of PAHs biodegradation have been described (Eriksson et al., 2003; Steinbach et al., 2004) only the aerobic processes, which occur in the upper layer of the soil where oxygen concentration is not a limiting factor, lead to a significant rate of removal of

hydrocarbons (Morgan and Watkinson, 1992). For these reasons, a significant biodegradation of PAHs in the active layer is not expected in Jubany soils.

Although 4-6 ring PAHs are present in the active zone well below the surface, their downward migration seems not favoured indicating the probable low contribution of mechanical migration of fine particles to the overall process of PAH contamination of the active zone. Heavier PAHs are generated by diesel vehicles, power plant and open-field burning of organic wastes and are mainly associated to soot and black carbon (Cornelissen et al. 2005). These organic particles have a low density, are insoluble in water and could be easily washed out the surface soil by rain and spring flood. Similar conclusions were obtained by other authors for different Antarctic stations (Aislabie et al. 1999; Mazzera et al. 1999; Martins et al. 2004).

Finally, it should be mentioned that the exception to the rule was found in site C in 2005 where PAHs decreased from surface to depth comes in support to our interpretation. An accidental diesel spill was reported by the winter crew in August 2004 at sampling site C located very close to the station. The downward migration of PAHs was already in progress when the site was sampled in January 2005 as a high value of total PAHs is observed at 70-75 cm depth (see Table 2.5) but did not reach yet the 100-105 cm level.

2.5.3. Inter-annual changes in PAH concentrations

Another relevant observation was the differences in the level of total PAHs concentrations observed when comparing both sampling years. This fact suggests that the

bulk of PAHs found in soil stations in January 2004 was almost eliminated during the 12-month period between the two campaigns. This represents an unexpected phenomenon because a number of authors have reported low leachable PAHs fractions from soil materials. Bauw et al. (1991) refers to the three mechanisms involved in PAHs transport in the soils: solution, adsorption and transportable sub-micron particles and complexation with big organic molecules (humus). They found lixiviation less than 0.1% of pyrene, chrysene, benzo(k)fluorene and benzo(a)pyrene. In these sense, Petruzzelli et al. (2002) found that the whole organic matter pool reduced the translocation of PAHs downward the soil profile and highlighted the important role played by the organic matter in controlling PAH leaching. Enell et al. (2004) also reported only 0.3% of the initial PAHs removed from soil using a column method for determination of leaching of 7 PAHs with 3 to 6 aromatic rings. However, the low organic matter content of Jubany soils and the above mentioned particular dynamics of the fine soil particles could be determining a higher PAHs downward transport in the studied area. In addition, these factors could have associated to a change in the hydrological regime of the soil and an exhaustive drainage of the water table located above the permafrost layer. The soil in Jubany vicinity appears highly permeable as the top layer is mainly sandy and the lower layer is dominated by silt (Table 2.1). This process would have occurred during the summer period when above zero air temperatures induce the thaw of glaciers and snow and when heavy rain occurs. A comparison of meteorological data obtained for 2003 (one year before the first sampling) and those registered with the period January 2004 - February 2005 suggests that this washout phenomenon could have been particularly intense during the studied period. Precipitations

registered in 2003 were significantly lower than the average of the last ten years whereas during the January 2004 - February 2005 interval, precipitations largely exceeded this average value (Fig. 2.1).

Although draining effect caused by the water runoff might be only one of the factors influencing a decrease in PAH concentrations during the studied period, further investigations will be necessary to confirm the existence of a cyclic inter-annual oscillation in soil-PAH concentrations and the relationship between precipitation regime and the half-life of these compounds in soils.

2.5.4. PAHs in surface sediments

In support the above hypothesis of an episodic washout of soils toward the nearby marine ecosystem is the sharp increase in total PAHs in surface sediments in some of the sites sampled in 2004 and 2005 in Potter Cove near the station (sites 1 and 2). This increase coincides with the suspected drainage of a large fraction of the soil-associated PAHs from the active layer of Jubany soil to the Potter Cove basin. As previously mentioned, Potter Cove is divided in outer and inner basins by a transversal sill, and the inner basin is particularly enriched in silt and clay, reaching in some areas values as higher as 13% and 80%, respectively (Veit-Köhler, 1998). The bulk of draining waters of the Potter Peninsula flows into the inner basin (Varela, 1998) where surface sediment can be seem as a trap strongly retaining hydrophobic contaminants, preventing a fast transport of them to the outer basin of the cove by spring flood currents. As the affinity of PAHs for clayed sediments is well established (Chiou, 1998), the inner basin of Potter Cove could retain a

large fraction of the PAHs transported by the freshwater drainage of the peninsula. A similar mechanism was observed in the accumulation of PAHs in McMurdo sediments (Mazzera et al. 1999).

PAH concentrations observed in all sampling sites located in the outer cove (sites7-9) were significantly lower (ANOVA, $p<0.001$) than sites 1 and 2. However site 3, also located in the inner cove, showed significantly lower values compared to sites 1 and 2 ($p< 0.001$). This fact was observed for both 2004 and 2005 studies with a high statistical significance ($p<0.001$). Lower PAHs concentrations in site 3 seem to be related to particular topography and hydrology characteristics of the cove (Roese and Drabble 1998). Water circulation in Potter Cove is highly influenced by winds intensity and direction and, in spite of their complexity; dominant winds determine a clear cyclonic current in surface. This surface current influences the mixing of freshwater entering to the west near south coast of the cove in spring and summer and carrying an important volume of fine particles. Due to the presence of the transversal sill, circulating freshwater masses are forced to form a clockwise vortex with a small proportion of loaded surface layer over passing the sill and flowing outside the cove. The deepest zone along the northeast coast acts as a sediment trap. Mercury et al. (1998) found a higher proportion of silt and clay in sediments from the northeast area of the inner Potter cove compared with sediments from the south coast. A combination of bottom topography, predominant winds and water circulation explain lower PAHs content in site 3 than the two other sites. Although is known that the outboard motor frequently spill a significant fraction of fuel, the proportion of low molecular weight PAHs derivatives which characterize this kind of pollution source was low in sediment samples

from this area. It could means that either pollution from outboard motors is not relevant or that the lighter compounds from this source of pollution are quickly volatilized, degraded or transformed.

2.5.5. Permafrost as a semi-permeable barrier

The third and most relevant finding of this work was the pattern of total PAHs found within the permafrost. The highest values observed just below the interface between the active layer and the permafrost and the progressive decrease detected in samples taken into the permafrost show that the permafrost acts as a low permeability barrier at least for migration of PAHs in the area of Jubany station. Some other authors have reported that under certain conditions some contaminants can penetrate the permafrost layer. Biggar et al. (1998) analyzed vertical migration of total petroleum hydrocarbons (TPH) at two different sites in the Canadian Arctic and concluded that migration of these compounds into the permafrost is site specific, as it occurred at some sites and not at others. These authors mentioned the gravity drainage of the contaminants through interconnected air voids in the frozen material and in a minor extent the diffusion of contaminants in unfrozen water present in permafrost as the possible mechanisms of hydrocarbon migration into the permafrost. In an other study carried out in the Alaskan Arctic McCarthy et al. (2004) found that although permafrost was an effective barrier to water flow, it was not a barrier to the flow of petroleum hydrocarbons. Authors proposed that hydrocarbons are present as very thin continuous layer, or as small discrete reservoirs isolated from one another by relatively impermeable permafrost. Mechanisms proposed in the above mentioned papers

are based on studies of the fate of fuel-derived hydrocarbons and seem to be not very relevant in Potter Cove, where permafrost represented an effective barrier to very low water-soluble and low-temperature combustion derived PAHs. As far as we know no other work conducted within Antarctic soils has reported a similar behaviour of PAHs distribution into permafrost.

Results obtained in this work are relevant from the point of view of the global warming effects as a long-term and gradual warming in the studied area is expected to increase rain and snow precipitations and thawing period with the consequent increase of drainage water through highly porous soils. In addition, warming should affect permafrost layer causing its migration to a deeper level, reducing its thickness, and eventually its vanishing. Combination of all these factors will gradually mobilize PAHs retained in the active layer and the upper layer of permafrost with unpredictable damage to Potter Cove inner basin.

In conclusion, this work showed that Jubany station and Potter Cove have yet low PAH contamination in soil and sediment. Pattern of PAHs was indicative of local sources of pollution from diesel accidental spillage and low temperature combustion of organic materials. A large inter-annual change in PAH concentrations in soils is attributed to a rapid drainage of porous soils by rain waters and melting snow and ice during summer, and was correlated to an increase of PAHs in surface sediment of nearby Potter Cove. The active layer/permafrost transition zone showed the highest level of PAHs and permafrost revealed to be a low permeability barrier to downward migration of these compounds. This

behaviour highlights the risk for coastal marine environments near Antarctic stations exhibiting PAH contamination in their soils. As global warming clearly affects the Antarctic Peninsula at the present days, melting of permafrost and enhance in leaching would result in an increased flow of PAHs with unpredictable ecological consequences.

2.6. ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Jubany station crew for the logistical support during field samplings. This work was carried out under an agreement between the Instituto Antártico Argentino and the Facultad de Farmacia y Bioquímica of the Universidad de Buenos Aires. Field and laboratory works were supported by the Universidad de Buenos Aires (UBACyT U007), the Agencia Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Picto 11555), the Canadian Research Chair in Ecotoxicilogy of High Latitude Ecosystems and the Québec-Ocean Strategic Network (FQRNT). Many thanks go to personal of the Institut des Sciences de la Mer à Rimouski (ISMER/UQAR) for technical and professional assistance in chemical analysis.

CHAPITRE 3

DISTRIBUTION OF PAHs IN THE WATER COLUMN, SEDIMENTS AND BIOTA OF POTTER COVE, SOUTH SHETLAND ISLANDS, ANTARCTICA.

Antonio Curtosi, Émilien Pelletier, Cristian L. Vodopivez, Walter P. Mac Cormack

3.1. ABSTRACT

In order to establish the environmental status of areas close to Antarctic stations it is necessary to document levels of contaminants present in these sites. Several petrogenic and pyrogenic sources have been reported for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Antarctica. In this work, levels of 25 PAHs were measured in suspended particulate matter (SPM), surface sediment and marine organisms (fish *Notothenia coriiceps*, bivalve *Laternula elliptica* and gastropod *Nacella concinna*) from Potter Cove. Total PAH levels from SPM were low and similar in all sites studied (30–82 $ng.g^{-1}$ dw), phenanthrene being the dominant compound (68–84%). The exception was an area close to the wharf where significantly higher values of light PAHs such as naphthalene, acenaphthylene, 2,3,5-trimethylnaphthalene and fluorene were detected, indicating the influence of recent fuel spills. PAH concentrations in surface sediments were generally low (37–252 $ng.g^{-1}$ dw) except for two sites (1762 and 1908 $ng.g^{-1}$ dw), which suggested an accumulation process associated with the water circulation pattern. Liver tissue of *N coriiceps* presented significantly higher PAH levels (257 $ng.g^{-1}$ dw) compared with gonads. The pattern of individual compounds from substrates and organisms suggests a petrogenic and low-temperature combustion origin.

3.2. INTRODUCTION

The presence of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the marine environment is closely related to anthropogenic sources (Soclo *et al.* 2000). Although at present the Antarctic continent can be considered as one of the least polluted areas in the world, the operation of numerous scientific stations has proved to be responsible for the presence of measurable amounts of PAHs (Aislabie *et al.* 2000, Ferguson *et al.* 2003). Fisheries and the growing tourist industry have also significantly contributed to the pollution by hydrocarbons. In this respect, the 2007 events involving navigation accidents of tourist ships MS *Nordkapp* (grounded near Deception Island) and MS *Explorer* (lost at sea in the Bransfield Strait near King George Island) are clear examples of the risks associated with these activities.

Potter Cove in King George Island, South Shetland Islands, is where the Jubany scientific station has been in operation for more than fifty years. During this period, fossil fuels, mainly diesel, were the main energy source for both electricity generation and vehicles. During spring and summer, there is considerable local traffic of small boats (Zodiac-type boats) using an oil and naphtha blend. In addition, Potter Cove is visited by a significant traffic of large ships involved in station logistics and science, tourist activities or simply vessels searching for shelter during storms. Potter Cove is thus exposed to both chronic and acute events of hydrocarbon spillages and contamination (Vodopivez *et al.* 2008). For decades, Jubany Station also undertook open garbage incineration which was a common practice then in most Antarctic stations. Although this procedure was banned in

1998, PAHs produced by burning could have accumulated in the surrounding soils and near-shore sediments. Thus, the PAHs at Jubany Station could have petrogenic and/or pyrogenic origins.

It is known that PAHs have a high affinity for the finest soil particles (Kan *et al.* 1994) as well as for organic matter-rich suspended particles in the water column (Countway *et al.* 2003). A previous study of the PAH distribution in surface soils and permafrost layer near Jubany Station showed relatively low levels of PAHs in a number of samples obtained close to facilities (Curtosi *et al.* 2007). However, PAH concentrations increased with depth and the highest values were associated with the permafrost table. This increase in concentration has been attributed to the impermeability of the permafrost barrier and to the high content of small particles of this subsurface zone of the Antarctic soil. It was also observed that thawing events and some intense periods of rain drained rapidly through this porous soil with low organic content and could, as a consequence, cause the PAHs to be carried out into the marine environment of Potter Cove. Based on the previous evidence showing the presence of both petrogenic and pyrogenic sources of PAHs in Jubany Station, the aim of this work was to establish the levels of PAHs in the marine environment of Potter Cove looking at the suspended particulate matter (SPM), surface sediment and three marine organisms with different feeding strategies. Such an approach could contribute to the identification of potential biomonitors and provide invaluable environmental information to underpin major Antarctic management decisions.

3.3. MATERIAL AND METHODS

3.3.1 Characterization of the sampling site

Jubany Station (62814'S, 58840'W) is one of the main Argentinean Antarctic stations and is located on Potter Peninsula, King George Island, South Shetlands Islands. Potter Cove is a small fjord divided into outer and inner basins separated by a 30m depth transversal sill. Sediments are composed mainly of fine particles (silt and clay fractions, <63 μm size) which are more abundant in the inner basin (62–93%) than in the outer one (range 38–70%) (Veit-Köhler 1998). Organic matter content for the outer part of the cove (4.48%) was smaller than that reported for the inner part, where maximum values of 5.06% and 5.50% were recorded for the south and north coasts, respectively (Mercuri *et al.* 1998). Organic carbon and nitrogen contents in sediments from both parts of the cove are comparable to those observed in open coastal conditions with C/N ratios ranging between 5.5 and 7.1 (Veit-Köhler 1998). Potter Cove and Peninsula represent an Antarctic area exhibiting an exceptional biodiversity. This fact led to the designation of the external coastal strip as an Antarctic Specially Protected Area (ASPA 132). The organisms to be studied were selected for their different feeding strategies and their relevance in this coastal marine environment. The abundance of phytoplankton in Potter Cove in summer allows the growth of a significant zooplanktonic community which is predated by several fish species among which *Notothenia coriiceps* (Richardson) is the most predominant (Barrera-Oro *et al.* 2000). The cove is also characterized by an abundant benthic fauna dominated by the suspension feeder bivalve *Laternula elliptica* (King & Broderip) (Mercuri *et al.* 1998) and

the grazer gastropod *Nacella concinna* (Strebel) (Cade´e 1999). For this reason *N. coriiceps* was selected as representative of the pelagic fauna whereas *L. elliptica* and *N. concinna* were considered as the main components of the benthic community with two different feeding strategies.

3.3.2 Sampling methods

Sampling was performed during the Antarctic summer 2004/05. Figure 1 shows sampling areas for suspended particulate matter (SPM) and sediments as well as the sites for the biological specimens. SPM was obtained from seawater samples taken with Niskin bottles at two different depths: surface, and *c.* 2m from the bottom. At each sampling point triplicate, 35 l water samples were obtained and filtered through 14 mm diameter GF/F glass fibre filters (0.7 μm) which were freeze-dried (Finn-Aqua, Lyovac GT2) and stored at –20°C until analysis.

Surface sediment samples from nine different sites at Potter Cove were collected with a stainless steel grab. All samples were taken at depths ranging between 20 and 30 m except for sampling site 9 (considered the control site) where the depth was 45 m. All samples were stored in acid-cleaned amber glass flasks until freeze-drying and sieving (1mm mesh) at Jubany Station. Dry samples were placed in glass vials (20 ml) and stored at -20°C. Freezedrying had been previously used in analytical studies of PAH adsorption and sequestration and significant biases in the results were not detected (Brion & Pelletier 2005). Additional tests on PAHs concentration in tissue samples from different marine

organisms previously exposed to these compounds showed no detectable differential loss of the low molecular weight PAHs after freeze-drying (data not shown).

The sampling area (Fig. 3.1) of *L. elliptica* was previously reported as having population densities of 300 individuals per m^2 (Urban & Mercuri 1998). Specimens with a valve longer than 70 mm were collected by scuba divers at a depth of between 5 and 10 m Specimens with a valve longer than 20 mm of *N. concinna* were collected in the intertidal zone (Fig. 3.1). For both species ten pooled samples (of five individuals each), were prepared. All specimens were dissected and the digestive gland, gonads and muscles were excised. The organs of the five specimens of each group were pooled, placed in 25 ml glass vials, freeze-dried for 72 h and stored at -20°C. Sampling sites for both mollusc species represented the only areas where these organisms were present in the cove.

Notothenia coriiceps were captured at a depth of 15–20 m in the outer part of Potter Cove using a 30 m long, 1.5 m wide net. Ten specimens (five males and five females) between 30 and 35 cm in length were dissected and tissue samples of liver, gonads and muscles were freeze-dried and stored at -20°C.

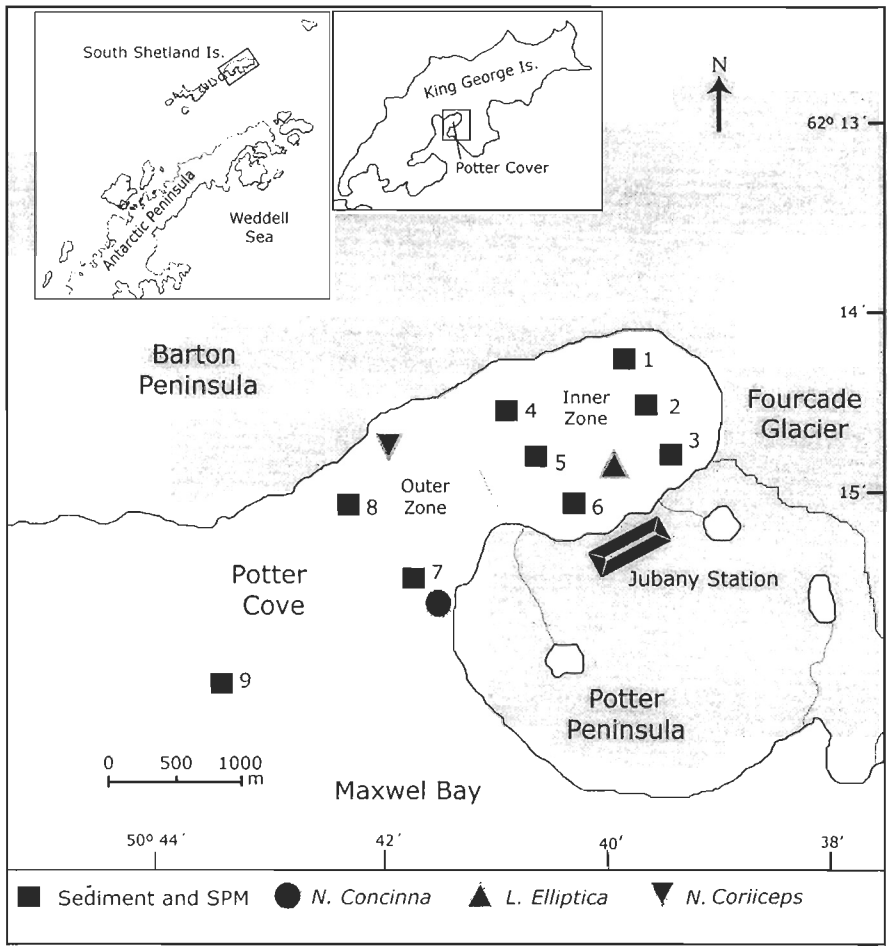


Figure 3.1. Geographic position of Potter Cove, sampling sites for sediments and suspended particulated matter (SPM) and collecting areas of *N. concinna, L. elliptica* and *N. coriiceps* specimens.

3.3.3 Samples processing and analytical methods

Extraction and clean up procedures for surface sediments and SPM samples were carried out as extensively described in a previous study (Curtosi *et al.* 2007). PAHs were quantified using gas chromatography-mass spectrometry (Thermo Finigan GC-MS Trace DSQ AS 2000) using a DB-5MS 0.32mm x 0.25 μm x 30 m column (J&W Scientific), with

helium as the carrier gas. The column oven was programmed to operate from 60°C to 310°C at a rate of 15°C min-1 with a final holding time of 13 min. The mass spectrometer was operated in single ion monitoring (SIM) mode in the range of 100 to 450 atomic mass units. Commercially available standard solution (PAH Mix, Supelco 502065) containing a mix of 25 PAHs was used in routine analysis. Working solutions were prepared daily by a serial dilution of the stock solution.

In order to assess the accuracy of the method, certified reference material for PAHs (Marine Sediment SRM 1941b) supplied by the National Institute of Standards and Technology (Gaithersburg, MD, USA), was subjected to the analytical procedure described above. Replicates (n=3) showed satisfactory results for all the analysed PAHs (more than 80% recovery) and confirmed the adequacy of the extraction protocol (Table 3.1). Limits of detection shown in Table 3.2 were calculated on the basis of the 3σ criterion using ten replicate values of blank solution subjected to the same treatment as the samples.

In order to prevent interferences occurring with the lipid content, PAHs contained in biological tissues were analysed by HPLC-fluorescence (Barthe & Pelletier 2007). The equipment consisted of a Rheodyne injector with a 20 μl injection loop, a Shimadzu LC-10AD pump, a Supelcosil LC-PAH column (25 cm x 3 mm), and a Spectra System FL3000 fluorescence detector. Briefly, *c.* 200 mg of each sample were placed into 50 ml Teflon tubes filled with 10 ml of HPLC grade dichloromethane (DCM) and sonicated using an ultrasonic bath (Branson 5210) for 30 min. Samples were then shaken overnight (Burrell 75 wrist action shaker) and finally sonicated again for an additional 30 min. Solvent was

separated from solid material by centrifugation and the supernatant was transferred to a graduated glass conical tube for evaporation. Tubes containing extracts were placed into an ice bath and evaporation was carried out under a nitrogen stream to reach a final volume of 0.5 ml. Hexane (2 ml) was added to extracts and the solvent mix evaporated to a final volume of 1.0 ml. Finally, extracts were cleaned up using a Solid Phase Extraction column Supelclean Envi-18 (Supelco). Elution was made with 5ml of hexane:DCM (9:1) and the volume was adjusted to 8 ml. A new evaporation step was performed under a nitrogen stream to reach a final volume of about 100 µl. A volume of 40 µl of a solution containing deuterated naphthalene, anthracene and perylene (0.5 $\mu g.g^{-1}$) used as internal standard was added and the mix diluted to a final volume of 200 µl with hexane:DCM (9:1). Accuracy of the extraction method was assessed using triplicate aliquots of Standard Reference Material 2977 (National Institute of Standards & Technology, USA) consisting of contaminated mussel tissue (Table 3.1). Limits of detection were calculated in the same way as described above for GC-MS analysis (Table 3.2).

Table 3.1. Reference and experimental concentration values of PAH from the Certified Reference Materials for PAHs used in this study. SRM: Marine Sediment SRM 1941b. MTS: Mussel Tissue Standard Reference Material 2977.

Compound	SRM value ($ng.g^{-1}$)	Experimental value ($ng.g^{-1}$)	Mean recovery efficiency (%)	MTS value ($ng.g^{-1}$)	Experimental value ($ng.g^{-1}$)	Mean recovery efficiency (%)
Naphthalene	848 ± 95	818 ± 71	96			
Fluorene	85 ± 15	81 ± 16	95	10.24 ± 0.4	8.15 ± 0.5	80
Phenanthrene	406 ± 44	377 ± 33	93	35.1 ± 3.8	30.21 ± 2.5	86
Anthracene	184 ± 18	167 ± 25	91	-	-	-
Fluoranthene	651 ± 50	622 ± 29	95	-	-	-
Pyrene	581 ± 39	512 ± 34	88	78.9 ± 3.5	69.36 ± 4.1	88
Benz[a]anthracene	335 ± 25	278 ± 46	83	20.34 ± 0.7	17.85 ± 0.4	88
Chrysene	291 ± 31	266 ± 36	91	-	-	-
Benzo[b]fluoranthene	453 ± 21	426 ± 35	94	-	-	-
Benzo[k]fluoranthene	225 ± 18	210 ± 20	93	-	-	-
Benzo[a]pyrene	358 ± 17	302 ± 21	84	8.35 ± 0.7	6.32 ± 0.5	76
Benzo[ghi]perylene	307 ± 45	287 ± 19	93	9.53 ± 0.4	7.26 ± 0.3	76
Indeno[1,2,3-cd]pyrene	341 ± 57	274 ± 23	80	4.84 ± 0.8	3.96 ± 0.9	82
Dibenz[a,h]anthracene	53 ± 10	43 ± 3	81	1.41 ± 0.2	0.98 ± 0.1	69

Table 3.2. Limits of detection (LOD) in $ng.g^{-1}$ dw for PAH compounds calculated on the basis of the 3σ criterion for GC-MS and HPLC analytical methods applied in this study.

Compound	LOD ($ng.g^{-1}$ dw)		Compound	LOD ($ng.g^{-1}$ dw)	
	GC-SM	HPLC		GC-SM	HPLC
Naphthalene	0.1	0.1	Benzo(a)anthracene	0.2	0.2
2-methylnaphthalene	0.2	0.2	Chrysene	0.3	0.2
Acenaphthylene	0.1	0.2	Benzo(b)fluoranthene	0.3	0.2
Acenaphthene	0.1	0.2	Benzo(k)fluoranthene	0.2	0.1
2,3,5-trimethylnaphthalene	0.2	0.2	7,12 Dimethylbenz(a)anthracene	0.2	0.1
Fluorene	0.2	0.2	Benzo(a)pyrene	0.3	0.2
Phenanthrene	0.2	0.2	3-methylcolanthrene	0.3	0.1
Anthracene	0.2	0.2	Benzo(ghi)perylene	0.3	0.2
2-methylanthracene	0.2	0.2	Dibenzo(ah)anthracene	0.3	0.1
Fluoranthene	0.2	0.3	Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.3	0.1
Pyrene	0.2	0.3	Dibenzo(a,l)pyrene	0.3	0.2
9,10-dimethylanthrancene	0.2	0.2	Dibenzo(a,h)pyrene	0.3	0.2
Benzo(c)phenanthrene	0.2	0.2			

3.3.4. Statistical Analyses

Comparisons of PAHs concentrations between data pairs were made using student *t*-test. When more than two datasets were compared, one-way ANOVA and Tukey's multiple comparison tests were used.

3.4. RESULTS

3.4.1. Suspended particulate matter and sediments

The levels of the 25 analysed PAHs and the sum of all compounds are shown in Tables 3.3 and 3.4, for particles collected near the surface and at 2 m from seabed, respectively. In the surface samples (Table 3.3), SPM showed low levels of total PAHs, from 29.9 to 218.5 $ng.g^{-1}$ dw. Sampling sites 4 and 6 showed significant differences

(P<,0.001) compared with all the other sites but with no differences between them. The level of PAHs from sampling site 9 (considered the control site) was significantly different only from sites 4 and 6. Phenanthrene was the dominant compound with levels ranging between 57 and 82% of the total PAHs. Anthracene and its alkyl derivative, 2-methylanthracene were the other relevant compounds, although showing lower levels than phenanthrene. In addition, concentrations of light PAHs (2 and 3 rings) represented 80% or more of total PAHs in all SPM samples from surface waters. In samples obtained near the bottom (Table 3.4), PAH concentrations were similar to those found at surface level and ranged from 31.5 to 310.9 $ng.g^{-1}$ dw. As in surface samples, only sites 4 and 6 showed statistically higher values ($P< 0.001$) than the rest of the sites and there were no significant differences between them. The control site was only significantly different from sites 4 and 6. The proportion of 2 or 3 rings PAHs also represented 80% or more of total PAHs and phenanthrene was again the dominant compound (60–84%) followed by anthracene and its alkyl derivative, 2-methylanthracene. An interesting exception was site 6, which showed significantly higher values ($P<0.05$) of some other light PAHs such as naphthalene, acenaphthylene, 2,3,5-trimethylnaphthalene and fluorene when compared with any other surface or near-bottom site. The level of these compounds indicated that the incidence of light PAHs in this sampling site near the bottom was as high as 97% of the total PAHs with phenanthrene representing 67%. Figure 3.2 exemplifies this difference by comparing the pattern of PAHs at surface and 2m from the bottom for site 6 and for site 4, the latter representing the general pattern found in all other sampling sites.

Excluding sampling sites 1 and 2, surface sediment samples showed PAH levels similar to those found in SPM (36.5–251.6 $ng.g^{-1}$ dw) (Table 3.5). In sites 1 and 2 we found PAH concentrations nearly one order of magnitude higher than that of the other sites ($P<0.001$) suggesting the presence of a particular sedimentation process. All the rest of the samples (sites 3 to 8) showed no significant differences compared with the control site (site 9).

3.4.2. Tissues of studied organisms

Level of PAHs in *N. coriiceps* reflected the low PAH concentrations found in their environment (Table 3.6). However, we observed a significantly higher value ($P<0.05$) in liver than in gonads. Some heavy compounds (such as 7,12-dimethylbenz(a)anthracene, benzo(a)pyrene, dibenz(a,h)anthracene, benzo(b)fluoranthene and benzo(c)- phenanthrene) were present in liver tissue of *N. coriiceps* but not in gonads or any other tissue samples. Phenanthrene comprised 44% and 62% of total PAHs in liver and gonads, respectively. Although light PAHs represented 88% of total PAHs in gonads, they accounted for only 70% in liver.

The bivalve *L. elliptica* also showed low levels of total PAHs, but no significant differences were detected between digestive glands and gonads, phenanthrene being the most abundant compound (59% and 70%, respectively). Light PAHs represented 87% (digestive gland) and 86% (gonads) of total PAHs.

In the grazer gastropod *N. concinna*, significant differences were detected between digestive glands and gonads ($P<0.05$). Phenanthrene was also the dominant compound (61% and 69% for digestive gland and gonads, respectively) and light PAHs contributions were 77% and 91% in digestive gland and gonads, respectively.

Muscle tissue from the three species showed no detectable levels of PAHs (results not shown).

Table 3.3. Concentration (in $ng.g^{-1}$ dw) of the 25 individual PAHs and total PAHs concentration in samples of suspended particulated matter (SPM) taken at surface from different sites of Potter Cove. See Fig. 3.1 for location of each site. Values are expressed as mean ± SD of triplicates. The asterisk indicates the reference site.

Compound	Sites 1	2	3	4	5	6	7	8	9*
Naphthalene	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
2-methylnaphthalene	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1
Acenaphthylene	nd	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.1	0.1 ± 0.0	nd	nd	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Acenaphthene	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.1 ± 0.0
2,3,5-trimethylnaphthalene	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	1.0 ± 0.2	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.1 ± 0.2	0.4 ± 0.0
Fluorene	0.9 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.7 ± 0.3	1.4 ± 0.3	0.4 ± 0.1	1.3 ± 0.4	0.4 ± 0.1
Phenanthrene	46.3 ± 5.4	18.6 ± 2.1	21.1 ± 3.6	178.6 ± 25.4	51.7 ± 7.6	164.7 ± 25.7	43.7 ± 6.5	48.3 ± 6.5	36.3 ± 6.6
Anthracene	5.6 ± 0.6	2.1 ± 0.7	2.4 ± 0.6	20.8 ± 3.6	6.1 ± 0.9	19.2 ± 3.5	5.0 ± 0.8	6.0 ± 0.8	4.1 ± 0.7
2-methylanthracene	6.6 ± 0.6	1.6 ± 0.2	2.3 ± 0.5	5.9 ± 0.9	3.3 ± 0.5	6.3 ± 1.0	2.1 ± 0.5	7.0 ± 1.0	6.4 ± 0.9
Fluoranthene	0.9 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.0 ± 0.2	0.9 ± 0.1	1.7 ± 0.2	1.1 ± 0.3	1.1 ± 0.2	1.0 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Pyrene	1.0 ± 0.2	0.6 ± 0.1	1.0 ± 0.2	1.0 ± 0.1	1.4 ± 0.3	1.1 ± 0.3	1.0 ± 0.2	1.6 ± 0.2	1.1 ± 0.2
9,10-dimethylanthrancene	1.7 ± 0.2	0.1 ± 0.0	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.2	4.3 ± 0.7	0.6 ± 0.1
Benzo(c)phenanthrene	0.4 ± 0.1	nd	0.1 ± 0.0	nd	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.2	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Benz(a)anthracene	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.3 ± 0.6	1.1 ± 0.2	1.3 ± 0.3	1.0 ± 0.1	1.1 ± 0.3	3.0 ± 0.6	1.0 ± 0.2
Chrysene	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.1 ± 0.7	1.0 ± 0.2	1.3 ± 0.2	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.5	2.9 ± 0.4	1,7 ± 0,3
Benzo(b)fluoranthene	0.6 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.0
Benzo(k)fluoranthene	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.6 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0
7,12 Dimethylbenz(a)anthracene	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Benzo(a)pyrene	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.7 ± 0.1
3-methylcolanthrene	1.0 ± 0.2	1.3 ± 0.1	1.3 ± 0.3	2.1 ± 0.4	2.6 ± 0.5	1.7 ± 0.2	1.9 ± 0.4	3.1 ± 0.6	2.4 ± 0.6
Benzo(ghi)perylene	nd	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.1
Dibenz(ah)anthracene	nd	0.1 ± 0.0	nd	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.0	Nd	0.1 ± 0.1	Nd	0.1 ± 0.0
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	0.1 ± 0.0	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	1.1 ± 0.1	0.4 ± 0.0	0.1 ± 0.0	1.1 ± 0.3
Dibenzo(a,l)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dibenzo(a,h)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total PAHs	69.3 ± 8.2	29.9 ± 4.2	36.6 ± 7.9	218.5 ± 32.3	75.4 ± 11.8	202.4 ± 32.2	62.5 ± 10.7	82.3 ± 11.9	59.1 ± 10.5

Table 3.4. Concentration (in $ng.g^{-1}$ dw) of the 25 individual PAHs and total PAHs concentration in samples of suspended particulate matter (SPM) taken 2 m from the bottom from different sites of Potter Cove. See Fig. 3.1 for location of each site. Values are expressed as mean ± SD of triplicates. The asterisk indicates the reference site.

Compound	Sites 1	2	3	4	5	6	7	8	9*
Naphthalene	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	13.9 ± 2.7	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1
2-methylnaphthalene	0.4 ± 0.1	0.3 ± 01	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	1.1 ± 0.3	0.3 ± 0.0	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Acenaphthylene	nd	0.1 ± 0.0	nd	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.1	8.4 ± 0.9	0.1 ± 0.0	nd	0.3 ± 0.1
Acenaphthene	0.1 ± 0.0	nd	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1	4.9 ± 0.7	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0
2,3,5-trimethylnaphthalene	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.3 ± 0.2	1.3 ± 0.2	14.6 ± 2.6	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1
Fluorene	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	1.0 ± 0.1	1.3 ± 0.3	1.9 ± 0.4	7.9 ± 1.1	0.4 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.6 ± 0.1
Phenanthrene	26.3 ± 2.9	20.7 ± 2.0	49.7 ± 8.6	224.1 ± 30.3	69.4 ± 18.5	210.6 ± 36.3	35.4 ± 6.5	53.9 ± 8.3	44.4 ± 6.9
Anthracene	2.5 ± 0.4	2.5 ± 0.6	5.7 ± 0.9	25.6 ± 4.6	7.9 ± 1.1	24.5 ± 3.6	4.2 ± 0.6	6.3 ± 0.9	5.0 ± 0.6
2-methylanthracene	3.4 ± 0.5	0.6 ± 0.1	2.9 ± 0.7	2.7 ± 0.4	6.0 ± 0.9	11.6 ± 1.9	3.1 ± 0.9	6.3 ± 1.0	9.0 ± 1.7
Fluoranthene	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.9 ± 0.3	0.9 ± 0.1	1.0 ± 0.1	4.1 ± 1.0	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.3
Pyrene	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.6 ± 0.3	1.0 ± 0.3	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.3	0.9 ± 0.1	1.7 ± 0.3	1.6 ± 0.4
9,10-dimethylanthrancene	1.3 ± 0.4	0.1 ± 0.0	1.1 ± 0.3	0.3 ± 0.1	1.1 ± 0.3	4.1 ± 0.6	0.4 ± 0.1	2.6 ± 0.2	1.6 ± 0.4
Benzo(c)phenanthrene	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.0	nd	1.1 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.1
Benz(a)anthracene	0.7 ± 0.1	1.0 ± 0.1	2.9 ± 0.6	1.3 ± 0.2	1.0 ± 0.3	nd	1.0 ± 0.1	3.1 ± 0.6	1.0 ± 0.2
Chrysene	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.1	2.7 ± 0.7	1.3 ± 0.4	1.0 ± 0.3	1.3 ± 0.4	1.0 ± 0.1	3.1 ± 0.7	1.3 ± 0.2
Benzo(b)fluoranthene	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.3 ± 0.1	nd	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1
Benzo(k)fluoranthene	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.1 ± 0.0	nd	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.1
7,12 Dimethylbenz(a)anthracene	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0
Benzo(a)pyrene	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.1 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.9 ± 0.1	1.1 ± 0.2
3-methylcolanthrene	1.0 ± 0.2	0.6 ± 0.1	3.1 ± 0.7	3.0 ± 0.5	2.3 ± 0.4	0.8 ± 0.1	2.0 ± 0.4	4.0 ± 0.7	2.0 ± 0.4
Benzo(ghi)perylene	0.1 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.0	Nd	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.6 ± 0.1
Dibenz(ah)anthracene	nd	Nd	nd	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	Nd	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.1
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	nd	0.4 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.0	1.0 ± 0.1
Dibenzo(a.l)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dibenzo(a.h)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0.1 ± 0.0
Total PAHs	40.3 ± 5.7	31.5 ± 4.2	78.0 ± 14.3	267.3 ± 38.2	98.0 ± 23.5	310.9 ± 51.9	52.7 ± 9.5	87.1 ±13.5	73.8 ± 12.4

Figure 3.2. Pattern of PAHs found in SPM obtaining at surface and 2 m above the bottom for sites 4 and 6. **a**. Sampling site 4 at surface. **b**. Sampling site 6 at surface. **c**. Sampling site 4 at 2 m above the bottom. d. Sampling site 6 at 2 m above the bottom. Compounds: 1. Naphtalene, 2. 2-Methylnaphthalene, 3. Acenaphthylene, 4. Acenaphthene, 5. 2,3,5-Trimethylnaphthalene, 6. Fluorene, 7. Phenanthrene, 8. Anthracene, 9. 2-Methylanthracene, 10. Fluoranthene, 11. Pyrene, 12. 9,10-Dimethylanthracene, 13. Benzo(c)phenanthrene, 14. Benz(a)anthracene, 15. Chrysene, 16. Benzo(b)fluoranthene, 17. Benzo(k)fluoranthene, 18. 7,12- Dimethylbenz(a)anthracene, 19. Benzo(a)pyrene, 20. 3-Methylchloranthrene, 21. Indeno(1,2,3-cd)pyrene, 22. Dibenz(a,h)anthracene, 23. Benzo(g,h,i)perylene, 24. Dibenzo(a,l)pyrene, 25. Dibenzo(a,h)pyrene.

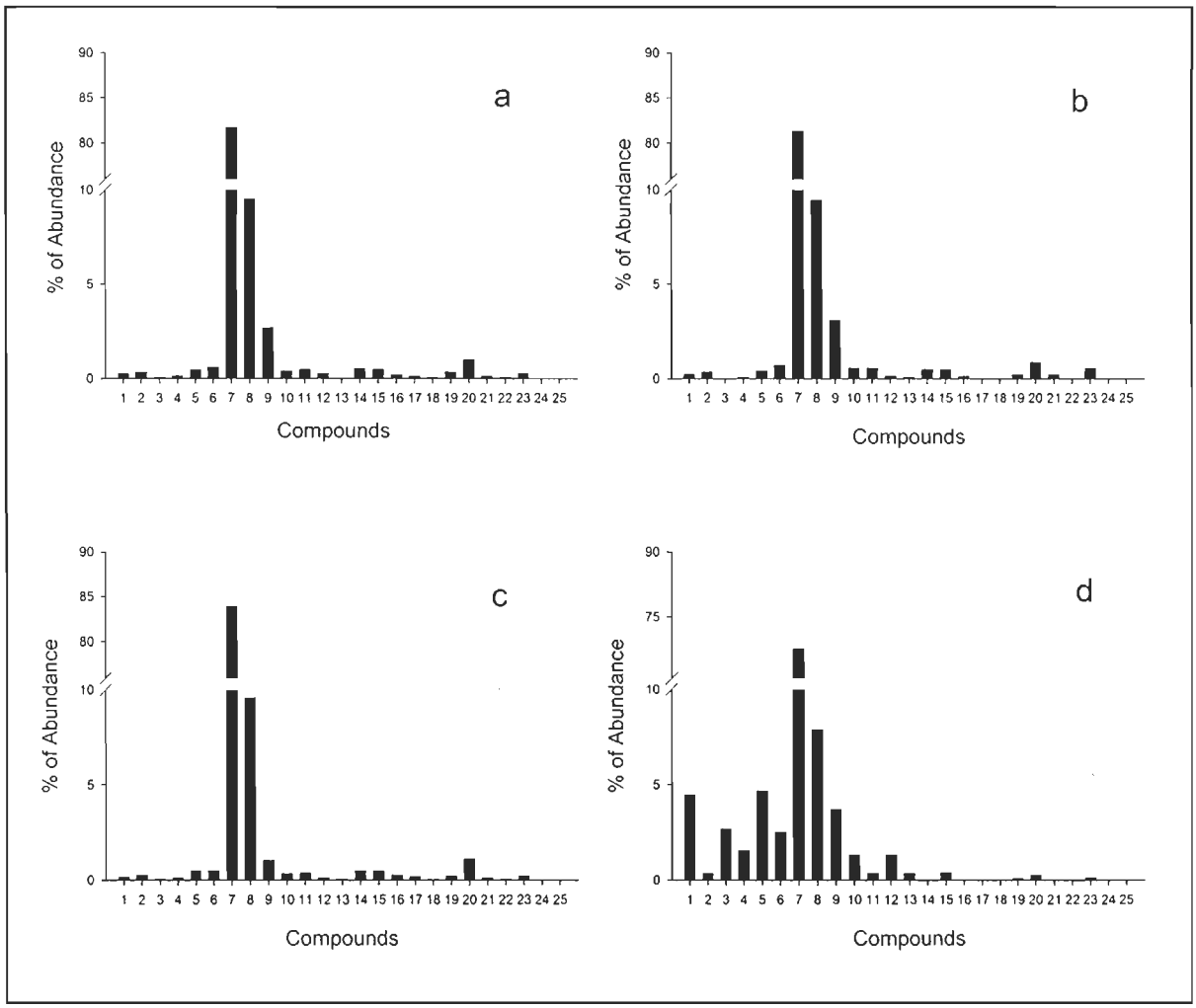


Table 3.5. Concentration (in $ng.g^{-1}$ dw) of the 25 individual PAHs and total PAHs concentration in samples of marine sediments from different sites of Potter Cove. See Fig. 3.1 for location of each site. Values are expressed as mean ± SD of triplicates. The asterisk indicate the reference site

	Sites								
Compound	1	2	3	4	5	6	7	8	9*
Naphthalene	0.9 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.0	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.0
2-methylnaphthalene	0.7 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.3 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.0
Acenaphthylene	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.8 ± 0.1	0.2 ± 0.1
Acenaphthene	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.0
2.3.5-trimethylnaphthalene	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.4 ± 1.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0
Fluorene	8.4 ± 1.8	3.9 ± 1.0	0.1 ± 0.0	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1
Phenanthrene	1700.0 ± 126.0	1856.4 ± 105.0	22.1 ± 1.5	85.4 ± 3.5	41.1 ± 2.0	46.8 ± 4.1	50.4 ± 3.9	31.2 ± 2.0	82.4 ± 6.6
Anthracene	44.9 ± 8.5	33.8 ± 5.6	1.0 ± 0.1	1.7 ± 0.6	1.5 ± 0.1	4.8± 1.0	1.5 ± 0.2	1.8 ± 0.7	2.3 ± 0.4
2-methylanthracene	0.9 ± 0.1	0.9 ± 0.2	1.5 ± 0.1	146.8 ± 9.1	12.1 ± 1.1	53.1 ± 5.4	23.2 ± 2.2	nd	0.2 ± 0.1
Fluoranthene	0.4 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	nd	0.3 ± 0.1
Pyrene	0.9 ± 0.3	0.7 ± 0.1	1.1 ± 0.9	1.9 ± 0.4	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.8 ± 0.1	0.3 ± 0.1
9.10-dimethylanthracene	0.9 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.1	nd
Benzo(c)phenanthrene	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.1
Benz(a)anthracene	1.1 ± 0.3	0.9 ± 0.2	2.0 ± 0.1	4.4 ± 1.1	1.3 ± 0.1	1.1 ± 0.2	1.5 ± 0.2	1.0 ± 0.2	0.7± 0.1
Chrysene	0.8 ± 0.3	0.7 ± 0.1	2.0 ± 0.2	3.0 ± 1.0	0.9 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.0 ± 0.1	0.9 ± 0.1	0.5 ± 0.1
Benzo(b)fluoranthene	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	1.4 ± 0.1	1.6 ± 0.6	0.5 ± 0.0	0.5 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1
Benzo(k)fluoranthene	0.3 ± 0.5	0.4 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1	0.4 ± 0.0	0.4 ± 0.0	0.3 ± 0.0
7.12-dimethylbenz(a)anthracene	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0
Benzo(a)pyrene	0.5 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.2	0.4 ± 0.1	0.5 ± 0.0	0.8 ± 0.0	0.7 ± 0.1	0.2 ± 0.0
3-methylcholanthrene	0.3 ± 0.1	5.5 ± 0.8	1.3 ± 0.0	0.8 ± 0.2	0.7 ± 0.1	0.8 ± 0.1	1.5 ± 0.1	1.5 ± 0.6	0.5 ± 0.1
Benzo(g.h.i)perylene	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.1	0.1 ± 0.1
Dibenz(a.h)anthracene	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	nd	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	0.1 ± 0.0	nd	0.1 ± 0.1
Indeno(1.2.3-cd)pyrene	0.1 ± 0.0	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.2 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.1 ± 0.1	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1
Dibenzo(a.l)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd
Dibenzo(a.h)pyrene	0.1 ± 0.0	nd	nd	nd	0.1 ± 0.0	0.0 ± 0.0	0.1 ± 0.0	nd	nd
Total PAHs	1761.7 ±139.1	1908.4 ± 114.2	36.5 ± 3.6	251.6 ± 17.5	63.6 ± 4.4	112.2 ± 12.5	85.5 ± 7.2	42.2 ± 4.7	90.5 ± 8.4

Table 3.6. Concentration (in $ng.g^{-1}$ dw) of the 25 individual PAHs and total PAHs concentration in tissue samples from marine organisms collected from different sites of Potter Cove. See Fig. 3.1 for location of each site. Values are expressed as mean ±

	N. coriiceps		*L. elliptica*		*N. concina*	
Compound	liver	gonad	digestive gland	gonad	digestive gland	gonad
Naphthalene	3.04 ± 0.52	0.93 ± 0.27	2.58 ± 0.42	1.20 ± 0.69	2.22 ± 0.36	0.88 ± 0.18
2-methylnaphthalene	1.79 ± 0.50	0.41 ± 0.11	1.40 ± 0.39	0.52 ± 0.41	1.09 ± 0.08	0.24 ± 0.17
Acenaphthylene	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Acenaphthene	21.64 ± 7.89	12.80 ± 6.37	14.81 ± 7.84	10.70 ± 7.71	15.09 ± 6.81	11.88 ± 8.54
2,3,5-trimethylnaphthalene	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluorene	18.73 ± 8.81	6.28 ± 5.77	9.30 ± 4.24	6.93 ± 2.87	5.60 ± 1.48	5.14 ± 2.10
Phenanthrene	100.03 ± 48.02	50.84 ± 21.16	62.04 ± 31.42	86.82 ± 35.86	106.09 ± 41.51	58.44 ± 22.86
Anthracene	28.97 ± 14.20	1.03 ± 0.73	1.32 ± 0.94	0.99 ± 0.41	2.64 ± 2.12	0.76 ± 0.50
2-methylanthracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Fluoranthene	33.67 ± 17.98	2.33 ± 1.35	5.96 ± 2.86	9.52 ± 3.41	24.83 ± 13.54	1.67 ± 2.29
Pyrene	10.83 ± 21.30	2.61 ± 1.96	1.52 ± 1.33	2.73 ± 1.29	5.22 ± 3.72	2.45 ± 2.70
9,10-dimethylanthracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Benzo(c)phenanthrene	6.47 ± 6.05	0.40 ± 0.27	0.23 ± 0.25	0.46 ± 0.94	1.06 ± 2.22	0.15± 0.14
Benz(a)anthracene	0.80 ± 0.72	0.16 ± 0.12	0.31 ± 0.33	0.49 ± 0.39	0.77 ± 0.50	0.44 ± 0.69
Chrysene	1.05 ± 0.98	0.76 ± 0.75	3.26 ± 2.60	1.07 ± 1.04	4.15 ± 3.38	0.54 ± 0.49
benzo(b)fluoranthene	2.71 ± 1.43	0.32 ± 0.13	0.38 ± 0.32	0.65 ± 0.41	0.98 ± 0.56	0.24 ± 0.23
Benzo (k) fluoranthene	0.25 ± 0.22	0.26 ± 0.26	0.06 ± 0.09	0.14 ± 0.17	0.31 ± 0.41	0.01 ± 0.01
7,12-dimethylbenz(a)anthracene	21.85 ± 10.36	0.10 ± 0.08	0.10 ± 0.11	0.30 ± 0.24	0.88 ± 0.63	0.25 ± 0.20
Benzo(a)pyrene	2.75 ± 2.23	0.95 ± 0.57	1.52 ± 1.19	1.73 ± 1.65	1.96 ± 1.84	1.66± 1.38
3-methylcholanthrene	0.11 ± 0.11	0.10 ± 0.14	0.05 ± 0.06	0.04 ± 0.04	0.16 ± 0.14	0.09 ± 0.10
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	nd	nd	nd	nd	0.12 ± 0.09	0.05 ± 0.06
Dibenz(a,h)anthracene	2.03 ± 2.23	0.05 ± 0.06	0.60 ± 1.21	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.03	0.17 ± 0.20
Benzo(g,h,i)perylene	0.31 ± 0.42	0.05 ± 0.02	0.05 ± 0.02	0.13 ± 0.12	nd	nd
Dibenzo(a,l)pyrene	0.02 ± 0.01	0.05 ± 0.03	0.05 ± 0.07	0.10 ± 0.12	0.20 ± 0.25	0.06 ± 0.04
Dibenzo(a,h)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Total PAHs	257.06 ± 84.05	80.43 ± 31.25	105.54 ± 40.20	124.54 ± 38.18	173.39 ± 79.67	85.12 ± 27.92

SD of triplicates.

3.5. DISCUSSION

3.5.1. PAHs in sediment and suspended particulate matter

In general terms, the results obtained from this monitoring study showed that neither the marine basin, nor their associated marine organisms showed PAH levels representing a real risk for the environment or human health (ATSDR 1995, Long *et al.* 1995). However, data analysis allows for the inference of several relevant environmental features. PAH concentrations from marine sediment obtained in sampling sites 1 and 2 were one order of magnitude higher than those observed in the rest of the sampled area. It was previously observed that these two sites showed an accumulation of fine particles with high affinity for PAHs (Curtosi *et al.* 2007). Although factors causing this appear complex and multivariate, accumulation would be related to the size, composition and origin of the particulate matter entering the cove and would be conditioned by the water circulation regime that is determined by the intensity and direction of predominant winds and also by the topography of the cove. The high fraction of fine particles brought into the inner cove by the runoffs during spring and summer (Veit-Köhler 1998) as well as the higher proportion of organic matter present in surface sediment from this part of Potter Cove (Schloss *et al.* 1999) are factors favouring the adsorption of PAHs and could be responsible for the accumulation of PAHs in the inner part of the cove. The deepest zone along the north-east coast of the cove, where sampling sites 1 and 2 are located, seems to act as a large sediment trap capturing contaminated marine sediment and soil particles. In support of this hypothesis, the distribution pattern of PAHs observed in sediment samples agrees with the pattern of PAHs

previously observed in coastal soils near Potter Cove (Curtosi *et al.* 2007) and also corresponds to a low temperature combustion pattern.

Values of total PAHs in the sediments were similar to those reported for Antarctic sites with low levels of pollution. For example, Cripps (1992) reported values ranging between 14 and 280 ng g^{-1} dw for Signy Island and Martins *et al.* (2004) found 9–271 $ng.g^{-1}$ dw of PAHs in sediments from Admiralty Bay. The exception was represented by sites 1 and 2 in our work, where values are closer to the range (21–1572 $ng.g^{-1}$ dw) reported by Kennicutt *et al.* (1992a) for Arthur Harbour, near Palmer Station or even the 1100–2100 $ng.g^{-1}$ dw of oil-related PAHs more recently reported by Negri *et al.* (2006) near the sewage outfall of McMurdo Station. However, our highest values are still one order of magnitude lower than those found in some Antarctic sites severely impacted by human activities, such as a value of 14 491 $ng.g^{-1}$ dw measured in sediments near old Palmer Station by Kennicutt *et al.* (1992b) or values as high as 13 000 $ng.g^{-1}$ dw more recently reported by Crockett & White (2003) in the Winter Quarters Bay, near McMurdo Station.

As data about PAHs in SPM for Antarctic marine waters are scarce, a comparison with our results was not possible. A pioneer study reported by Sanchez-Pardo & Rovira (1987) in Bransfield Strait waters mentioned a range of 10–58 $ng.l^{-1}$ of total PAHs whereas Cripps (1989) reported a very low value of 0.05 $ng.g^{-1}$ in one SPM sample from Cumberland East Bay, South Georgia. Also, in a recent work (Cincinelli *et al.* 2008), very low values of total PAHs, 1.53–8.17 $ng.l^{-1}$, were reported for four different sites in the Ross Sea. These values confirmed the pristine character of the open Antarctic waters. However,

the expression of results as ng l-1 instead of $ng.g^{-1}$ dry weight of SPM prevents any comparison between these studies because the amount of PAHs, which are mainly associated with suspended particles, varies with the amount of SPM present in the water column.

The levels of total PAHs, as well as the pattern of individual compounds in SPM, are similar to those found in sediment samples. These patterns also agree very well with those found in coastal soils (Curtosi *et al.* 2007) supporting the hypothesis that most PAHs are adsorbed mainly onto fine soil particles which are transported from contaminated land sites to the cove by the summer melt water. However, this feature is not present in site 6 where a different pattern, with a higher predominance of light compounds other than phenanthrene, was found. Site 6 is located close to the area where several boats are moored, reloaded and refuelled. Sediment PAHs are enriched with lighter and more volatile hydrocarbons suggesting a strong contribution of recently spilled fuels used in their outboard engines. These results indicate that stricter regulations should be enforced and safer engines should be employed in order to reduce this environmental impact. Excluding the sample from site 6, all other sampling sites showed a similar pattern suggesting that waters in Potter Cove behave as an homogeneous mass and that pycnocline or other oceanographic factors already described for Potter Cove (Schloss & Ferreyra 2002) are transient and have little effect on the distribution of the SPM-associated pollutants.

3.5.2. PAHs in living organisms

PAHs concentrations in *N. coriiceps* tissues exhibited low values in general accordance with the levels present in their environment. Although differences in extraction and quantification methods for PAHs prevent a close comparison with other studies, levels of total PAHs in Antarctic fish (including *N. rossii*) from non polluted environments reported by a number of authors and reviewed by Cripps & Priddle (1991) are of the same order of magnitude as those found in this work.

Although no recent data about PAHs in Antarctic fish tissues are available, studies performed with fish from other regions of the world could be compared with our results. Among these studies, Deb *et al.* (2000) analysed PAHs in 11 different fish species from Hiroshima Bay, a site much more affected by human activity than the Antarctic areas, and reported levels of some individual PAHs in several organs (as gonads and brain) largely exceeding 1000 $ng.g^{-1}$ dw, whereas in our study fish organs never exceeded 200 $ng.g^{-1}$ dw of total PAHs. Although both studies agreed on the dominance of low molecular weight PAHs, indicating a significant contribution of petrogenic pollution (Douabul *et al.* 1997), Deb *et al.* (2000) found that levels in gonads were higher than in liver, in contrast with our own results which showed that levels in fish liver were significantly higher than in gonads. As it is broadly accepted that vertebrates can efficiently metabolize the majority of absorbed PAHs by their P450 enzymatic systems which are less efficient in invertebrates (Jonsson *et al.* 2004), high PAHs levels in fish liver were unexpected and could represent a short term bioaccumulation of light PAHs in lipid rich liver before being degraded and excreted as phase I or phase II metabolites. It might be behaviour specific to this fish species under cold water conditions and exposed to a continuous source of hydrocarbons.

The presence in fish liver of significant levels of the alkyl derivative 7,12-dimethylbenz(a)- anthracene, a compound that was found almost in trace levels in all other analysed tissues, represents a remarkable finding and could be reflecting the metabolic activity present in fish liver (Shappell *et al.* 2003). Although the mean concentration of this compound was low (21.85 $ng.g^{-1}$ dw), it has been reported that alkylated PAHs often have greater adverse effects on biota than parent PAH without alkyl substitutions (Hellou *et al.* 1995), and 7,12-dimethylbenz(a)- anthracene in particular has been reported as being carcinogenic for fish (Schultz & Schultz 1982). Although levels inducing cellular damages seem to be one order of magnitude higher than those found in liver of *N. coriiceps*, this compound and others should be monitored and their relationship with liver alterations studied, with particular emphasis on certain lesions, including neoplasms, reported in liver of a number of non-Antarctic fish (Varanasi & Stein 1991).

Despite *L. elliptica* samples being obtained close to areas of intensive boating activities, and hence more exposed to fuel hydrocarbon pollution, and *N. concinna* specimens taken from an open area more distant from station related activities, total PAH levels in samples from these two mollusc species did not reflect differences related to their sampling sites. This lack of a distinctive pattern in PAH content could be related to intertidal habitat which is exposed to direct effects of floating fuel residues in the surface layer at low tide where limpets can be directly in contact with oily residues. The clockwise surface current present in the cove (Roese & Drabble 1998) tends to transport floating fuel residues from the station to the limpet sampling sites.

In contrast to the distribution observed in *N. coriiceps*, total PAHs values in gonads and digestive glands from the two molluscs showed no significant differences. PAH levels found in these invertebrates correspond to a contamination level ranging from low to moderate pollution level using a global classification of contamination sites (Baumard *et al.* 1998). For the Antarctic area, Cripps & Priddle (1995) reported PAHs levels in the bivalve *Yoldia eightsi* ranged from 5 to 25 $ng.g^{-1}$. These values were expressed as fresh weight and, if corrected for water content (,80%), it would be in the same range as our data. Kennicutt *et al.* (1992b) also evaluated the concentration of PAHs for the Antarctic limpet *N. concinna* and found values between 15 and 397 $ng.g^{-1}$ dw. Interestingly, these authors reported one sample having total PAHs of 2932 $ng.g^{-1}$ dw that corresponded to the site of the boat operation and refuelling activities.

Bioconcentration factors (BCF calculated as the ratio of concentration in tissue/concentration in sediment both expressed in dry weight) observed for *L. elliptica* (1.11 in gonads and 0.94 in digestive gland) clearly indicated that PAHs are not bioconcentrated in the our specimens in contrast with some heavy metals (Negri *et al.* 2006, Grotti *et al.* 2008). These preliminary results suggest that this bivalve would not be an adequate sentinel species for PAH contamination in Antarctic marine environment. However, additional comparative studies where levels of PAHs in *L. elliptica* specimens, sediments and SPM samples from the same site were to be correlated and compared with several other sites in the cove, should be carried out in order to confirm this assertion.

Finally, it is important to highlight the dominance of phenanthrene in all samples (SPM, sediments and biota), a fact that has been observed in our previous study for Jubany Station soils (Curtosi *et al.* 2007). A number of other studies performed in Antarctica also reported high levels of phenanthrene. For instance, Cripps (1989) found a contribution of 80% of phenanthrene to total PAHs in a sediment sample from a site where heavy tar leaked directly into the coastal waters of Stromness Bay from a whaling station established a century ago. Also Clarke & Law (1981) reported that concentrations of phenanthrene and anthracene were almost one order of magnitude higher than other PAHs found in an Antarctic starfish. In Kennicutt *et al.* (1992a), phenanthrene was also the dominant compound (47–97%) and the 2-3 rings PAHs represented between 72 and 99% of total PAHs. However, no clear explanation for this high proportion of phenanthrene has been proposed. The dominance of phenanthrene seems to be real and cannot be attributed, for example, to an analytical artefact or bias such as preferential extraction efficiency. Our results using certified reference materials showed that the extraction efficiency for phenanthrene was not different from the ones obtained for other PAHs of similar molecular weight and structure. In addition, Filipkowska *et al.* (2005) proved that neither in marine sediments, nor in mussel homogenates phenanthrene showed an extraction efficiency higher than the other 12 PAHs. In their study on adsorption and sequestration rates of PAHs, Brion & Pelletier (2005) observed that light unalkylated PAHs, and mainly phenanthrene, presented the higher adsorption and sequestration rates even if their Kow were relatively lower than heavier 4- and 5-ring compounds. If phenanthrene is rapidly

sequestrated by SPM, its bioavailability for bacterial biodegradation is reduced but its bioaccessibility to bioaccumulation in biological tissues might be maintained.

In conclusion, our results showed that neither SPM, nor surface sediment and biota from Potter Cove exhibit PAH levels that could represent an environmental concern, despite the presence of Jubany Station that has been in operation for more than 50 years. Distribution of individual compounds suggest petrogenic and low temperature combustion origins for these compounds, a situation compatible with historical and present human activities in this area. We believe that improved management of fuel and a reduction of terrestrial contamination sources would lead to a rapid decrease of PAH levels in the substrates and organisms of Potter Cove.

3.6. ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Jubany Station crew and especially Oscar Gonzalez, Julio Naboni and Denis Brion for the logistical support during field samplings. This work was carried out under an agreement between the Instituto Antartico Argentino and the Facultad de Farmacia y Bioquimica of the Universidad de Buenos Aires. Field and laboratory works were supported by the Universidad de Buenos Aires (UBACyT U007), the Agencia Nacional de Investigaciones Cientificas y Tecnicas (Picto 11555), the Canadian Research Chair in Ecotoxicology of High Latitude Ecosystems and the Quebec-Ocean Strategic Network (FQRNT). Many thanks go to personnel of the Institut des Sciences de la Mer a Rimouski (ISMER/UQAR) for technical and professional assistance in chemical analysis

and to Cecilia Ferreiro for assistance in the correction of the English. We thank the three referees for their rigorous reviews.

CHAPITRE 4

PRESENCE AND DISTRIBUTION OF SOME PERSISTENT TOXIC SUBSTANCES IN SEDIMENTS AND MARINE ORGANISMS OF POTTER COVE, ANTARCTICA

Antonio Curtosi, Emilien Pelletier, Cristian L. Vodopivez, Richard Saint Louis, Walter P. Mac Cormack

4.1. ABSTRACT

Butyltin compounds, polycholrinated byphenyls and heavy metals were analysed in marine sediments and three marine organisms (*Notothenia coriiceps, Laternula elliptica* and *Nacella conccina)* with different feeding habits from the area of Potter Cove, 25 de Mayo (King George) Island, in South Shetlands Islands. PCBs levels were under the detection limit in all the analysed samples. Presence of butyltin compounds was only detected in a restricted area near the station which showed TBT values of 13.3 ± 4.9 and 6.7 ± 2.3 ng g^{-1} in sediments and a range of 32.8-24.5 ng g^{-1} for the different tissues of *L. elliptica*. No detectable butyltin levels were observed neither inother studied organisms nor in sediment samples.

Data showed that Cr, Cu, Mn, Pb and Zn have a similar behaviour into the cove, probably because they are regulated by similar processes and conditions. Level of Pb in some sites of the inner cove did not agree with this trend, showing higher values

(18 and 22 $\mu g\ g^{-1}$) that could be related to some extent to anthropogenic sources. Cd was relatively low (<0.1-0.7 $\mu g\ g^{-1}$) with the highest values detected close the shoreline, probably influenced by the seasonal streams carrying the bulk of draining waters from the Potter Peninsula.

Metals in *L. elliptica* showed a general tendency where Fe > Zn > Cu> Mn > Cd > Pb> Cr. Levels of heavy metals in the different organs of *N. concina* varied broadly and showed not a clear tendency. With the exception of Zn, levels metals in *N. coriiceps* were lower than those measured in the benthic mollusks and showing a general trend: Fe > Zn > Cu ≈Mn > Cd > Pb > Cr. Results showed that surface sediment and biota from Potter Cove do not exhibit levels of pollutants that could represent any environmental concern, despite the presence of Jubany station that has been continuously operated for more than 50 years.

4.2. INTRODUCTION

Although relatively recent, human activities in Antarctica have shown a significant increase in the last decades. As an example, ships, passengers and voyages to Antarctica have increased by 10 to 15% in 2006-07 season compared with the previous one (IAATO 2007). Also scientific and logistic activities are growing dramatically in the last decade. All these activities are potential sources of water and land pollution (Tangley 1988) leading to the accumulation of organic and inorganic pollutants with diverse deleterious effects on the natural biota. Although with signing of the Protocol to the Antarctic Treaty a stage of regulation and control of any Antarctic activity were initiated, before that, many human activities were carried out without any consideration for the environmental health. As an example, the open-field garbage burning which was a usual practice in the past decades led to the accumulation of persistent toxic substances as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in several Antarctic stations. PAHs are also produced at the present throughout fuel spills, combustion in vehicles and electricity generators. In this sense, we have recently observed that PAHs in soils, suspended particulated matter (SPM) and biota from the surroundings of Jubany station, although quite low, resulted to be higher than levels found in control samples (Curtosi et al. 2008). Other highly persistent toxic substances of environmental concern in Antarctica are the organotin compounds and mainly tributyltin (TBT). This compound has been broadly used in diverse industrial applications, as PVC stabilization, wood preservation, biocides and antifouling paints (Omae 2003). The antifouling properties of TBT in marine paints led to their worldwide application on several structures requiring long term exposure to seawater, as boats, buoys and fishing nets.

Icebreakers and other polar vessels cruising Antarctic waters are highly exposed to the abrasive action of ice, not only during the backing and ramming activity but also when polar vessels search for refuge in quiet waters during strong Antarctic storms. In this situation, the abrasion produced by the floating ice pieces cause a scratching of paint particles which rapidly sediment and accumulate in the basin of closed bays and coves. Although this problem has been extensively identified in sediments and biota from the Arctic and sub-Arctic locations (Jacobsen and Asmund 2000, Viglino et al. 2006), it is not the case for the Antarctic. In this continent, Negri et al. (2004) presented the only actual report about the presence of high levels of TBT in coastal sediments and related it to the abrasion of antifouling paints from the hull of icebreakers. This finding erased the question about the advantages and problems of the banish of antifouling compounds from the Antarctic region and (Lewis et al. 2004) and highlight that new and more extensive monitoring studies are required to establish the real TBT-contamination status of the Antarctic regions exposed to this antifouling compounds. Among the persistent organic pollutants (POPs), PCBs family is of special environmental concern in Antarctica. Although the long-range atmospheric transport from the production and application regions has been reported as the most relevant source of these ubiquitous anthropogenic organic pollutants to Antarctica (Weber and Goerke 2003, Gambaro et al. 2005), the local anthropogenic inputs also can be a relevant source of PCBs in the surroundings of scientific stations (Leniham et al. 2003). As BPCs can strongly accumulate on the higher members of the Antarctic food chain (UNEP 2002), which is simpler and more susceptible to external stresses than those existing in more complex environments from warmer regions, the local

production of these compounds, although having low rates, have an important environmental concern.

Also a number of heavy metals have been introduced by different ways into the Antarctic environment. Although in a number of cases geochemical characteristics of some areas can be responsible for naturally occurring high levels of some heavy metals (Sanchez-Hernandez 2000, Andrade et al. 2001), anthropogenic sources have been reported as the main factor in other studies (Claridge et al. 1995, Poblet et al. 1997). Among the man-made sources of these pollutants, oil spills, paints and combustion are the most relevant ones (Vodopivez et al. 2008). Because of some large differences found in levels of some heavy metals when measured in different Antarctic sites with similar characteristics, localized monitoring programs are essentials to build a complete and correct analysis of the pollution status of the Antarctic sites under study.

The deleterious effects of TBT, PCBs and several heavy metals on natural biota are well known. Although the environmental relevance of these compounds, little attention has been paid to the determination of levels of such compounds in Antarctica in comparison to other regions of the world. For the present monitoring study, we selected three different organisms based on their feeding strategies and their relevance into this coastal marine environment. On one hand, *Notothenia coriiceps* represents one of the most abundant fish species in the area (Barrera Oro *et al.* 2000) and it is a predator on the abundant zooplanktonic community. Among the diverse benthic organisms of the Potter Cove, bivalve *Laternula elliptica* and gastropod *Nacella conccina* are the two most abundant and

widespread species. The first one is a filter-feeding organism which has been previously proposed as suitable for biomonitoring trace metals (Lohan 2001, Dalla Riva et al. 2004). The second organism is an abundant grazer feeding on macroalgae which carry epiphytic diatoms and was also suggested as a biomonitor of metal pollution in Antarctic intertidal areas (Ahn et al. 1999).

The aim of this work was to cover the existing gap in the pollution knowledge in Potter Cove, where an active scientific station and intense polar vessels traffic occurs all the year since 1952.

4.3. MATERIALS AND METHODS

4.3.1. Studied area

The monitoring study was carried out in the surroundings of Jubany station (62° 14´S, 58°40´W) which is located in Potter Peninsula, 25 de Mayo Island (King George Island), in South Shetlands Islands. The station has a continuous human activity since 1952 and their high logistic requirements determine a high risk of pollution.

Potter Cove is divided into an outer and inner basins separated by a 30 m depth transversal sill. Fine particles as well as the organic matter content are found to be higher in the inner part, where also the major part of the fresh water runoff is spilled out (Curtosi et al. 2007).

Potter Cove and Peninsula have an exceptional biodiversity which led to the appointment of the external coastal strip as an Antarctic Specially Protected Area (ASPA 132).

4.3.2. Sampling methods

Samples were taken during the Antarctic Summer Expedition 2004/05. Figure 4.1 shows sampling areas for sediments as well as the sites where the specimens of the three studied species were collected.

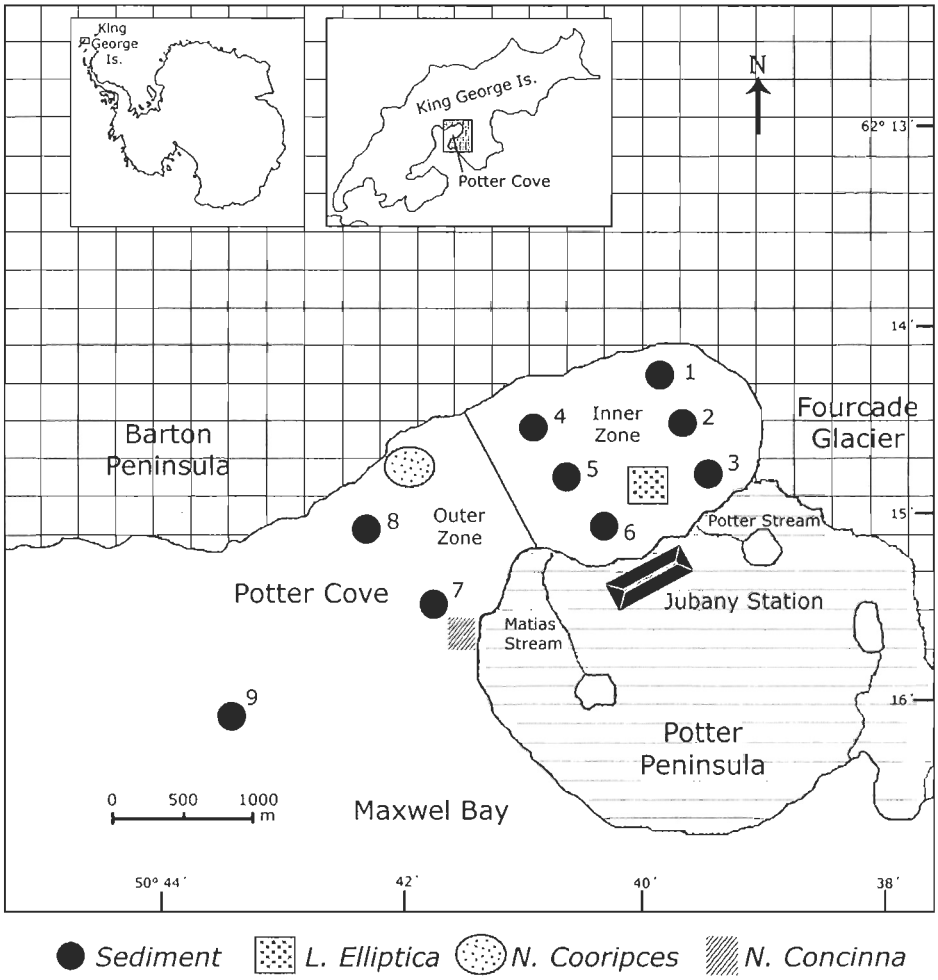


Figure 4.1. Geographic location of Potter Cove, sampling sites for sediments and collecting areas of *N. concinna, L. elliptica* and *N. coriiceps* specimens.

Nine different sites of Potter cove basin were sampled for surface sediment using a stainless steel grab. Samples were placed in acid-cleaned glass flasks, freeze-dried and sieved (1 mm mesh). After that, samples were placed in glass vials and stored at -20°C.

Sampling area for *L. elliptica* (Figure 4.1.) was chosen based on previous studies reporting population densities of 300 individuals per m^2 (Urban and Mercuri 1998). Specimens with valve longer than 70 mm were manually collected by scuba divers between 5 and 10 m depth. *Nacella concina* specimens showing valve longer than 20 mm were manually collected in the intertidal zone (see Figure 4.1). Both mollusc specimens were grouped in six experimental units composed by 5 individuals each. Specimens were dissected and digestive gland, gonads and muscle were obtained. Organs from the 5 specimens into each group were pooled, placed in 25-ml glass vials, freeze dried and stored at –20°C.

Notothenia coriiceps specimens were taken at 15-20 m depth in the outer part of Potter Cove using a 30 m long and 1.5 m width net. Three (3) males and 3 females with lengths ranged between 30 and 35 cm were dissected and liver, gonads and muscle samples were obtained, freeze dried and stored at –20°C.

4.3.3. Samples processing and analytical methods

For the analysis of TBT content in biological tissues and sediments the extraction procedure and quantification technique described by Reader and Pelletier (1992) and modified by Viglino et al. (2006) were applied. Briefly, the method is based on the

derivatization of extracted organotin compounds into volatile ethylated species for subsequent identification and quantification by GC-MS (Chau et al. 1997). Freeze-dried samples (0.2 g and 1 g for tissues and sediment, respectively) were digested with 5 ml of 25% tetramethyl ammonium hydroxide (TMAH) in a 50 ml Teflon- tubes. After sonication (60 min) in water bath at 60°C, 25 ml of acetate buffer (pH 4.1), 2 ml of toluene, 0.6 ml of 2% (w/v) sodium tetraethyl borate ($NaBEt_4$) aqueous solution, and 2 ppm of tetrapentyltin as internal standard were added to the extracts. After stirring (10 min) others 0.6 ml of 2% NaBET4 was added and the solution was shaken for 20 min. After centrifugation (3500 rpm, 6 min), the organic fraction (1.0 ml) was removed and cleaned on a silica gel micro-column (6 mm id) and eluted with 10 ml of toluene-hexane (v/v). The volume of the extract was reduced to 200 µl under nitrogen stream. Samples were quantified on a Finnigan POLARIS Q Ion Trap GC/MS operated in single ion monitoring (SIM) mode. A capillary column (Reztek-5MS- fused silica, 30 m, 0.25 mm i.d) was used for analysis. The detection limit was calculated in 0.0015 ng μl^{-1} for each butyltin species (MBT, DBT, TBT). Butyltin identification was based on their mass spectra and GC retention times. Quantification of the integrated peak areas was made with reference to the internal standard. The efficiency of the extractions was determined using the standard mussel CRM 477.

For PCB analysis the same processing of samples mentioned for TBT evaluation was used. Detection was performed by gas chromatography with low resolution mass spectrometry (Polaris Q, Thermo Finnigan) in full scan mode with a mass-to-charge ratio range from 240 to 850, with positive ions detection.

For metal analysis, 40 mg of freeze-dried tissue or sediment was digested in a 50-ml Teflon-tube containing 3 ml of high-purity grade nitric acid and 1 ml of 30 % hydrogen peroxide for two hours at 60 °C in a water bath. After that, the digested material was transferred to a Nalgen volumetric flask and diluted to 50 ml with ultra-pure water. Aqueous solutions were analyzed by inductively coupled plasma linked to a quadrupole mass spectrometer (ICP-MS, Agilent 7500c) equipped with a micro-flow nebuliser. The metal quantification was performed in normal mode with seven point's calibration plot. Performance of the method was assessed with analysing the certified reference material DOLT-2 (National Research Council of Canada) and procedural blank. Control of the system, acquisition and data processing were conducted with the Agilent 7500 ICP-MS-ChemStation® software (revision C).

4.3.4. Statistical analysis

Comparisons between pair of data were made using T-student test. When more than two data sets were compared one-way ANOVA and Tukey's multiple comparison tests were used.

4.4. RESULTS

4.4.1. Butyltin compounds in sediments and biota

Levels of butyltin compounds were distributed in a highly heterogeneous way in sediment and biota of Potter Cove. In sampling site 6, 13.3 ± 4.9 $ng.g^{-1}$ of TBT and 10.6 ± 0.1 $ng.g^{-1}$ of its degradation product, DBT, were detected. Sampling site 5 showed

detectable levels of TBT (6.7 ± 2.3 $ng.g^{-1}$) but no di- or mono-derivatives were found. In all the other sites, levels of these compounds, if present, were under the detection limit of the analytical method.

Levels in biota were also heterogeneous. Neither *N. concinna* nor *N. coriiceps* samples showed detectable levels of butyltin compounds. On the contrary, measurable values of TBT and DBT were found in all analysed *L. elliptica* tissues. TBT concentrations in digestive gland (31.1 ± 13.5 $ng.g^{-1}$), gonads (32.8 ± 17.5 $ng.g^{-1}$) and muscle (24.5 ± 4.8 $ng.g^{-1}$) were not significantly different. Also no differences were observed in DBT levels in digestive gland, gonads and muscles showing values of 21.3 ± 1.4 $ng.g^{-1}$, 24.3 ± 1.0 $ng.g^{-1}$ and 26.4 ± 8.6 $ng.g^{-1}$,respectively.

4.4.2. PCBs in sediment and biota.

Neither sediment samples from the inner part nor those obtained in the outer part of the cove showed detectable levels of PCBs. Also tissue samples from the three analysed marine organisms presented values under the detection limit of the method, which was <0.05 $ng.g^{-1}$. These results showed that levels of PCBs in Jubany station is not a problem of environmental concern.

4.4.3. Heavy Metals concentration

4.4.3.1. Sediments

Levels of metals found in sediment samples are shown in Table 4.1. Most of examined metals showed a similar distribution trend along the studied area, even though their concentration ranges were completely different. This fact suggests that Cr, Cu, Mn, Pb and Zn have a similar behaviour into the cove, probably because they are regulated by similar processes and environmental conditions. However, the level of Pb in the inner area of Potter Cove did not agree with this trend and showed higher values. In this area, sampling sites 1 and 2 exhibited the maximum levels (18 and 22 $\mu g.g^{-1}$ dry weight respectively) and could be related to some extent to anthropogenic sources. The levels of Cd were relatively low and ranged between < 0.1 and 0.7 $\mu g.g^{-1}$ with the highest values found close to the shoreline, probably influenced by the outlets of the two main seasonal streams carrying the bulk of draining waters of the Potter Peninsula. The highest levels of Fe were observed in the sites closer to the coastal area, showing a trend similar to those observed for Cd.

4.4.3.2. Laternula elliptica

Concentration of the studied metals in *L. elliptica* varied in a great extent depending on the analysed organ (Table 4.2). However, a general tendency is observed where Fe > Zn > Cu> Mn > Cd > Pb. Chromium showed values below the quantification limit in almost all the samples. The exception was the specimen 1 where a value of 61.16 $\mu g.g^{-1}$ was found in muscle. Also increased levels of Fe and Mn were detected in the muscle of the same specimen (1405 $\mu g.g^{-1}$ and 45.97 $\mu g.g^{-1}$ respectively). Due to the different behavior showed

by the specimen 1 for several metals, taht specimen was not included in calculation of the results presented in Table 4.2.

For Cu, Fe, Mn, and Pb the general trend was the following: digestive gland > gonads ≈ muscle while for Cd it was: digestive gland > gonads > muscle. One-way ANOVA and post-hoc test showed that the differences in Cd concentrations among tissues were significant ($P < 0.01$). Zinc showed an inverse tendency, with digestive gland ≈muscle > gonads but without significant differences between organs. In a general view, the patterns and tendencies found in this work agree with those reported by other authors in different marine organisms from the Antarctic Peninsula and Ross Sea (Ahn 1996, Nigro 1997, Lohan 2001).

4.4.3.3. Nacella concinna

The mean values of heavy metals observed for the different studied organs of *N. concina* varied broadly and showed not a clear tendency (Table 4.2). For Cd, Fe and Mn the dominant trend was digestive gland > muscle > gonads with all mean values showing significant differences ($p < 0.01$) between them. Cupper showed higher and significant ($p<0.05$) values in digestive gland compared with both, gonads and muscle tissues. On the other hand, Pb was distributed in digestive gland ≈muscle > gonads with a significant lower value ($p < 0.01$). No significant differences were observed for Zn between organs whereas Cr showed a pattern similar to those found in *L. elliptica*, with values below the quantification limit, except for sample 5 where values reached 0.87 $\mu g.g^{-1}$ in digestive

gland, 0.27 $\mu g.g^{-1}$ in gonad and 0.05 $\mu g.g^{-1}$ in muscle tissue. Also for Fe, Mn and Pb (718 $\mu g.g^{-1}$, 14.4 $\mu g.g^{-1}$ and 0.98 $\mu g.g^{-1}$, respectively) specimen 5 showed high values compared with the rest of the samples. Due to the different behavior showed by the specimen 5 for several metals, this specimen was not included in calculation of the results presented in Table 4.2.

4.4.3.4. Notothenia coriiceps

With the exception of Zn, levels of all the studied metals in *N. coriiceps* were lower than those measured in the benthonic molluscs (Table 4.2). Values varied to a great extent between metals with a general tendency to Fe > Zn > Cu $\approx$Mn > Cd > Pb > Cr, in agreement with previous reports for this species (Marquez et al. 1999) and for other Antarctic fishes as well (Honda et al. 1983). Comparison of our data with those from Marquez et al. (1999) is difficult because these authors reported data expressed by fresh weight and no data of water content are available for converting to dry weight. In addition, in our work Cd and Fe showed mean contents in liver > gonads $\approx$muscle, but the other metals did not show a clear trend and varied significantly depending on the studied organs. We also observed a significantly higher Cu content in liver as well as the higher values of Zn in gonads reported by Marquez et al (1999) was not observed in the present study. However, both studies agree in the significantly higher level ($p < 0.01$) of Mn in gonads.

Table 4.1. Mean concentrations of metals ($\mu g\ g^{-1}$ dry weight) foun in surface sediments samples from Potter Cove. Values represent the mean ± SD from triplicates.

Sites	Heavy Metals (μg.g-1)						
	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
1	0.2 ± 0.1	9.8 ± 0.6	125 ± 7	19865 ± 120	815 ± 45	18 ± 1	65 ± 3
2	0.2 ± 0.1	8.9 ± 0.4	138 ± 8	17554 ± 112	903 ± 52	22 ± 2	68 ± 4
3	< 0.1	5.3 ± 0.3	135 ± 8	23340 ± 155	834 ± 36	3.8 ± 0.2	43 ± 2
4	< 0.1	6.2 ± 0.3	141 ± 10	14400 ± 98	792 ± 41	3.5 ± 0.2	49 ± 3
5	0.6 ± 0.1	7.1 ± 0.4	75 ± 5	31584 ± 210	901 ± 53	5.8 ± 0.3	67 ± 3
6	0.7 ± 0.1	7.6 ± 0.5	88 ± 6	36550 ± 165	953 ± 58	5.4 ± 0.4	78 ± 5
7	< 0.1	5.5 ± 0.2	149 ± 11	12745 ± 56	712 ± 32	4.3 ± 0.2	41 ± 2
8	< 0.1	6.4 ± 0.4	79 ± 6	15250 ± 98	745 ± 38	4.6 ± 0.2	47 ± 3
9	0.1 ± 0.1	4.1 ± 0.2	51 ± 4	6935 ± 42	525 ± 28	3.2 ± 0.1	45 ± 3

Table 4.2. Mean concentrations of metals ($\mu g.g^{-1}$ dry weight), standard deviation, and range found in the three organisms examined.

Organism	Tissue	Heavy metals						
		Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	Digest. gland	14.9 ± 1.5	< 0.01	52.1 ± 4.6	1068 ± 49	4.1 ± 0.4	1.3 ± 0.1	90 ± 18.2
L. elliptica	Gonad	3.7 ± 0.3	< 0.01	12.7 ± 2.6	397 ± 102	6.7 ± 1.9	0.3 ± 0.1	54 ± 117
	Muscle	1.6 ± 0.2	< 0.01	11.0 ± 2.2	390 ± 34	7.9 ± 0.3	0.3 ± 0.1	74 ± 10.2
	Digest. gland	48.8 ± 20.2	< 0.01	36.5 ± 8.5	4097 ± 682	38.5 ± 3.4	0.56 ± 0.09	50 ± 4.6
N. concinna	Gonad	2.5 ± 1.9	< 0.01	13.9 ± 7.6	149 ± 7	2.8 ± 0.2	0.11 ± 0.03	37.9 ± 8.7
	Muscle	25.3 ± 8.6	< 0.01	16.4 ± 6.3	534 ± 69	14.6 ± 2.0	0.45 ± 0.06	44.9 ± 12.7
	Liver	0.98 ± 0.16	< 0.01	7.0 ± 1.6	285 ± 100	4.3 ± 0.9	0.15 ± 0.03	52 ± 13.2
N. coriiceps	Gonad	0.04 ± 0.01	< 0.01	6.3 ± 2.4	54 ± 8	2.7 ± 0.2	0.25 ± 0.04	76 ± 10.4
	Muscle	0.03 ± 0.02	< 0.01	20.3 ± 8.5	42 ± 10	1.3 ± 0.3	0.25 ± 0.05	20.2± 17.3

4.5. DISCUSSION

Although some previous workers have been using *L. elliptica* and, to a minor extent, other gastropods and fishes in order to compare the contamination level of different sites, in this work we aimed to use the selected organisms for evaluate the status of contamination of each different site. This was based also in the distribution pattern of the selected organisms into the Potter Cove. Any of these organisms share the same distribution area, and whereas *L. elliptica* occupies a restricted area near sediment sampling site 6, *N concinna* population is located mainly in the intertidal zone near sampling site 7, where the outer basin is opened to the Admiralty Bay. Finally, *N coriiceps* although showing some degree of movement is principally concentrated near sampling sites 8.

4.5.1. Butyltin compounds

Variation observed in butyltin compounds concentrations in sediment samples was also mentioned by Negri et al. (2004) working with 18-25 m depth sediment samples from McMurrdo and Scott stations. In this unique previous study about organotin compounds in Antarctic marine environment, authors attributed this variation to the fact that TBT are primarily contained within discrete paint chips and not uniformly adsorbed onto sediments.

Mean butyltin levels reported by these authors for sites close to the ice pier used by ships for loading supply were as high as 1340 ± 1190 ng Sn g^{-1}. This value is considered an extremely high value by world standards (Fent, 1996), only exceeded in ship grounding sites (Haynes and Loong, 2002) and very active harbors (Martínez-Lladó et al 2007). The

rest of sites sampled by Negri et al (2004) showed values ranging between < 20 and 167 $ng.g^{-1}$ and having found detectable levels in six samples from a set of eight. Our results agree with the hypothesis of a particulated distribution of tin compounds but we found detectable levels only in two of nine sediment sites and the mean levels detected were much lower than those found in polluted sites suggesting that Potter Cove has a low degree of impact with antifouling compounds.

It should be noticed that detectable levels of TBT and DBT were only found near sites 5 and 6 in Potter Cove. This area corresponds with the anchorage of the icebreakers and other vessels operating or searching for refuge in the Cove and then exposed to the abrasive effect of the ice. This assumption is reinforced by the results obtained from the biota of Potter Cove. In this sense, TBT and DBT were only detected in *L. elliptica* tissues which were collected near sites 5 and 6. Neither *N. concinna* nor *N. coriiceps* specimens, both captured in areas far from sites 5 and 6 showed detectable levels of these compounds.

4.5.2. PCBs

Results show that no local sources of PCBs are present in the Station and that the proposed long-range atmospheric transport from the production areas is not a relevant process at local level. These results favourably contrasts with previous studies made in the sorroundings of Antarctic stations. Risebrough et al. (1990) documented the relevant impact of McMurdo station on the PCB levels in local sediments. Further studies carried out by Kennicutt et al. (1995) confirmed the previous report and also found that the high levels of PCBs detected in Winter Quarters Bay, close to the station (250-4300 $ng.g^{-1}$) ,

decreased to background levels (18-28 $ng.g^{-1}$).within a few hundred metres. The same authors also studied sediments near Palmer Station on the Antarctic Peninsula; another site with a long history of permanent human activity. In this area, concentrations of 2.8-4.2 $ng.g^{-1}$, similar to the values for uncontaminated sediments at McMurdo Station, were detected. Also values found in limpets tissues were low, reaching 28-76 ng g^{-1} in the areas closest to the station. Recently, Klánová et al. (2008) reported very low, but detectable, levels of PCBs (0.32 to 0.83 $ng.g^{-1}$) in a pristine area of James Ross Island, in the north part of Antarctic Peninsula. Authors stated that these low values of PCBs indicate that the long-range atmospheric transport from populated areas of Africa, South America, and Australia is the most probable contamination source for the solid matrices in James Ross Island. However, in Potter Cove, although possesing a long history of human presence, PCBs values in sediments were lower and, in fact, under the detection limit of the method, showing that Jubany Station did not represent a significant source of PCBs and the proposed long-range transport is not detectable in this location.

4.5.3. Heavy metals

It is known that distribution pattern of metals in surface marine sediments is regulated by several factors such as concentration, physical-chemical characteristics, mineralogical composition, organic matter contents, grain size distribution, marine currents, wind, and continental runoff etc . In this work, results agree with the levels of metals found for the same area in previous reports (Andrade et al. 2001, Vodopivez et al. 2001). However, increased levels of Fe and Cd in the nearshore sites 5 and 6 and Pb in the inner basin

sampling sites 1 and 2 were detected in the present study. The increase in Fe levels could be strongly influenced by the Potter and Matias streams which during summer transport a great amount of particulate matter. In this sense, the above previous reports detected high levels of Fe in both, the freshwater sediments and freshwater suspended particulate matter (approximately 30 000 $\mu g.g^{-1}$ dw). Considering the reported increase in the precipitations (rain and snow) regime for the area in the last years (Curtosi et al. 2007), it is possible that an increased volume of terrigenous materials transported by the streams caused the higher Fe levels. Also the levels of Cd found in this work in sites 5 and 6 coincide with the recently reported results by Vodopivez et al. (2008) which ranged between 0.5 and 1.1 $\mu g.g^{-1}$ dw. Finally, the increased levels of Pb detected in sites 1 and 2 would be associated to human activities, mainly to oils spills, burning and painting. In this sense Vodopivez et al. (2008) reported significant levels of Pb (112 $\mu g.g^{-1}$ dw) in surface soils Jubany station vicinity which were attributed to anthropogenic sources. In this case, as it was extensively discussed in a previous chapter (Curtosi et al. 2007) the enhanced washout caused by the abundant precipitations combined with the particular circulation regime of the water masses in the Cove would lead to the accumulation and sedimentation of the finest particulate material having adsorbed the man-produced Pb. Anyway, concentrations of Cd and Pb in sediments from Potter Cove proved to range in the same order than those reported for Maxwell Bay (Ahn et al. 1996, Kin et al. 1999). Although surface sediments showed no unexpected high values for Pb except for sites 1 and 2, it is possible that the enrichment in Cr detected in only one bivalves sample and only one limpets sample could be related to at random incorporation by these organisms of detached particles of paint which are rich in

chromium salts. This metal uptake process from soils, sediments and SPM was previously proposed for the area by Vodopivez et al. (2008) for the pair Cr-Pb. However, as there have been a great variety of paint formulations with different metal contents and Jubany station was painted more that 20 times, the existence of a great variety of metal-pollution patterns from such source of contamination is suggested. Further studies about levels of metals in seawater and materials incorporated as food will be necessary to gain a clearer picture of the bioaccumulation pattern in marine organisms from Potter Cove. In addition, attention to the influence of glacial melt water runoff on the natural background level of metals should be paid, because temporal and spatial changes in such water runoff might cause significant fluctuations in metal concentrations of the surrounding seawater and subsequently in the baseline levels of the organisms.

Learning from several previous reports where bivalve molluscs were evaluated as indicators for bioaccumulation of different metals, *Laternula elliptica* and *Adamusssium colbecki* appear as the most frequently used organisms for this purpose in the Antarctic (Ahn et al. 1996; Nigro et.al., 1997, Lohan et al. 2001). Bivalves meet the criteria commonly accepted for sentinel speciess in environmental monitoring, in terms of its abundance, accumulation capacity and tolerance against toxic effects of the pollutants (Beeby 2001). On the contrary, limpets and fish have rarely been used for heavy metal biomonitoring in Antarctica. In this work a different pattern was observed for the studied organisms. Higher levels of Cu and Pb were detected in the digestive glands from *L. elliptica* whereas higher levels of Cd, Fe an Mn were found the digestive glands from *N. concinna*. As was commented above, it's important to remark that geochemical and

hydrological characteristics along the coast where Potter Cove is opened to the Admiralty Bay (an where the limpets were collected) are different to those found in the inner Cove (where *L. elliptica* specimens were taken). This fact makes not possible a direct comparison between the accumulation capacities of these organisms.

Based on the data reported by Ahn et al. (1996) about the geochemical origin of Cu found in the studied area, levels of this metal found in *L. elliptica* could be attributed to natural sources. Also the presence of metallothioneins en digestive glands of this organism (Choi et.al., 2003) could be responsible of the observed levels of this metal. For these reasons, levels of Cu detected in *L. elliptica* were considered as baseline values for the area. The fact that sediment Cu content (that are reflecting the geochemical properties of the area) are similar to the levels found in the specimens reinforces this conclusion.

In a general view, Cd and Cu levels in organisms also agree with those reported by Ahn et al. (1996) whereas Fe, Mn levels were markedly lower. The markedly lower Pb concentration found in Potter Cove compared to Maxwell Bay probably reflects a minor anthropogenic influence.

For *N. concinna*, significantly ($p < 0.01$) higher levels of Cd, Cu, Fe, Mn and Pb found in digestive gland compared with levels from muscle and gonads agree with results reported by Ahn et al. (1999, 2002) for specimens from Marian Cove. Cd concentrations were 3 times higher in Potterr Cove specimens compared with samples from Marian Cove but Cr, Cu; Fe, Mn y Pb.were 2 to 10 times lower. Finally, Zn showed similar levels in both areas with no differences between tissues samples. The highest levels found in the digestive

gland could be reflecting that significant amounts of metals are taken up from the diet. However, very few data are currently available on metal accumulation in the gastropod molluscs with reference to metal levels in the surrounding seawater and organic matter use as food by organisms in this habitat (Ahn, 2002). Although microphytobenthos are reported as the primary food source for *N. concinna* and could be considered as the major source of metals accumulated in their tissues, data about metal concentration in diatoms are scarce for Antarctic area.

A possible explanation to the marked differences in the levels of most metal could be associated with the influence of glacial runoff during austral summer. In fact, Ahn et.al. (2004) found that the concentrations of most metals in the limpet tissue reflected the background levels in seawater, and the spatial variation of Cu, Mn, Fe and Pb concentrations in *N. concinna* tissues are likely to be related to glacier-melt water discharge during austral summer. On the contrary, the same authors suggested that Cd accumulation in the limpet tissue may be influenced by other factors such as diet and growth rate rather than melting water process. Cd seems to be taken up by phytoplankton along with phosphate and, as a result of this; it accumulates in herbivores grazing on phytoplankton and then biomagnified through the food web. This could be the situation in Potter Cove where important breeding colonies of marine mammals and seabirds would generate, throughout their phosphate-rich depositions, the adequate conditions for a high growth of microphytobenthos.

Antarctic fish constitute an important part of the marine Antarctic food webs as they prey on a variety of benthic, epibenthic and planktonic organisms, and are preyed by other fishes, squids, whales, penguins, seals and sea birds. Diet seems to be the most important source of metals for *N. coriiceps* at Potter Cove. This fish is an euriphagous feeder and changes its diet seasonally according to prey availability. According to available data for the study area the prey importance in the diet is krill > gammarid amphipods > algae (Casaux et. al. 1990). Data of metal concentrations found in this study for *N. coriiceps* are in the same order of magnitude that those previously reported by Marquez et.al. (1998), and are more in accordance with those reported by Sures and Reimann (2003) in their study of metal content in the host-parasite system constituted by *Notothenia coriiceps* and *Aspersentis megarhynchus.* Also reported previously for polar fishes (Zauke 1999), liver of the studied fish seems to accumulate Cd in comparison with the other studied tissues and sediments near the capture area. In this sense, Dalla Riva et. al. (2004) reported higher concentration of Cd in liver of the Antarctic fish *Trematomus bernacchii* compared with specimens collected ten years ago in the surrounding of Terra Nova Bay and suggested that the difference may not be due to an increasing activity of the Italian base, but better explained by factors such as the differences in sites, sampling times and the age of organisms, all factors that can modify the uptake rate of heavy metals by these organisms. In a general view, all metal levels detected in *N. coriiceps* appear to be typical for specimens collected in this zone, and differences in the metal levels might be explained by the factors before mentioned.

4.6. ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Jubany station crew and especially to Oscar Gonzalez, Lucas Ruberto and Denis Brion for their assintance during field work. This research was carried out under an agreement between the Instituto Antártico Argentino and the Facultad de Farmacia y Bioquímica of the Universidad de Buenos Aires. Field and laboratory works were supported by the Universidad de Buenos Aires (UBACyT U007), the Agencia Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (Picto 11555), the Canadian Research Chair in Ecotoxicilogy of High Latitude Ecosystems and the Québec-Ocean Strategic Network (FQRNT). Many thanks go to personal of the Institut des Sciences de la Mer à Rimouski (ISMER/UQAR) for technical and professional assistance in chemical analysis.

CHAPITRE 5

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail de thèse a porté sur l'étude et l'analyse du contenu de différents POP et métaux lourds considérés *a priori* comme importants pour l'aire étudiée, sur la base de l'expérience et de la bibliographie existante pour l'Antarctique. L'un des points à remarquer est que la Station Jubany, bien qu'il s'agisse d'un site inauguré en 1952 où l'activité humaine a lieu pendant toute l'année, possède des sols présentant de très faibles niveaux de pollution par les polluants étudiés. Cette même conclusion s'applique aussi aux trois espèces les plus importantes du biote de l'anse Potter, qui se trouve sous l'emprise directe de la station.

De l'analyse des résultats présentés aux chapitres 2, 3 et 4, il s'avère évident que pour la plupart des composés étudiés la cause principale de la pollution est représentée par l'activité locale. Cette conclusion est basée principalement sur la distribution et les caractéristiques chimiques des HAP trouvés aussi bien sur les sols superficiels et sub-superficiels que dans les sédiments et les organismes marins prédominants de la zone ciblée. Ainsi, les déversements accidentels de combustible (notamment du type gazole) produits lors des opérations de charge et décharge et les activités de combustion à basse température (importants surtout avant la signature et l'application du protocole de Madrid, Traité Antarctique) se sont avérés responsables des niveaux détectés de HAP. Ceci a été mis en évidence par l'éventail des composés détecté pour cette famille de polluants présenté au chapitre 2, qui est compatible avec les sources de pollution mentionnées. Une source locale est aussi clairement responsable de la présence de composés

organostanniques, notamment du TBT, dans les sédiments superficiels et dans certains organismes marins côtiers. Dans ce cas, l'abrasion causée par la glace flottante dans les peintures antisalissures recouvrant les coques des brise-glace et d'autres navires fréquentant l'anse provoque une pollution ponctuelle ou mesurable, caractéristique qui se reflète dans l'hétérogénéité élevée des valeurs trouvées, issue des aléas d'inclure une particule de peinture lors de l'échantillonnage. Les résultats obtenus lors de l'analyse du biote marin confortent cette conclusion; en effet il n'y a qu'un organisme, *L. elliptica*, montrant des valeurs détectables de composés de butylétain, celles-ci étant également hétérogènes comme conséquence du même phénomène de pollution dans des particules individuelles. Cet organisme a été obtenu dans la même zone où des valeurs élevées dans des sédiments ont été détectées. Des organismes présentant des stratégies d'alimentation différentes, tels que *N. coriiceps* et *N. Concinna,* n'ont pas montré de niveaux décelables de composés de butylétain. La découverte de traces de TBT et de DBT dans la zone d'ancrage et de refuge des navires polaires suggère que, bien que les peintures antisalissure soient interdites depuis plusieurs années, tous les navires n'ont pas respecté cette réglementation. Il ce peut que ce fait soit combiné avec une demi-vie prolongée de ces polluants dans le milieu marin antarctique. Le monitorage périodique et un contrôle plus strict des navires arrivant à l'anse Potter constituent des mesures de prévention qui émergent de cette étude et qui devraient être mises en place pour réduire la présence des composés de butylétain.

La source de la plupart des métaux analysés est aussi locale. Il faut pourtant observé qu'il existe deux types de sources des hauts niveaux de certains métaux. Tandis que quelques-uns sont liés clairement à un usage et à un maniement négligés, en l'occurrence le

plomb et le chrome issus des peintures d'entretien de la station, il y en a d'autres évidemment associés à la géochimie de la région, tels que le fer et le cadmium apportés par les eaux de dégel entraînant le matériel d'origine terrestre.

Finalement, l'absence de niveaux décelables de BPC infirme l'hypothèse selon laquelle la station Jubany constitue une source locale de ces composés. En plus, le transport global à longue distance de ces composés depuis leur lieu de production, qui a été avancé comme un mécanisme responsable de la présence de faibles niveaux de PCB en Antarctique, ne serait pas important dans cette région. On peut donc en conclure que dans le futur, l'optimisation des aires d'opération de combustibles, ainsi que le respect de normes plus strictes vis-à-vis du type de peintures et d'autres produits utilisés dans la région, devraient conduire à une réduction des niveaux déjà très faibles de polluants issus des sources locales à l'anse Potter.

Une autre conclusion, insoupçonnée au préalable, a découlée notamment de l'analyse de la concentration des HAP. D'une part, les caractéristiques physico-chimiques des particules de sol aux alentours de la station Jubany semblent être adéquates pour permettre une très forte adsorption de certains HAP. Ce fait, combiné avec le phénomène de "tamis renversé" subi par la couche active pendant les cycles successifs de congélation et décongélation semble déterminer l'existence de gradients verticaux de différents polluants, lesquels atteignent leur concentration maximale dans la première couche du pergélisol. Ce comportement particulier semble être différent pour chaque type de composé, tel que le montrent les divers coefficients d'accumulation présentés au chapitre 2. En ce sens, ce sont

les caractéristiques physico-chimiques des HAP au poids moléculaire moyen, comme le fluorène, l'anthracène et le phénanthrène qui favorisent davantage ce processus et déterminent des valeurs d'enrichissement de 2 ordres de grandeur par rapport à leurs concentrations en surface. Cette découverte met l'accent sur le fait que seulement un monitorage tridimensionnel, incluant la verticale et non seulement la surface, pourra donner un aperçu plus complet de la situation environnementale de certains types de polluants, en l'occurrence les HAP dans des régions comme l'anse Potter.

Un autre fait significatif, qui avait été mentionné dans d'autres études (spécialement dans l'Arctique) mais qui n'a jamais été décrit dans la zone d'étude, est le rôle du pergélisol en tant que barrière de faible perméabilité pour les HAP. Des études ultérieures devront répondre à la question : est-ce que ce comportement du pergélisol par rapport au HAP peut s'étendre à d'autres composés qui polluent l'Antarctique et d'autres régions de climat froid extrême ou bien s'il s'agit d'un phénomène local ?. Or, le comportement du pergélisol dans la région ciblée nous a permis de tirer une conséquence insoupçonnée liée au réchauffement global et à ses possibles effets environnementaux dans des régions côtières marines antarctiques affectées par la présence de HAP ou d'autres polluants présentant des propriétés physico-chimiques similaires. Si ce phénomène de réchauffement continue d'affecter la péninsule Antarctique au même niveau actuel, le dégel inévitable du pergélisol et l'accroissement du lavage des sols produit par un régime de pluie accru, pourraient provoquer un déversement massif et soudain des polluants qui étaient retenus dans cette couche congelée. Ce phénomène, qui aurait des conséquences négatives d'une portée imprévisible sur le biote marin de cet écosystème polaire extrêmement sensible, pourrait

aussi avoir lieu dans d'autres environnements marins côtiers présentant des caractéristiques similaires.

En outre, ce travail a mis en évidence l'importance des caractéristiques océanographiques de l'anse Potter sur la distribution des polluants provenant du sol et qui sont évidemment entraînés vers le bassin sous l'effet de l'écoulement. Tel que décrit au chapitre 1 et au cours de la discussion au chapitre 2, le système de courants détermine l'existence de régions (points 1 et 2 de l'échantillonnage) qui deviennent de véritables "réservoirs" de matériel particulaire et qui en reçoivent une quantité supérieure au reste des points de l'anse, voire les points les plus proches. Puisque ce matériel, étant donné ses propriétés physico-chimiques, possède une haute capacité d'adsorber des polluants, ces réservoirs accumulent ceux-ci et atteignent des concentrations supérieures au reste du système étudié. Ce phénomène a bien été mis en évidence lors de l'évaluation de la concentration de HAP dans les sédiments de l'anse Potter et les régions réservoir devront être prévues dans une éventuelle étude de monitorage de polluants.

Un autre fait d'importance qui découle des résultats de cette thèse est le phénomène que l'on pourrait appeler l'"anomalie du phénanthrène", quant à la prédominance significative de ce composé dans tous les échantillons obtenus dans la région d'étude, ceux-ci étant soit biotiques ou abiotiques. On pourrait penser à un problème méthodologique mais tous les contrôles menés dans les échantillons de sols, de sédiments et de tissus biologiques, expliqués largement aux chapitres 2 et 3, semblent pourtant infirmer cette hypothèse. C'est pour cela que l'on conclut que cette "anomalie du phénanthrène" est un

phénomène réel. Comme il a été avancé notamment au chapitre 2, cet enrichissement en phénanthrène pourrait être lié à une combinaison complexe de facteurs, dont les caractéristiques du composé lui-même (solubilité en eau, log K_{ow} et pression de vapeur), les propriétés du sol et les possibilités de dégradation aussi bien par des processus physiques, chimiques que biologiques. La découverte des causes qui déterminent cet enrichissement sélectif demandera de futurs travaux de terrain (aussi bien dans la même région précédemment étudiée que dans d'autres régions antarctiques où il existe un impact anthropogénique) et des études en laboratoire et constitue des pistes de recherche à developper à partir des résultats de cette étude.

De tout ce qui vient d'être exposé, la présente étude non seulement constitue un monitorage complet susceptible d'établir le statut environnemental des alentours de la station antarctique Jubany mais elle avance aussi l'existence de phénomènes liés à la dynamique des polluants dans un écosystème polaire (réservoirs de MPS, anomalie du phénanthrène, gradients de concentration verticaux et le pergélisol en tant que barrière de perméabilité). Ces phénomènes n'avaient pas été mentionnés précédemment pour la région et constituent dans quelques cas des processus inédits qui, bien que requérant une confirmation par de nouvelles études, vont contribuer à la mise en place d'éventuels plans de monitorage et à la prise de nouvelles et meilleures mesures environnementales non seulement dans la région d'étude mais aussi dans d'autres régions polaires présentant des caractéristiques similaires.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Adebusoye SA, Picardal FW, Ilori MO, Amund OO. 2008. Evidence of aerobic utilization of di-ortho-substituted trichlorobiphenyls as growth substrates by *Pseudomonas* sp. SA-6 and *Ralstonia* sp. SA-4. Environmental Microbiology, 10:1165-74.

Ahn IY, Kang J, Kim KW. 2001. The effect of body size on metal accumulations in the bivalve *Laternula elliptica*. Antarctic Science, 13: 355-362.

Ahn IY, Kim KW, Choi HJ. 2002. A baseline study on metal concentrations in the Antarctic limpet *Nacella concinna* (Gastropoda: Patellidae) on King George Island: variations with sex and body parts. Baseline / Marine Pollution Bulletin, 44: 421-431.

Ahn IY, Lee SH, Kim KT, Shim JH, Kim DY. 1996. Baseline Heavy Metal Concentrations in the Antarctic Clam, *Laternula elliptica* in Maxwell Bay, King George Island, Antarctica. Marine Pollution Bulletin, 32: 592-598.

Aislabie J, Balks M, Astori N, Stevenson G, Symons R. 1999. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fuel-oil contaminated soils, Antarctica. Chemosphere, 39: 2201-2207.

Aislabie, J, Foght J, Saul D. 2000. Aromatic-hydrocarbon degrading bacteria isolated from soil near Scott Base, Antarctica. Polar Biology, 23: 183-188.

Aislabie J, Frasser R, Duncan S, Farrell RL. 2001. Effects of oil spills on microbial heterotrophs in Antarctic soils. Polar Biology, 24: 308-13.

Al-Khashman OA. 2004. Heavy metal distribution in dust, street dust and soils from the work place in Karak Industrial Estate, Jordan. Atmospheric Environment, 38: 6803-6812.

Alzieu C. 1996. Biological effects of tributyltin on marine organisms. In: de Mora SJ (ed.) *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge. pp 167-211.

Alzieu C. 2000. Impact of tributyltin on marine invertebrates. Ecotoxicology 9: 71-76.

Anderson DM, Pusch R, Penner E. 1978. Physical and thermal properties of frozen ground. In: Andersland OB, Anderson DM (eds.) *Geotechnical engineering for cold regions*, vol. 2. McGraw-Hill, New York. pp. 37-102.

Anderson RA. 1997. Chromium as an essential nutrient for humans. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 26: S35-S41.

Asmub M, Mullendersb LHF, Hartwig A. 2000. Interference by toxic metal compounds with isolated zinc finger DNA repair proteins. Toxicology Letters, 112-113: 227-231.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 1995. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta 458 pp.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. Toxicological Profile for Chromium. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 421 pp.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2000. Toxicological Profile for Manganese. U.S. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, 466 pp.

Bacci E, Calamari D, Gaggi C, Fanelli R, Focardi S, Morosini M. 1986. Chlorinated hydrocarbons in lichen and moss samples from the Antarctic Peninsula. Chemosphere, 15: 747-754.

Baral A, Engelken R, Stephens W, Farris J, Hannigan R. 2006. Evaluation of aquatic toxicities of chromium and chromium-containing effluents in reference to chromium electroplating industries. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 50: 496-502.

Bargagli R, Sanchez-Hernandez JC, Martella L, Monaci F. 1998. Mercury, cadmium and lead accumulation in Antarctic mosses growing along nutrient and moisture gradients. Polar Biology, 19: 316-322.

Bargagli R, Sánchez-Hernandez JC, Monaci F, Foccardi S. 2000. Environmental factors promoting bioaccumulation of Hg and Cd in Antarctic marine and terrestrial organisms. In: Davison W, Howard-Williams C, Broady P (eds) *Antarctic Ecosystems: models for Wider Ecological Understanding*, Chapter 42. The Caxton Press, Cristchurch, New Zealand. pp 308-314.

Barrera-Oro ER, Marschoff ER, Casaux RJ. 2000. Trends in relative abundance of fjord Notothenia rossii, Gobionotothen gibberifrons and Notothenia coriiceps at Potter Cove, South Shetland Islands, after commercial fishing in the area. CCAMLR Science, 7: 43-52.

Barthe M, Pelletier É. 2003. Selective extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from contaminated sediments using a high molecular weight surfactant. Proceeding 2nd International Symposium on Contaminated Sediments. Québec, Canada. pp 113-118.

Batley G. 1996. The distribution and fate of tributyltin in the marine environment. In: de Mora SJ (ed.) *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge. pp. 139-166.

Baumard P, Budzinski H, Garrigues P. 1998. Polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments and mussels of the western Mediterranean Sea. Environmental Toxicology and Chemistry, 17: 765-776.

Bauw DH, de Wilde PGM, Rood GA, Aalbers TG. 1991. A standard leaching test, including solid phase extraction, for the determination of PAHs leachability from waste materials. Chemosphere, 22: 713-722.

Bedard DL, Quensen III JF. 1995. Microbial reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls. In: Young LY, Cerniglia CE (eds) *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals*. Wiley-Liss, New York. pp 127-216.

Bennett RF. 1996. Industrial manufacture and applications of tributyltin compounds. In: de Mora SJ (ed.) *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press. pp. 21-61.

Bícego MC, Weber RR, Gonçalves Ito R. 1996. Aromatic hydrocarbons on surface waters of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Marine Pollution Bulletin, 32: 549-553.

Bicego MC, Zanardi E, Ito RG, Webber RR. 1998. Hydrocarbons in surface sediments of Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Pesquisas Antarticas Brasileiras, 3: 15-21.

Biggar KW, Haidar S, Nahir M, Jarrett PM. 1998. Site investigations of fuel spill migration into permafrost. Journal of Cold Region Engineering, 12: 84-104.

Bird DJ, Rotchell JM, Hesp SA, Newton LC, Hall NG, Potter IC. 2008. To what extent are hepatic concentration of heavy metals in *Anguilla anguilla* at a site in a contaminated estuary related to body size and age and reflected in the metallothionein concentrations. Environmental Pollution, 151: 641-651.

Blumer M. 1976. Polycyclic aromatic compounds in nature. Scientific American, 234: 34-45.

Bodin N, Le Loch F, Caisey X, Le Guellec AM, Abarnou A, Loizeau V, Latrouite D. 2008. Congener-specific accumulation and trophic transfer of polychlorinated biphenyls in spider crab food webs revealed by stable isotope analysis. Environmental Pollution, 15: 1252-1261.

Boutron CF, Patterson CC. 1986. Relative levels of natural and anthropogenic lead in recent Antarctic snow. Journal of Geophysical Research, 92: 8454-8464.

Borghini F, Grimalt JO, Sanchez-Hernandez JC, Bargagli R. 2005. Organochlorine pollutants in soils and mosses from Victoria Land (Antarctica). Chemosphere, 58: 271-278.

Brion D, Pelletier E. 2005. Modeling PAHs adsorption and sequestration in freshwater and marine sediments. Chemosphere, 61: 867-876.

Bryan GW, Burt GR, Gibbs PE, Pascoe PL. 1993. *Nassarius reticulatus* (Nassariidae: Gastropoda) as an indicator of tributyltin pollution before and after TBT restrictions. Journal of the Marine Biological Association of the United Kingdom, 73: 913-929.

Burger J. 2008. Assessment and management of risk to wildlife from cadmium. Science of the Total Environment, 389: 37-45.

Burton JD, Statham PJ. 1990. Trace metals in seawater. In: Furness RW, Rainbow PS (eds.) Heavy Metals in the Marine Environment, Chapter 2. CRC Press, Boca Raton, Florida. pp 5-25.

Bustamante P, Bocher P, Chérel Y, Miramand P, Caurant F. 2003. Distribution of trace elements in the tissues of benthic and pelagic fish from the Kerguelen Islands. The Science of the Total Environment, 313: 25-39.

Cadée G.C. 1999. Shell damage and shell repair in the Antarctic limpet Nacella concinna from King George Island. Journal of Sea Research, 41: 149-161.

Carmichael LM, Pfaender FK. 1997. Polynuclear aromatic hydrocarbon metabolism in soils: relationship to soil characteristics and preexposure. Environmental Toxicoligy and Chemistry, 6: 666-675.

Cerniglia CE. 1992. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Biodegradation, 3: 351-368.

Champ MA. 2000. A review of organotin regulatory strategies, pending actions, related costs and benefits. The Science of the Total Environment, 258: 21-71.

Chiou CT, McGroddy SE, Kile DE. 1998. Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. Environmental Science and Technology, 32: 264-269.

Cincinelli A, Martellini T, Bittoni L, Russo A, Gambaro A, Lepri L. 2008. Natural and anthropogenic hydrocarbons in the water column of the Ross Sea (Antarctica). Journal of Marine Systems, 73: 208-220.

Clarke A, Law R. 1981. Aliphatic and aromatic hydrocarbons in benthic invertebrates from two sites in Antarctica. Marine Pollution Bulletin, 12: 10-14.

Clarke A. 1988. Seasonality in the Antarctic environment. Comparative Biochemistry and Physiology, 90B: 461-473.

Coates JT, Elzerman AW, Garrison, AW. 1985. PAH uptake by plants: methodology and initial investigations. EPA/600/D-85/036.

Cornelissen G, Gustafsson O, Bucheli TD, Jonker MTO, Koelmans AA, Van Noort PCM. 2005. Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. Environmental Science and Technology, 39: 6881-6895.

Corsolini S, Ademollo N, Focardi S. 2003. Persistent organic pollutants in selected organisms of an Antarctic benthic community. Organohalogen Compounds, 61: 329-332.

Coulon F, Pelletier E, Gourhant L, Delille D. 2005. Effects of nutrient and temperature on degradation of petroleum hydrocarbons in contaminated sub-Antarctic soil. Chemosphere, 58: 1439-1448.

Counter SA, Buchanan LH, Ortega F. 2008. Zinc protoporphyrin levels, blood lead levels and neurocognitive deficits in Andean children with chronic lead exposure. Clinical Biochemistry, 41: 41-47.

Countway E, Dickhut RM, Canuel EA. 2003. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary Rebecca. Organic Geochemistry, 34: 209-224.

Cripps GC. 1989. Problems in the identification of anthropogenic hydrocarbons against natural background levels in the Antarctic. Antarctic Science, 1: 307-312.

Cripps GC. 1990. Hydrocarbons in the Antarctic marine environment monitoring and background. International Journal of Environmental and Analytical Chemistry, 55: 3-13.

Cripps GC. 1992a. The extent of hydrocarbon contamination in the marine environment from a research station in the Antarctic. Marine Pollution Bulletin, 25: 288-292.

Cripps GC. 1992b. Natural and anthropogenic hydrocarbons in the Antarctic marine environment. Marine Pollution Bulletin, 25: 266-273.

Cripps GC, Priddle J. 1991. Review: Hydrocarbons in the Antarctic marine environment, Antarctic Science, 3: 233-250.

Cripps GC. 1994. Hydrocarbons in the seawater and pelagic organisms of the Southern Ocean. Polar Biology, 10: 393-402.

Cripps GC, Priddle J. 1995. Hydrocarbon content of an Antarctic infaunal bivalve-historical record or life cycle changes? Antarctic Science, 7: 127-136.

Cripps GC, Shears JR. 1997. The fate in the marine environment of the minor diesel fuel spill from an Antarctic research station. Environmental Monitoring and Assessment, 46: 221-232.

Crockett AB, White GJ. 2003. Mapping sediment contamination and toxicity in Winter Quarters Bay, McMurdo station, Antarctica. Environmental Monitoring and Assessment, 85: 257-275.

Crossgrove J, Zheng W. 2004. Manganese toxicity upon overexposure. NMR in Biomedicine, 17: 544-553.

Curtosi A, Pelletier E, Vodopivez CL, Mac Cormack WP. 2007. Distribution pattern of PAHs in soil and surface marine sediments near Jubany Station (Antarctica). Possible role of permafrost as a low-permeability barrier. Science of the Total Environment, 383: 193-204.

Damiens G, Mouneyrac C, Quiniou F, His E, Gnassia-Barelli M, Roméo M. 2006. Metal bioaccumulation and metallothionein concentrations in larvae of *Crassostrea gigas*. Environmental Pollution, 140: 492-499.

Deb SC, Araki T, Fukushima T. 2000. Polycyclic aromatic hydrocarbons in fish organs. Marine Pollution Bulletin, 40: 882-885.

Delille D, Pelletier E. 2002. Natural attenuation of diesel-oil contamination in a subantarctic soil (Crozet Island). Polar Biology, 25: 682-687.

Del Valle RA, Tatur A, Lusky JC, Gomez Izquierdo DR. 2004. Cambios morfológicos recientes en lagos de la Península Potter, Isla 25 de Mayo, Islas Shetland del Sur, Antártida. Revista de la Asociación Geológica Argentina, 59: 443-450.

de Mora SJ. 1996. The tributyltin debate: ocean transportation versus seafood harvesting. In: de Mora SJ (ed.) *Tributyltin: case study of an environmental contaminant*. Cambridge University Press, Cambridge. pp 1-20.

Dhargalkar VK, Bhosle NB. 1987. Hydrocarbons in benthic marine algae of the Vestfold Hills, Antártica. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 38: 313-317.

Douabul AAZ, Heba HMA, Fareed KH. 1997. Polynuclear aromatic hydrocarbon in fish from the Red Sea Coast of Yemen. Hydrobiology, 352: 251-262.

Duquesne S, Riddle M, Schulz R, Liess M. 2000. Effects of contaminants in the Antarctic environment —potential of the gammarid amphipod crustacean *Paramorea walkeri* as a biological indicator for Antarctic ecosystems based on toxicity and bioacccumulation of copper and cadmium. Aquatic Toxicology, 49: 131-143.

Enell A, Reichenberg F, Warfvinge P, Ewald G. 2004. A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil. Chemosphere, 54: 707-715.

Enzenbacher DJ. 1992. Antarctic tourism and environmental concern. Marine Pollution Bulletin 25: 258-265.

Eriksson M, Sodersten E, Yu Z, Dalhammar G, Mohn WW. 2003. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons at low temperature under aerobic and nitrate-reducing conditions in enrichment cultures from Northern soils. Applied and Environmental Microbiology, 69: 275-284.

Farag AM, May T, Marty GD, Easton M, Harper DD, Little EE, Cleveland L. 2006. The effect of chronic chromium exposure on the health of Chinook Salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). Aquatic Toxicology, 76: 246-257.

Faroon OM, Keith S, Jones D, De Rosa C. 2001. Carcinogenic effects of polychlorinated biphenyls. Toxicology and Industrial Health, 17: 41-62.

Fent K. 1996. Ecotoxicology of organotin compounds. Critical Reviews in Toxicology, 26: 1-117.

Ferguson SH, Franzmann PD, Revill AT, Snape I, Rayner JL. 2003. The effects of nitrogen and water on mineralisation of hydrocarbons in diesel-contaminated terrestrial Antarctic soils. Cold Regions Science and Technology, 37: 197-212.

Fernandes C, Fontaínhas-Fernandes A, Peixotto F, Salgado NA. 2007. Bioaccumulation of heavy metals in *Liza saliens* from the Esmoriz-Paramos coastal lagoon, Portugal. Ecotoxicology and Environmental Safety, 66: 426-431.

Filipkowska A, Lubecki L, Kowalewska G. 2005. Polycyclic aromatic hydrocarbon analysis in different matrices of the marine environment. Analytica Chimica Acta, 547: 243-254.

Focardi S, Bargagli R, Corsolini S. 1995. Isomer-specific analysis and toxic potential evaluation of polychlorinated biphenyls in antarctic fish, seabirds and Weddell seals from Terra Nova Bay (Ross Sea). Antarctic Science, 7: 31-35.

Ford T, Ryan D. 1995. Toxic metals in aquatic ecosystems: a microbiological perspective. Environmental Health Perspectives, 103(Suppl 1): 25-28.

Følsvik N, Brevik EM, Berge JA. 2002. Organotin compounds in a Norwegian fjord. A comparison of concentration levels in semipermeable membrane devices (SPMDS), blue mussels (*Mytulis edulis*) and water samples. Journal of Environmental Monitoring, 4: 280-283.

Fuoco R, Colombini MP, Ceccarini A, Abete C. 1996. Polychlorobiphenyls in Antarctica. Microchemical Journal, 54: 384-390.

Gambado A, Manodori L, Sangrando R, Cincinelli A, Capodaglio G, Cescon P. 2005. Atmospheric PCB Concentrations at Terra Nova Bay, Antarctica. Environmental Science and Technology, 39: 9406-9411.

Geiger JG, Buikema Jr, AL. 1982. Hydrocarbons depress growth and reproduction of *Daphnia pulex* (Cladocera). Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences, 3: 830-836.

Ghosh U, Gillette JS, Luthy RG, Zare RN. 2000. Microscale location, characterization and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on Harbor sediment particles. Environmental Science and Technology, 34: 1729-1736.

Gibbs PE & Bryan, GW. 1996. Tributyltin: case study of an environmental contaminant. , Cambridge University Press, Cambridge.

Gichner T, Žnidar I, Száková J. 2008. Evaluation of DNA damage and mutagenicity induced by lead in tobacco plants. Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental mutagenesis, 652: 186-190.

Gocht T, Moldenhauer KM, Püttmann W. 2001. Historical record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals in floodplain sediments from the Rhine River (Hessisches Ried, Germany). Applied Geochemistry, 16: 1707-17821.

Godagnone RE. 1997. Península Potter (Isla 25 de Mayo) Antártida Argentina. Mapa detallado de suelos, escala 1:10000. Contribución del Instituto Antártico Argentino, 448: 1-45.

Green G, Nichols PD. 1995. Hydrocarbons and sterols on marine sediments and soils at Davis Station, Antarctica. Antarctic Science 7: 137-144.

Grimwood M, Dixon E. 1997. Assessment of risks posed by List II metals to "Sensitive Marine Areas" (SMAs) and adequacy of existing environmental quality standards (EQSs) for SMA protection. WRc Report CO 4278/10435-0 to English Nature.

Grotti M, Soggia F, Lagomarsino C, Dalla Riva S, Goessler W, Francesconi KA. 2008. Natural variability and distribution of trace elements in marine organisms from Antarctic coastal environments. Antarctic Science, 20: 39-51.

Hall M, Grover PL. 1990. Polycyclic aromatic hydrocarbons: metabolism, activation and tumour initiation. In: Cooper CS, Grover PL (eds.) *Chemical carcinogenesis and mutagenesis*, vol. 1. Springer-Verlag, Berlin. pp 327–72.

Hebert A, Murdoch Luikerb M. 1996. Genetic effects of contaminant exposure - towards an assessment of impacts on animal populations. The Science of the Total Environment. 191: 23-58.

Hellou J, Mackay D, Fowler B. 1995. Bioconcentration of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments to muscle of fish. Environmental Science and Technology, 29: 2555-2560.

.Honda K,. Yamamoto Y, Kato H and Tatsukawa R. 1987. Heavy metal accumulations and their recent changes in southern minke whales *Balaenoptera acutorostrata*. *Arch.* Environmental Contamination and Toxicology. 16. 209-216.

Hyötyläinen T, Oikari A. 1999. Assessment of toxicity hazards of dredged lake sediment contaminated by creosote. The Science of the Total Environment, 243-244: 97-105.

IARC (International Agency for Research on Cancer. 1983. Evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Polynuclear Aromatic Compounds, Part 1, Chemical, Environmental and Experimental Data. Vol 32. Lyon. 477 pp.

International Maritime Organization. 1999. Anti-fouling systems, moving towards the non-toxic solution. Focus on IMO International Maritime Organization, London, UK. Pp 13-16.

ISO (International Organization for standardization). 1995. Soil quality determination of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAH)—high performance liquid chromatographic (HPLC) method, ISO 13877.

Jacobson JL, Jacobson SW. 1996. Intellectual Impairment in Children Exposed to Polychlorinated Biphenyls in Utero. New England Journal of Medicine, 335:783-789

Järup L. 2003. Hazards of heavy metal contamination. British Medical Bulletin, 68:167-182.

Joiris C, Holsbeek L 1992. Ecotoxicology of stable pollutants in Antarctic marine ecosystems: mercury and organochlorines. In: Caschetto S (ed) *Belgian Scientific Research Programme in Antarctica: scientific results of Phase 2 (Oct 1988-May 1992).* Volume 1: *Plankton ecology and marine biogeochemistry*. Science Policy Office of Belgium, Brussels. 222 pp.

Joiris C, Overloop W. 1991. PCBs and organochlorine pesticides in phytoplankton and zooplankton in the Indian sector of the Southern Ocean. Antarctic Science, 3: 371-377.

Jonsson G, Bechmann RK, Bamber SD Baussant T. 2004. Bioconcentration, biotransformation and elimination of polycyclic aromatic hydrocarbons in sheepshead minnows (*Cyprinodon variegatus*) exposed to contaminated seawater. Environmental Toxicology and Chemistry, 23: 1538-1548.

Joseph P; Muchnok TK, Klishis ML,; Roberts JR, Antonini J; Whong WZ, Ong TM. 2001. Cadmium-induced cell transformation and tumorigenesis are associated with transcriptional activation of c-fos, c-jun, and c-myc proto-oncogenes: Role of cellular calcium and reactive oxygen species. Toxicological sciences, 61:295-303.

Kallenborn R., Oehme M., Wynn-Williams DD., Schlabach M. and Harris J. 1998. Ambient air levels and atmospheric long-range transport of persistent organochlorines to Signy Island, Antarctica. Science of the. Total Environmental. 221-3.. 167-180.

Kan AT, Fu G, Tomson MB. 1994. Adsoption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment. Environmental Science and Technology, 28: 859-867.

Keith LH, Telliard WA. 1979. Priority pollutants I-A perspective view. Environmental Science and Technology, 13: 416-423.

Kelly CA, Law RJ, Emerson SH. 2000. Methods for analysis for hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine samples. Aquatic Environment Protection Analytical Methods Nº 12, CEFAS, Lowestoft, UK. 18 pp.

Kennicutt II MC, Mcdonald TJ, Denoux GJ Mcdonald SJ. 1992a. Hydrocarbons contamination on the Antarctic Peninsula. I. Arthur Harbor-subtidal sediments. Marine Pollution Bulletin, 24: 499-506.

Kennicutt II MC, Mcdonald TJ, Denoux GJ, Mcdonald SJ. 1992b. Hydrocarbon contamination on the Antarctic Peninsula II. Arthur Harbor inter and subtidal limpets (*Nacella concinna*). Marine Pollution Bulletin, 24: 506-511.

Kennicut II MC, Sweet ST. 1992. Hydrocarbon contamination on the Antarctic Peninsula III.The Bahía Paraíso-two years after spill. Marine Pollution Bulletin, 25: 303-306.

Kennicutt II MC, Sweet ST, Fraser WR, Stockton WL, Culver M. 1991. Grounding of the Bahía Paraíso at Arthur Harbor, Antarctica I. Distribution and fate of oil spill related hydrocarbons. Environmental Science and Technology, 25: 509-518.

Kennicutt II MC, McDonald SJ, Sericano JL, Boothe P, Oliver J, Safe S, Presley BJ, Liu H, Wolfe D, Wade TL, Crockett A, Bockus D. 1995. Human contamination of the marine environment: Arthur Harbor, and McMurdo Sound, Antarctica. Environmental Science and Technology, 29: 1279-1287.

King CK, Riddle MJ. 2001. Effects of metal contaminants on the development of the common Antarctic sea urchin Sterechinus neumayeri and comparisons of sensitivity with tropical and temperate echinoids. Marine Ecology Progress Series, 215: 143-154.

Klánová J, Matykiewiczová N, Máčka Z, Prošěk P, Láska K, Klán. 2008. Persistent organic pollutants in soils and sediments from James Ross Island, Antarctica. Environmental Pollution, 152: 416-423.

Klöser H, Ferreyra G, Schloss I, Mercuri G, Laturnus F, Curtosi A. 1994. Hydrography of Potter Cove, a small flord-like inlet on King George Island (South Shetland). Estuarine, Coastal and Shelf Science, 38: 523-537.

Krauss M, Wilcke W. 2002. Sorption strength of persistent organic pollutants in particle-size fractions of urban soils. Soil Science Society of American Journal, 66: 430-437.

Langston W. 1990. Toxic effects of metal and the incidence of metal pollution in marine ecosystems.In: Furness RW, Rainbow PS (eds.) Heavy Metals in the Marine Environment. Chapter 7. CRC Press, Boca Raton, Florida. pp 101-122.

Laughlin RB, French W, Guard HE. 1986. Accumulation of bis(tributyltin) oxide by the marine mussel Mytilus edulis. Environmental Science and Technology, 20: 884-890.

Law R, Allchin CR, Morris RJ. 1995. Uptake of organochlorines (chorobiphenyls, dieldrin total PCB and DDT) in bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*) from Cardigan Bay, West Wales. Chemosphere, 3: 547-560.

Laycock NLC, Schirmer K, Bols NC, Sivak JG. 2000. Optical properties of rainbow trout lenses after in vitro exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence or absence of ultraviolet radiation. Experimental Eye Research, 70: 205-214.

Lee RF. 1991. Metabolism of tributyltin by marine animals and possible linkages to effects. Marine Environmental Research, 32: 29-35.

Lenihan HS, Peterson CH, Kim SI, Conlan KE, Fairey R, McDonald C, Grabowski JH, Oliver JS. 2003. Variation in marine benthic community composition allows discrimination of multiple stressors. Marine Ecology Progress Series, 261: 63-73.

Lobban CS, Harrison PJ, Duncan MJ. 1985. The physiological ecology of seaweeds. Cambridge University Press, Cambridge, 242 pp.

Lohan M, Statham P, Peck L. 2001. Trace metals in the Antarctic softshelled clam Laternula elliptica: implications for metal pollution from Antarctic research stations. Polar Biology, 24: 808-817.

Long ER, Macdonald DD, Smith SL Calder FD. 1995. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine and estuarine sediments. Environmental Management, 19: 81-97.

Loomis D, Browning SR, Schenck AP, Gregory E, Savitz DA. 1997. Cancer mortality among electric utility workers exposed to polychlorinated biphenyls. Occupational & Environmental Medicine, 54: 720-728.

Lukowski AB, Karolewski MA, Gôrski T. 1987. Polychlorinated biphenyls in the tissues of Antarctic marine migratory birds and penguins from the breeding colony on King George Island (South Shetland Islands). Polish Polar Research, 8: 179-187.

Mac CormackWP, Fraile ER. 1997. Characterization of a hydrocarbon degrading psychrotrophic Antarctic bacterium. Antarctic Science; 9: 150-157.

Maguire RJ. 2000. Review of the persistence, bioaccumulation and toxicity of tributyltin in aquatic environments in relation to Canada's toxic substances management policy. Water Quality Research Journal of Canada, 35: 633-679.

Mallin K, McCann K, D'Aloisio A, Freels S, Piorkowski J, Dimos J, Persky V. 2004. Cohort Mortality Study of Capacitor Manufacturing Workers, 1944-2000. Journal of Occupational & Environmental Medicine, 46: 565-576.

Martins CC, Bícego MC, Taniguchi S, Montone RC. 2004. Aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments in Admiralty Bay, King George Island, Antarctica. Antarctic Science, 16: 117-122.

Marwood CA, Smith REH, Solomon KR, Charlton MN, Greenberg BM. 1999. Intact and photomodified Polycyclic Aromatic Hydrocarbons inhibit photosynthesis in natural assemblages of Lake Erie phytoplankton exposed to solar radiation. Ecotoxicology and Environmental Safety, 44: 322-327.

Matthiessen P, Gibbs PE. 1998. Critical appraisal of the evidence for tributyltin-mediated endocrine disruption in mollusks. Environmental Toxicology and Chemistry, 17: 37-43.

Mazzera D, Hayes T, Lowenthal D, Zielinska B. 1999. Quantification of polycyclic hydrocarbons in soil at McMurdo Station, Antarctica. The Science of the Total Environment, 229: 65-71.

McCarthy K, Walker L, Vigoren L. 2004. Subsurface fate of spilled petroleum hgydrocarbons in continuous permafrost. Cold Region Science and Technology, 38: 43-54.

McCarthy LH, Stephens GR, Whythe DM, Peddle J, Harbicht S, Lafontaine C, Gregor DJ. 1997. Baseline studies in the Slave River, NWT, 1990-1994: Part II. Body burden contaminants in whole fish tissue and livers. Science of the Total Environment, 197: 55-86.

Mercuri G, Iken K, Ledesma B, Dubois RF. 1998. On the distribution patterns and density of the Antarctic infaunal bivalve *Laternula elliptica* in Potter Cove, King George Island, Antarctica. Berichte zur Polarforschung, 299: 137-143.

Meador JP, Collier TK, Stein JE. 2002. Determination of a tissue and sediment threshold for tributyltin to protect prey species of juvenile salmonids listed under the US Endangered Species Act. Aquatic Conseration: Marine and Freshwaters Ecosystems, 12: 539-551.

Michel P, Averty B. 1999. Contamination of French Coastal Waters by Organotin Compounds - 1997 Update. Marine Pollution Bulletin, 38: 268-275.

Miller HC, Mills GN, Bembo DG, MacDonald JA, Evans CW. 1999. Induction of cytochrome P4501A (CYP1A) in Trematomus bernacchii as an indicator of

environmental pollution in Antarctica: assessment by quantitative RT-PCR. Aquatic Toxicology, 44: 183-193.

Montone RC, Taniguchi S, Weber RR. 2003. PCBs in the atmosphere of King George Island, Antarctica Science of The Total Environment, 308: 167-173.

Montone RC, Taniguchi S, Boian C, Weber RR. 2005. PCBs and chlorinated pesticides (DDTs, HCHs and HCB) in the atmosphere of the southwest Atlantic and Antarctic oceans. Marine Pollution Bulletin, 50: 778-782.

Mooibroek D, Hoogerbrugge R, Stoffelsen BHG, Dijkman E, Berkhoff EA, Hogendoorn. 2002. Comparison of various extraction techniques for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in worms. Journal of Chromatography A, 975: 165-173.

Morgan P, Watkinson RJ. 1992. Factors limiting the supply and efficiency of nutrient and oxygen supplements for in situ biotreatment of contaminated soil and groundwater. Water Research 26: 73-8.

Naes K, Knutzen J, Berglind L. 1995. Occurrence of PAH in marine organisms and sediments from smelter discharge in Norway. Science of The Total Environment, 163: 93-106.

NAS (National Academy of Science). 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbons: Evaluation of sources and effects. National Academy Press, Washington, DC.

Nassar CAG, Lavrado HP, Yoneshigue-Valentin Y. 2002. Effects of iron-ore particles on propagule release, growth and photosynthetic performance of *Sargassum vulgare* C. Agardh (Phaeophyta Fucales). Revista Brasileira de Botanica, 25: 459-468.

NTP (National Toxicology Program). 2006. NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl (PCB 153) (CAS No. 35065-27-1) in female Harlan Sprague-Dawley rats (Gavage studies). National Toxicology Program Technical Report Series, 529: 4-168.

Negoita TG, Covaci A, Gheorghe A, Schepens P. 2003. Distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in soils from the East Antarctic coast. Journal of Environmental Monitoring, 5: 281-286.

Negri AP, Hales LT, Battershill C, Wolff C, Webster NC. 2004. TBT contamination identified in Antarctic marine sediments. Marine Pollution Bulletin, 48: 1142-1144.

Negri A, Burns K, Boyle S, Brinkman D, Webster N. 2006. Contamination in sediments, bivalves and sponges of McMurdo Sound, Antarctica. Environmental Pollution, 143: 456-467.

Nfon E, Cousins IT. 2006. Interpreting time trends and biomagnification of PCBs in the baltic region using the equilibrium lipid partitioning approach. Environmental Pollution, 144: 994-1000.

Nfon E, Cousins IT, Broman D. 2008. Biomagnification of organic pollutants in benthic and pelagic marine food chains from the Baltic Sea. The Science of the Total Environment, 397: 190-204.

Omae I. 2003. Organotin antifouling paints and their alternatives. Applied Organometallic Chemistry. 17: 81-105.

Parrish CC. 1999. Determination of total lipid, lipid classes, and fatty acids in aquatic samples.. In: Arts MT, Wainman BC (eds.) *Lipids in Freshwater Ecosystems*. Springer-Verlag, New York. pp 4-20.

Pelletier E. 1995. Environmental organometallic chemistry of mercury, tin and lead. Present status ans perspectives. In Turner D, Tessier A (eds.) *Metal speciation and bioavailability in aquatic systems*. Willey & Sons, Chichester, UK. pp 103-148.

Pelletier E, Normandeau C. 1997. Distribution of butyltin compounds in Mussels and Seastars of the St-Lawrence Estuary. Environmental Technology, 18: 1203-1208.

Pelletier E, Delille D, Delille B. 2004. Crude oil bioremediation in sub-Antarctic intertidal sediments: chemistry and toxicity of oiled residues. Marine Environmental Research, 57: 311-327.

Petruzzelli L, Celi L, Cignetti A, Marsan FA. 2002. Influence of soil organic matter on the leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil. Journal of Environmental Science and Health, Part B Pesticides Food Contamination and Agriculture Wastes, 37: 187-199.

Piedrafita B, Erceg S, Cauli O, Monfort P, Felipo V. 2008. Developmental exposure to polychlorinated biphenyls PCB153 or PCB126 impairs learning ability in young but not in adult rats. European Journal of Neuroscience, 27: 177-182.

Platt HM, Mackie PR. 1980. Distribution and fate of aliphatic and aromatic hydrocarbons in Antarctic fauna and the environment. Helgoländer Meeresuntersuchungen, 33:236-245.

Prahl FG, Carpenter R. 1983. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-phase associations in Washington coastal sediment. Geochimica et Cosmochimica Acta, 47: 1013-1023.

Qiao M, Wang C, Huang S, Wang D, Wang Z. 1999. Composition, sources, and potential toxicological significance of PAHs in the surface sediments of the Meiliang Bay, Taihu Lake, China. Environment International, 32: 28-33.

Reader S, Pelletier E. 1992. Identification and determination of butyltin compounds by gas chromatography-iontrap spectrometry. Analytical Chimical Acta, 262: 307-314.

Ren L, Huang XD, McConkey BJ, Dixon DG, Greenberg BM. 1994. Photoinduced toxicity of three polycyclic aromatic hydrocarbons (fluoranthene, pyrene, and naphthalene) to the duckweed Lemna gibba L. G-3. Ecotoxicology and Environmental Safety, 28: 160-171.

Ren L, Zeiler LF, Dixon DG, Greenberg BM. 1996. Photoinduced effects of polycyclic aromatic hydrocarbons on *Brassica napus* (Canola) during germination and early seedling development. Ecotoxicology and Environmental Safety, 33: 73-80.

Risebrough RW, De Lappe BW, Younghans-Haug C. 1990. PCB and PCT Contamination in Winter Quarters Bay, Antarctica. Marine Pollution Bulletin, 21: 523-529.

Roese M, Drabble M. 1998. Wind-driven circulation in Potter Cove. Ber Polarforsch, 299: 40-6.

Ruberto LAM, Vazquez SC, Mac Cormack WP. 2003. Efectiveness of the natural bacterial flora, biostimulation and bioaugmentation on the bioremediation of hydrocarbon contaminated Antarctic soil. International Biodeterioration and Biodegradation, 52: 115-125.

Ruberto, LAM, Vazquez SC, Lobalbo A, Mac Cormack, WP. 2005. Psychrotolerant hydrocarbon-degrading *Rhodococcus* strains isolated from polluted Antarctic soils. Antarctic Science, 17: 47-56.

Russell RW, Lazar R, Haffner GD. 1995. Biomagnification of organochlorines in Lake Erie white bass. Environmental Toxicology and Chemistry, 14: 719-724.

Safe S. 1990. Polychlorinated biphenyls (PCBs), dibenzo-p-dioxins (PCDDs), dibenzofurans (PCDFs), and related compounds: environmental and mechanistic considerations which support the development of toxic equivalency factors (TEFs). Critical Reviews in Toxicology, 21: 51-88.

Sanchez-Pardo J, Rovira J. 1987. Hidrocarburos alifáticos y aromáticos policíclicos detectados en aguas del estrecho de Bransfield. Expedición BIOMASS III (Antarctic ´86). In: Castellvi J (ed.) *Actas del Segundo Simposyum español de estudios antárticos*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid. pp 117-124.

Santos IR, Silva-Filho EV, Schaefer CEGR, Albuquerque-Filho MR, Campos LS. 2005. Heavy metal contamination in coastal sediments and soils near the Brazilian Antarctic Station, King George Island. Marine Pollution Bulletin, 50: 185-194.

Sarradin PM, Astruc A, Desauziers V, Pinel R, Astruc M. 1991. Butyltin pollution in surface sediments of Arcachon Bay after ten years of restricted use of TBT-based paints. Environmental Technology, 12: 537-543.

Schloss I, Ferreyra GA. 2002. Primary production, light and vertical mixing in Potter Cove, a shallow coastal Antarctic environment. Polar Biology, 25: 41-48.

Schloss I, Ferreyra GA, Mercuri G, Kowalke J. 1999. Potential food availability for benthic filter feeders in an Antarctic coastal shallow environment: a sediment trap study. In Arntz WE, Rios C (eds.) *Magellan-Antarctic. Ecosystems that drifted apart*. Scientia Marina, 63 (Supl. 1): 99-111.

Schultz ME, Schultz RJ. 1982. Induction of hepatic tumors with 7,12-Dimethylbenz(a)anthracene in two species of viviparous fishes (Genus *Poeciliopsis*). Environmental Research, 27: 337-351.

Schuman B, Alfaro JA, Evans SV. 2007. Glycosyltransferase Structure and Function. Topics in Current Chemistry, 272: 217-257.

Searl D, Cassidy FJ, King WH, Brown RA. 1970. An analytical method for polycyclic aromatic compounds in coke oven effluents by combined use of gas chromatography and ultraviolet absorption spectrometry. Analytical Chemistry, 42: 954-958.

Seligman PF, Maguire RJ, Lee RF, Hinga KR, Valkirs AO, Stang PM. 1996. Persistence and fate of tributyltin in aquatic ecosystems. In: Champ MA, Seligman PF (eds.) *Organotin: environmental fate and effects*. Chapman & Hall, London. pp 430-457.

Senger MR, Pacheco Rico E, de Ben Arizi M, Guedes Frazzon AP, Dutra Dias R, Reis Bogo M, Bonan CD. 2006. Exposure to Hg^{2+} and Pb^{2+} changes NTPDase and ecto-5'-nucleotidase activities in central nervous system of zebra fish (*Danio rerio*). Toxicology, 226: 229-237.

Shappell, N.W., Carlino-Macdonald, U., Amin, S., Kumar, S.&Sikka, H.C. 2003. Comparative metabolism of chrysene and 5-methylchrysene by rat and rainbow trout liver microsomes. Toxicological Sciences, 72, 260–266.

Sharma SK, Goloubinoff P, Christen P. 2008. Heavy metals ions are potent inhibitors of protein folding. Biochemical and Biophysichal Research Communications, 372: 341-345.

Sheppard DS, Deely JM, Edgerley WH. 1997. Heavy metal contents of meltwaters from the Ross Dependency, Antarctica. New Zeland. Journal of Marine and Freshwaters Research, 31: 313-325.

Sheppard DS, Claridge GGC, Campbell IB. 2000. Metal contamination of soils at Scott Base, Antarctica Applied Geochemistry, 15: 513-530.

Shi T, Frederickson JK, Balkwill DL. 2001. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by Sphingomonas strains isolated from the terrestrial subsurface. Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 26: 283-9.

Silva M.P, Favero, M. 1998. Kelp Gulls (*Larus dominicanus*) and Antarctic limpets (*Nacella concinna*): their predator-prey relation at Potter Peninsula and other localities in the South Shetland Islands. Berichte zur Polarforschung, 299: 290-294.

Skoglund RS, Stange K, Swackhamer DL. 1996. A kinetics model for predicting the accumulation of PCBs in phytoplankton. Environmental Science & Technology, 30, 2113-2120.

Smith BS. 1980. The estuarine mud snail, Nassarius obsoletus: abnormalities in the reproductive system. Journal of Molluscan Studies, 46: 247-256.

Smith BS. 1981. Tributyltin compounds induce male characteristics on female mud snails *Nassarius obsoletus = Ilyanassa obsoleta*. Journal of Applied Toxicology, 1: 141-144.

Soclo HH, Garrigues P, Ewald M. 2000. Origin of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Coastal Marine Sediments: Case Studies in Cotonou (Benin) and Aquitaine (France) Areas. Marine Pollution Bulletin, 40: 387-396.

Song YF, Jing X, Fleischmann S, Wilke BM. 2002. Comparative study of extraction methods for the determination of PAHs from contaminated soils ans sediments. Chemosphere, 48: 993-1001.

Song YF, Ou ZQ, Sun TH, Yediler A, Lorinci G, Kettrup A. 1995. Analytical method for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil and plants samples. Chinese Journal of Applied Ecology, 6: 92-96.

Steinbach A, Seifert R,Annweiler E,MichaelisW. 2004. Hydrogen and carbon isotope fractionation during anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons. a field study. Environmental Science and Technology, 38: 609- 16.

Steinberg RM, Walter DM, Juenger TE, Soller MJ, Gore AC. 2008. Effects of Perinatal Polychlorinated Biphenyls on Adult Female Rat Reproduction: Development,

Reproductive Physiology, and Second Generational Effects. Biology of Reproduction, 78: 1091-1101.

Strand J, Asmund G. 2003. Tributyltin accumulation and effects in marine molluscs from West Greenland. Environmental Pollution, 123: 31-37.

Strand J, Jacobsen JA, Pedersen B, Granmo A. 2003. Butyltin compounds in sediments and molluscs from the shipping strait between Denmark and Sweden. Environmental Pollution, 124: 7-15.

Subramanian BR, Tanabe S, Hidaka H, Tatsukawa R. 1983. DDTs and PCB isomers and congeners in Antarctic fish. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 12: 621-626.

Sutherland JB, Rafii F, Khan AA, Cerniglia CE. 1995. Mechanisms of polycyclic aromatic hydrocarbon degradation. In: Young LY, Cerniglia CE (eds.) *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals.*Willey-Liss Press, New York. pp. 269-306.

Suttie ED, Wolf EW. 1993. The local deposition of heavy metal emissions from point sources in Antarctica. Atmospheric Environment, 27A: 1833-1841.

Swoboda-Colberg NG. 1995. Chemical contamination of the environment: sources, types and fate of synthetic organic chemicals. In: Young LY, Cerniglia CE (eds.) *Microbial transformation and degradation of toxic organic chemicals*. Wiley-Liss, New York. pp 27-74.

Takahashi S, Tanabe S, Takeuchi I, Miyazaki N. 1999. Distribution and specific bioaccumulation of butyltin Compounds in a marine ecosystem. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 37: 50-61.

Tan Y, Li D, Song R, Lawrence D, Carpenter DO. 2003. Ortho-Substituted PCBs Kill Thymocytes. Toxicological Sciences, 76: 328-337.

Tanabe S, Hidaka H, Tatsukawa R. 1983. PCBs and chlorinated biphenyls in Antarctic atmosphere and hydrosphere. Chemosphere, 12: 277-288.

Taylor PR, Stelma JM, Lawrence CE: 1989. The relation of polychlorinated biphenyls to birth weight and gestational age in the offspring of occupationally exposed mothers. American Journal of Epidemiology, 129: 395-406.

Tronczynski J, Munschy C, Moisan K, Vincent F, Thouvenin B, Ficht A. 2000. Les contaminants organiques qui laissent des traces : source, transport et devenir. Fascicule Seine Aval. 39 p.

UNEP (United Nations Environment Programme Chemicals). 2002. Regionally based Assessment of Persistent Toxic substances. Antarctic Regional report. Global Environment Facility, Geneva. 76 pp.

Urban HJ, Mercuri G. 1998. Population dynamics of the bivalve *Laternula elliptica*, from Potter Cove, King George Island, South Shetland Islands. Antarctic Science, 10: 153-160.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 1985. Evaluation and estimation of potential carcinogenic risks of polynuclear aromatic hydrocarbons: carcinogen assessment group.Washington DC: Office of Heath and Environmental Assessment.

Valdecantos A, Redente EF, Paschke MW. 2005. Manganese toxicity thresholds for restoration grass species. Environmental Pollution, 135: 313-322.

Valkirs AO, Davidson B, Kear LL, Fransham RL. 1991. Long-term monitoring of tributyltin in San Diego Bay, California. Marine Environmental Research, 32: 151-167.

Van den Brink NW. 1997. Probing for the invisible: the development of a monitoring system for global background levels of organochlorine pollutants in Antarctica. IBN Scientific Contributions 7, DLO Institute for Forestry and Nature Research, Wageningen, Netherlands. 96 pp.

Varanasi U, Stein JE. 1991. Disposition of xenobiotic chemicals and metabolites in marine organisms. Environmental Health Perspectives, 90: 93-100.

Varela L. 1998. Hydrology of Matias and Potter Creeks. Berichte zur Polarforschung, 299: 33-9.

Veit-Köhler G. 1998. Meiofauna study in the Potter Cove. Sediment situation and resource availability for small crustaceans (Copepoda and Peracarida). Berichte zur Polarforschung, 299: 132-136.

Veltman K, Hendriks J, Huijbregts M, Leonards P, van den Heuvel-Greve M, Vethaak D. 2005. Accumulation of organochlorines and brominated flame retardants in estuarine and marine food chains: field measurements and model calculations. Marine Pollution Bulletin, 50: 1085-102.

Vo M, Porter D, Chandler G, Kelsey H, Walker S, Jones BE. 2004. Assessing photoinduced toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urbanized estuary. Ecology and Society, 9: 3-11.

Vodopivez C, Mac Cormack WP, Villaamil E, Curtosi A, Pelletier E, Smichowski P. 2008. Evidence of pollution with hydrocarbons and heavy metals in the surroundings of Jubany Station. Berichte zur Polarforschung, 571: 357-364.

Vodopivez C, Smichowski P, Marcovecchio J. 2001.Trace metals monitoring as a tool for characterization of Antarctic ecosystems and environmental management. The Argentine Programme at Jubany Station. In: Caroli S, Cescon P, Walton D (eds.) *Environmental contamination in Antarctica: a challenge to analytical chemistry.* Elsevier Science, New York. pp. 155-80.

Weber K, Goerke H. 1996. Organochlorine compounds in fish off the Antarctic Peninsula. Chemosphere, 33: 377-392.

Weber K, Goerke H. 2003. Persistent organic pollutants (POPs) in Antarctic fish: levels, patterns, changes. Chemosphere, 53: 667-678.

Weisglas-Kuperus N, Patandin S, Berbers GA, Sas TC, Mulder PG, Sauer PJ,Hooijkaas H. 2000. Immunologic effects of background exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins in Dutch preschool children. Environmental Health Perspectiva, 108: 1203–1207.

Yilmaz F, Özdemir N, Demirak A, Tuna AL. 2007. Heavy metals levels in two fish species Leuciscus cephalus and Lepomis gibbosus. Food Chemistry, 100: 830-835.

Zauke GP, Savinov VM, Ritterhoff J, Savinova J. 1999. Heavy metals in fish from the Barents Sea (summer 1994). The Science of The Total Environment, 227: 161-173.

ANNEXE 1

MISE AU POINT DES TECHNIQUES ANALYTIQUES POUR HAP ET TRAITEMENT DES ÉCHANTILLONS: ESTUAIRE ET GOLFE DU SAINT LAURENT COMME SYSTEME D'ESSAI.

Pour l'analyse du contenu en TBT dans les échantillons de tissus biologiques, on a mis au point des techniques d'extraction et de détermination utilisées actuellement dans le laboratoire d'écotoxicologie de l'ISMER (Reader et Pelletier 1992). Il en va de même pour la détermination de TBT dans les sédiments, méthode adaptée de la technique décrite par Viglino et al., 2004.

Dans le cas des techniques d'extraction de HAP sur le matériel particulaire en suspension et sur des tissus biologiques, on a dû mener une étude préalable afin de retenir les techniques les plus adéquates à utiliser. Pour ce faire, et étant donné la difficulté d'accès, la brièveté des campagnes d'été et la rareté des ressources techniques *in situ* dans l'Antarctique, on a décidé d'utiliser comme modèle d'étude les matériaux provenant d'une région au climat froid et à haute latitude aisément accessible et largement étudiée par l'ISMER: l'estuaire et le golfe du fleuve Saint Laurent. C'est dans ce système que l'on a pu obtenir les matrices abiotiques équivalentes à celles prévues pour le continent antarctique (sédiments et matériel particulaire), ainsi que des organismes similaires aux modèles antarctiques choisis. On a pu de la sorte retenir les techniques les plus adéquates grâce à l'utilisation d'un système accessible à l'infrastructure de l'ISMER, préalablement à son application dans l'écosystème antarctique.

Matériel particulaire en suspension

L'agitation mécanique, l'extraction par Soxhlet et par ultrason, constituent des techniques très souvent utilisées pour extraire des HAP sur des échantillons environnementaux solides (Searl 1970, Coates et al. 1985, ISO 1995, Song et al 1995). La technique d'extraction par ultrason présente certains avantages sur l'extraction par Soxhlet, car elle réduit significativement le temps requis pour chaque extraction et le volume des solvants utilisés. La mise en pratique de la technique d'ultrason permettrait de traiter plus d'échantillons de manière simultanée. Bien que cette technique se soit avérée comparable à la méthode Soxhlet au cours d'études préalables menées à l'ISMER à l'aide d'échantillons de sédiments, son efficacité pour extraire des échantillons de matériel particulaire en suspension n'avait pas été démontrée. C'est pour cela que l'étude comparée sur l'efficacité des deux méthodologies a été effectuée. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité de récupération des HAP présents dans les échantillons ne différait pas significativement, raison pour laquelle on a décidé d'utiliser l'extraction par ultrason.

Cette étude a permis également de déterminer que la masse sèche mininale demandée pour la détection des HAP étudiés est d'environ 200 mg (environ 60 l d'eau), pour les conditions environnementales présentes dans l'estuaire et golfe du Saint Laurent. Ceci a permis d'inférer que, étant donné les conditions intactes du milieu antarctique, la quantité d'eau à filtrer et/ou la masse de MPS à traiter devrait être significativement supérieure à celle requise pour une zone plus touchée par l'impact environnemental comme c'est le cas de l'estuaire et golfe du Saint Laurent.

La méthodologie utilisée est détaillée au Chapitre III de cette thèse.

Tissu biologique

Dans les tissus biologiques, la présence d'une quantité de graisse corporelle très significative, dépassant de plusieurs ordres de grandeur la masse des HAP que l'on souhaite détecter, produit de sérieuses interférences dans le processus d'extraction et de détection de ces polluants (Mooibroek et al., 2002). Les méthodes conventionnelles d'extraction aux solvants conduisent à la co-extraction des graisses et des HAP, empêchant leur détection et quantification. La méthodologie classique comprend une étape de saponification des graisses (Kelly et al., 2000).

Or, lorsque la saponification a été prévue comme une étape d'élimination des graisses chez les poissons et mollusques obtenus dans l'estuaire du fleuve Saint Laurent, l'efficacité de récupération des HAP ne dépassait pas 50%. En vue d'améliorer la récupération, on a essayé une technique alternative, mise en pratique originellement dans la détermination des lipides totaux et d'acides gras dans des échantillons de milieux aquatiques, qui rapportait l'existence de PCB et de HAP à titre de déchets décelables par GC (Parrish 1999). Etant donné que des travaux préalables remarquent l'importance du système de solvants d'extraction pour la détermination correcte de HAP dans des échantillons environnementaux (Song et al., 2002), on a aussi étudié ce point afin d'optimiser la récupération de HAP chez les poissons et mollusques utilisés comme systèmes d'essai.

Les méthodologies essayées n'ayant pas fourni de résultats satisfaisants, on a décidé d'utiliser les méthodologies basées sur HPLC dont les détails sont décrits dans la section Materials and Methods du Chapitre III du présent travail de thèse.

Avec la finalité de déterminer quantitativement les contenu de HAP dans le matière particulière en suspension de l'eaux de l'estuaire moyen, maritime et du golfe du St Lourent ont été effectué doux missions océanographiques à bord du bateau Coriolis II, entre le 3 à le 5 de mai (LAEGO03) et entre le 31 à au 04 de juin (EGSL03).

Dans la première ils ont été pris échantillons de surface et on a placé entre la ville du Québec et la rivière Saguenay, couvrant est de façon l'estuaire moyen (LAEGO 1, 2, 3, 4, 5, 6). Dans la deuxième mission on a pris des échantillons de surface principalement dans l'estuaire maritime, première fraction du golfe et une partie de l'estuaire moyen, (EGSL 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 9). La distance totale pour les deux missions donne un total approximatif de 600 km (Figure A1)

L'estuaire du Saint-Laurent comprend deux sous-regions principaux, l'Estuaire moyen (Québec jusqu'à Tadoussac) et l'Estuaire maritime (Tadoussac - Pointe des Monts et Les Méchins), asi commence le golfe (Koutitonsky et Bugden 1991). La ligne de partage entre l'eau douce et l'eau salée, qu'on appelle zone de turbidité maximum (ZTM), se trouve entre l'extrémité est de l'île d'Orléans et l'île aux Coudres/Pointe aux orignaux. Cette zone est caractérisée par de l'eau saumâtre, des concentrations de particules en suspension très élevées et des courrantes qui favorisent la recirculation de l'eau, un brassage intensif deux

sur toute leur profondeur au sud et des dépôts très importants de limons et de boues (Gesamp 1987).

La zone d'étude comprise dans ce travail va de la ville de Québec jusqu'à l'île de l'Anticosti (46° 45 'N, 71° 18 'W et 49° 24 'N, 64° 45 'W, respectivement. (Figure A1).

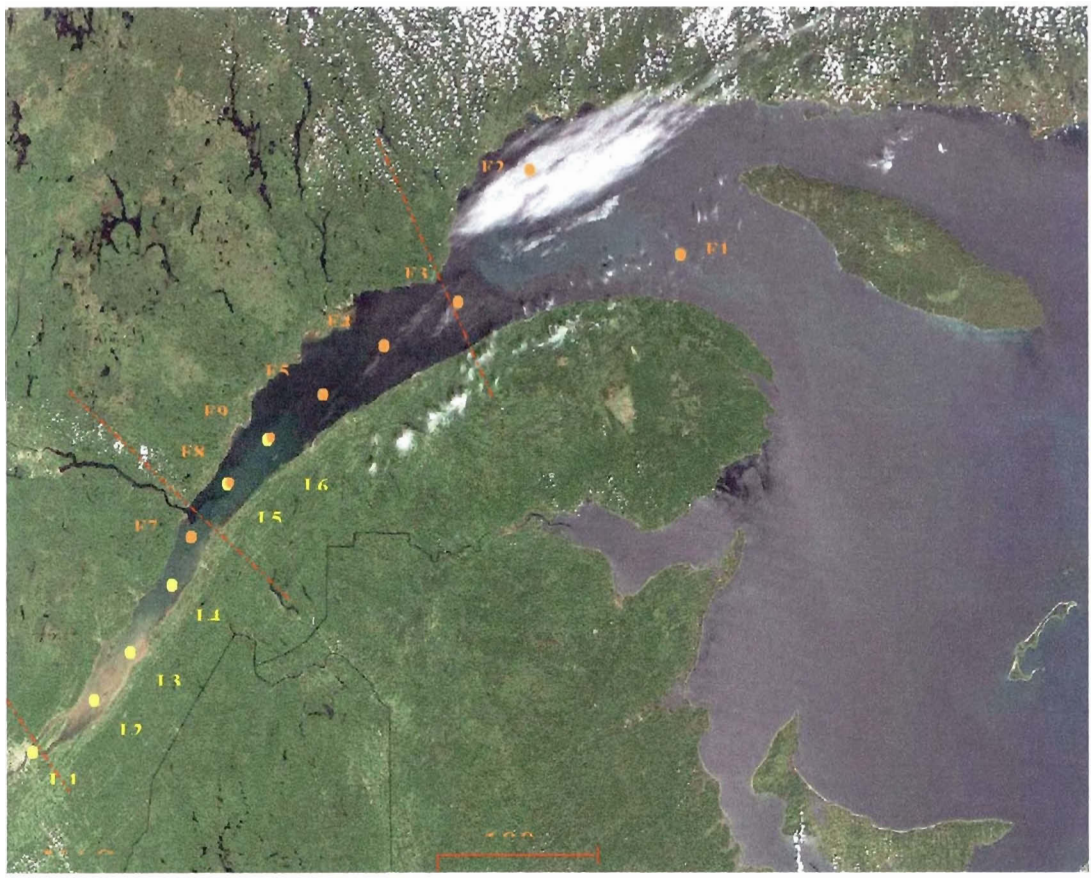


Figure A1. Image satellite en montrant le secteur d'étude et la localisation des points d'échantillonnage des deux missions océanographiques. Les cercles jaunes correspondent à la mission LAEGO03. Les cercles oranges correspondent à la mission EGSL03

Les échantillons on ete collectés par l'utilisation d'une rosette avec 12 bouteilles Niskin de 12 litres entreposés dans des containers d'acier inox. Ils ont été filtrés à bord avec un filtre Wattman GF/F de 14 cm de diamètre et sous pression contrôlée jusqu'à saturation des filtres, en évitant tout contact entre l'élément filtrant et l'atmosphère du laboratoire. Les filtres ont été pliés en deux et placés sur un papier aluminium et disposés à -20 °C jusqu'à leur traitement dans les laboratoires de l'ISMER.

Les tableaux A1 et A2 ci-joints présentent les résultats obtenus sur les échantillons du fleuve et du golfe du Saint Laurent, données qui seront publiées après la présentation de ce travail.

Tableau A1. Concentration des HAP étudiés (exprimées en ng.g-^{1}) dans les échantillons de sédiments superficiels obtenus pendant les missions océanographiques LAEGO03 et EGSL03.

composés	L-2	L-6	E-8	E-9	E-5	E-4	E-3	E-2	E-1
	Concentration en Sediments (ng g-1)								
Naphthalene	6,57	1,33	1,83	0,94	4,08	3,48	2,01	0,40	2,04
2-methylnaphthalene	6,75	2,47	2,33	2,25	5,57	3,86	3,47	1,39	4,07
Acenaphthylene	6,20	2,47	1,16	1,87	2,23	2,70	2,01	1,00	2,41
Acenaphthene	6,20	6,26	5,98	4,49	3,71	6,37	4,21	2,99	4,07
2,3,5-trimethylnaphthalene	3,47	0,95	1,00	0,94	2,04	1,93	0,55	0,80	1,85
Fluorene	3,65	2,28	0,83	2,43	2,97	2,90	2,74	1,59	2,59
Phenanthrene	16,96	10,82	9,80	8,43	44,35	33,79	15,18	10,96	28,33
Anthracene	6,75	5,50	1,66	1,87	8,72	5,02	2,56	3,78	6,67
2-methylanthracene	1,82	3,04	3,82	1,69	9,09	3,86	13,35	5,78	16,48
Fluoranthene	35,75	26,00	12,63	10,11	54,56	44,41	23,41	5,78	23,33
Pyrene	39,95	51,81	10,30	9,36	42,31	37,08	25,79	6,37	24,26
9,10-dimethylanthracene	2,55	6,26	3,82	12,36	37,85	18,54	18,11	6,77	0,56
Benzo(c)phenanthrene	4,93	5,31	1,33	0,94	7,98	4,44	2,74	0,40	3,33
Benzo(a)anthracene	36,12	48,78	4,32	4,87	23,75	31,09	13,53	3,78	12,96
Chrysene	49,25	137,98	6,31	6,37	124,88	33,41	19,75	2,39	17,41
7,12-dimethylbenz(a)anthracene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Benzofluoranthene	30,65	83,13	4,65	4,12	36,93	32,44	18,29	3,78	16,11
Benzo(a)pyrene	31,74	37,58	5,65	5,24	29,32	34,18	11,16	6,17	0,74
3-methylcholanthrene	2,37	3,80	2,99	4,68	1,67	6,37	3,47	1,99	1,67
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	46,88	118,05	7,14	6,18	109,48	108,72	57,24	12,15	63,33
Dibenz(a,h)anthracene	33,93	18,60	9,97	4,12	24,31	27,23	11,89	3,98	13,89
Benzo(g,h,i)perylene	37,58	104,38	7,64	3,37	80,53	82,26	34,02	13,54	29,44
Dibenzo(a,h)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Dibenzo(a,i)pyrene	8,76	43,46	nd	8,43	97,24	229,02	50,48	nd	nd
Dibenzo(a,l)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
HAP Total	**418,83**	**720,25**	**105,16**	**105,06**	**753,57**	**753,11**	**335,95**	**95,81**	**275,56**

Tableau A2. Concentration des HAP étudiés (exprimées en $ng.g^{-1}$) dans les échantillons matière particulière en suspension obtenus pendant la mission océanographique GSL03.

composés	E1		E 2		E3		E4		E5		E7		E8		E9
	2m	fond	2m	50m	2m	251m	2m	3m	300m	2m	00m	2m	50m	2m	
Naphthalene	32,38	45,61	32,79	38,79	6,27	70,51	15,63	11,48	18,14	0,51	0,19	nd	0,63	16,84	
2-methylnaphthalene	11,95	20,14	18,23	22,56	5,96	42,66	8,34	3,73	10,35	0,37	0,83	0,39	0,48	13,71	
Acenaphthylene	5,34	6,57	9,23	10,43	2,98	13,25	1,65	2,91	5,78	0,03	nd	nd	0,01	2,90	
Acenaphthene	60,94	67,51	126,06	107,06	1,31	16,21	44,31	24,70	63,43	0,96	0,67	0,30	0,57	1,59	
2,3,5-trimethylnaphthalene	481,54	949,34	846,66	989,22	12,81	215,33	34,18	22,91	104,13	33,94	17,06	4,85	17,81	25,25	
Fluorene	10,63	9,78	18,97	18,59	7,45	56,90	9,76	6,23	23,16	14,17	11,40	2,95	10,33	2,72	
Phenanthrene	473,29	650,41	581,68	576,06	88,73	740,39	163,72	107,84	322,18	389,26	217,28	50,24	134,64	68,70	
Anthracene	84,02	28,25	29,78	42,79	5,20	47,26	12,96	8,32	27,73	29,12	20,61	7,93	19,21	25,65	
2-methylanthracene	39,93	38,64	75,34	60,06	7,46	72,75	18,15	7,31	26,17	124,62	20,32	36,37	31,31	12,24	
Fluoranthene	206,28	104,87	454,12	148,32	71,50	480,36	57,19	22,11	85,75	45,69	27,32	21,72	29,91	81,50	
Pyrene	1113,29	3607,96	3362,36	5558,03	418,95	2301,19	163,04	54,10	143,12	134,10	88,83	78,24	112,86	464,46	
9,10-dimethylanthracene	30,54	76,51	158,99	129,49	28,34	nd	11,37	6,65	13,48	34,02	20,87	12,59	18,70	28,44	
Benzo(c)phenanthrene	8,50	33,63	10,11	9,10	2,99	29,18	7,09	3,22	12,04	6,21	5,82	3,19	4,42	8,74	
Benzo(a)anthracene	109,03	7,03	101,48	42,79	3,10	71,23	9,58	5,90	29,98	11,95	7,31	3,23	5,78	2,67	
Chrysene	340,41	48,11	415,40	140,13	13,14	231,71	26,55	16,93	70,27	17,99	9,70	7,24	7,07	12,56	
7,12-dimethylbenz(a)anthracene	380,68	13,41	403,58	97,68	5,60	130,02	16,62	10,07	36,82	14,73	5,24	2,91	2,79	7,17	
Benzofluoranthene		37,57	45,84	39,25	4,72	23,16	8,73	8,22	16,03	nd	nd	nd	nd	7,47	
Benzo(a)pyrene	111,39	2,31	114,13	20,31	3,23	47,24	7,81	7,42	27,06	55,71	29,52	19,52	238,63	31,66	
3-methylcholanthrene	46,77	nd	56,99	18,37	6,01	18,56	nd	nd	6,07	7,68	13,35	2,50	4,74	2,37	
Indeno(1,2,3-cd)pyrene	10,00	10,00	10,00	10,00	12,00	12,00	10,00	7,37	84,97	10,00	10,00	14,95	12,00	15,00	
Dibenz(a,h)anthracene	12,00	10,00	10,00	10,00	8,23	15,00	10,00	13,33	57,90	5,00	5,00	8,03	7,41	5,92	
Benzo(g,h,i)perylene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	44,93	121,01	nd	nd	nd	nd	nd	
Dibenzo(a,h)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	26,93	175,90	nd	nd	nd	nd	nd	
Dibenzo(a,i)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	57,85	198,07	nd	nd	nd	nd	nd	
Dibenzo(a,l)pyrene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1,08	2,85	nd	nd	nd	nd	nd	
HAP Total	3602,15	5767,64	6881,75	8089,04	715,97	4634,92	636,68	481,53	1682,39	936,06	511,31	277,17	659,32	837,56	

ANNEXE 2

a) Publications

Ultraviolet-B effects on photosystem II efficiency of natural phytoplankton communities from Antarctica. Josée Nina Bouchard, Suzanne Roy, Gustavo Ferreyra, Douglas A. Campbell and Antonio Curtosi. Polar Biology. 2005. 28: 607–618

Phenanthrene bioremediation in soils using an Antarctic bacterial consortium. Ruberto LAM, Vazquez SC, Curtosi A, Mestre MC, Pelletier E, Mac Cormack WP. *Bioremediation Journal.* 2006. *(ISSN 1088-9868).* **10** (4), 191-201.

Total and inorganic arsenic in Antarctic macroalgae. Farías S, Smichowski P, Vélez D, Montoro R, Curtosi A, Vodopívez C. Chemosphere. 2007 ;69(7):1017-1024

Evidence of pollution with hydrocarbons and heavy metals at the surroundings of Jubany Station. Vodopivez C., Mac Cormack W.P., Villamil E., Curtosi A., Pelletier E., Smichowski P. *Berichte zur Polar- und Meereforschung. (ISSN: 1618-3193)* (The Potter Cove coastal ecosystem, Antarctica, Synopsis). 2008. **571**, 357-364.

Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil, surface marine sediments and suspended particulate matter in the seawater column near Jubany Station (Antarctica). Curtosi A., Pelletier E., Vodopivez C., Mac Cormack W.P. *Berichte zur Polar- und Meereforschung (ISSN: 1618-3193)* (The Potter Cove coastal ecosystem, Antarctica, Synopsis). 2008. **571**, 348-356.

Distribution of PAHs in the water column, sediments and biota of Potter Cove, South Shetland Islands, Antarctica. Antonio Curtosi, Emilien Pelletier, Cristian L. Vodopivez And Walter P. Mac Cormack. Antarctic Science. 2009. 21(4), 329–339.

b) Présentations des résultats à des conférences scientifiques

Initial studies about the presence and distribution of PAHs in soil and sediments from Jubany Station, Antarctica." Curtosi A, Pelletier, E. Mac Cormack WP, Vodopidez C. *22nd International Polar Meeting.* Jena, Allemagne. 18-24 septembre 2005. (International)

Phenanthrene bioremediation in soils using an Antarctic bacterial consortium". Ruberto L, Vazquez SC, Curtosi A, Pelletier E, Mac Cormack WP. *XLI Reunión Anual de la SAIB, Pinamar, Buenos Aires*, Argentine. 4-7 dècembre 2005. (International).

PAHs distribution in soil and sediments from the surroundings of an Antarctic Station". Curtosi A, Ruberto L, Vodopidez C, Mac Cormack WP, Pelletier E. *International Congress Poles Apart: Nurturing Global Environmental Aspects (PANGEA'2006).* Punta Arenas, Chilli, April 10-14, 2006.

Presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos en sedimentos, material particulado y suelos costeros cercanos a la Base Antártica Jubany". Curtosi A, Vodopivez C, Pelletier E, Mac Cormack WP. *VI Jornadas Nacionales de Ciencias del Mar*, Puerto Madryn, Chubut, Argentine. 4-8 dècembre de 2006. (National).

Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and surface marine sediment near Jubany Station (Antarctica). The permafrost as a low-permeability barrier. Curtosi, A., Ruberto L., Vodopivez, C., Pelletier E., Mac Cormack, W.P. *3rd Malaysian International Seminar on Antarctica.* Malaisie. 20-23 mars 2007. (International).

Improving bioremediation of phenanthrene-contaminated Antarctic soils by addition of surfactants, organic source of nutrients and a bacterial consortium. Ruberto LAM, Vazquez SC, Curtosi A, Pelletier E, Lobalbo A, Mestre MC, Mac Cormack WP. *VI Jornadas Nacionales y III Latinoamericanas de Comunicaciones sobre Investigaciones Antárticas.* Buenos Aires, Argentine. 10-14 septembre 2007. (International).

Cambios en la temperatura podrían modificar la distribución y dinámica de los hidrocarburos que contaminan los suelos antárticos. Curtosi A, Pelletier E, Ruberto L, Vodopivez CL, Dias R, Vazquez SC, Mac Cormack WP. *1as Jornadas del Programa Interdisciplinario de la UBA sobre Cambio Climático.* Buenos Aires, Argentina. 14-16 novembre 2007 (National).

Permafrost acting as a low-permeability barrier for downward migration of polycyclic aromatic hydrocarbons in Antarctica. Curtosi A, Pelletier E, Vodopivez CL, Mac Cormack WP. SCAR-IASC Open Science Conference and XXX SCAR Science Meeting. Saint-Pétersbourg, Russie. 8-11 de Juilliet 2008.