

**Direction des Opérations**

**Laboratoire Environnement Ressources Provence Azur  
Corse**

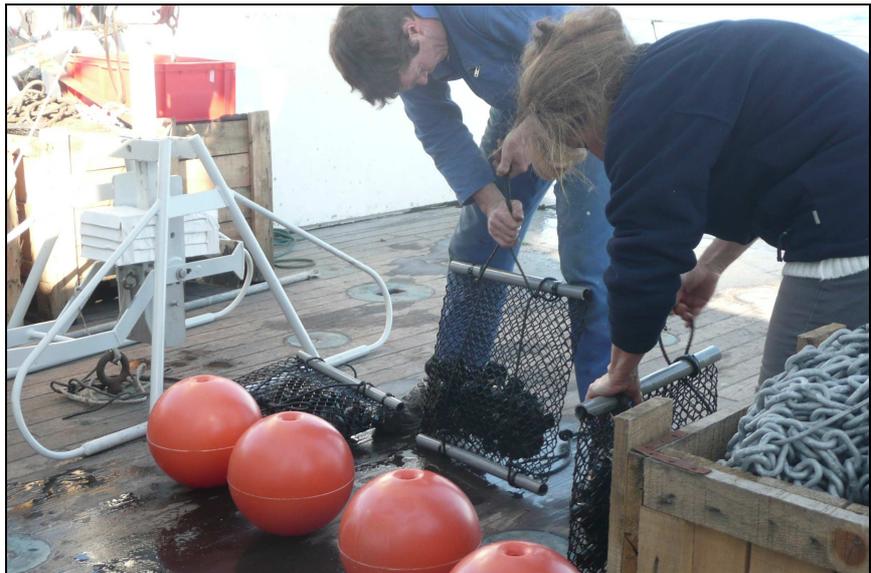
**Bruno Andral**

Novembre 2010 - RST.DOP/LER-PAC/10-15

## **Réseau Intégrateurs Biologiques**

### **RINBIO 2009**

#### **Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée : résultats de la campagne 2009**



© Ifremer/B. Andral

*Préparation stations artificielles de moules*

**Convention cadre Ifremer – Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et  
Corse – N° 2009-0-106 et 2009-0-107**



# **Réseau Intégrateurs Biologiques**

**RINBIO 2009**

**Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation  
de stations artificielles de moules en Méditerranée :  
résultats de la campagne 2009**



## Fiche documentaire

<b>Numéro d'identification du rapport</b> : RST.DOP/LER-PAC/10-15	date de publication : Nov. 2010
<b>Diffusion</b> : libre :                      restreinte : X                      interdite :	nbre pages :                      88
<b>Validé par</b> : Bruno Andral	bibliographie                      oui
<b>Adresse électronique</b> : <a href="mailto:bruno.andral@ifremer.fr">bruno.andral@ifremer.fr</a>	illustration(s)                      non
	langue du rapport : FR
<b>Titre et sous-titre du rapport</b> : Réseau Intégrateurs Biologiques : résultats de la campagne 2009	
<b>Auteur(s) principal(aux)</b> : Andral B., Tomasino C.	<b>Organisme / Direction / Service, laboratoire</b> DOP/LER/PAC
Collaborateur(s) : Ravel C., Emery E, Brochen M, Ganzin N, Henry M.	
<b>Organisme commanditaire</b> : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse	
<b>Résumé</b> : Le Réseau Intégrateurs Biologiques (RINBIO), développé en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse utilise depuis 1996 la technique des stations artificielles de moules pour rendre compte des niveaux de contamination chimique biodisponibles sur la façade méditerranéenne française. Cette 5 <sup>ème</sup> campagne était également dédiée à la mise en œuvre de la DCE sur les deux districts Rhône et Côtiers Méditerranéens et Corse conformément à leur SDDE. Elle a ainsi permis pour la deuxième fois d'évaluer les niveaux de contamination de 29 substances sur les 41 que comptent les annexes IX et X de la DCE et pour la première fois d'évaluer les niveaux de contamination des pesticides et substances pertinentes retenues à l'annexe IV.	
Pour les métaux lourds, les secteurs présentant les niveaux les plus élevés sont l'étang de Peyrade (plomb, cadmium), la petite rade de Toulon (plomb, mercure), la lagune de Bages (cadmium, cuivre), la lagune du Prévost (argent), la côte Nord - Ouest de la Corse (nickel, chrome). Pour les molécules organiques, la contamination est plus diffuse, avec plusieurs secteurs impactés les étangs de La Peyrade, du complexe palavasien, de la petite rade de Toulon pour les PCBs. Pour les composés du DDTse sont essentiellement les étangs languedociens qui sont impactés (La Peyrade, complexe palavasien). Pour les HAPs ce sont les étangs de La Peyrade, du Grec, de Berre et la petite rade de Toulon qui présentent les niveaux les plus élevés.	
Concernant les molécules complémentaires des annexes IX et X de la DCE, les résultats montrent que seuls l'Endosulfan, le Tributylétain, le 4 para-nonylphénol et la DEHP dépassent les limites analytiques de la méthode utilisée. La conversion des données en concentrations dans l'eau a été entreprise pour chaque molécule en utilisant les formules de conversion recommandées par l'Ifremer et le MEDAD afin de comparer les résultats aux Normes de Qualité Environnementales (NQE) provisoires disponibles dans la circulaire 2007/23 du 7 mai 2007 du MEDAD.	
Le traitement a permis d'identifier plusieurs pistes de travail à explorer pour améliorer la méthode et optimiser la significativité des résultats. A ce stade, seule les NQE concernant les composés du Tributylétain et de l'Endosulfan, ainsi que du cadmium sont sur un nombre réduit de masses d'eau.	
En ce qui concerne les molécules de l'annexe IV, les phtalates (DEHP), le pentachlorophénol, l'Heptachlore et la procymidone ont été détectés sur plusieurs stations du réseau.	
<b>Mots-clés</b> : Biomonitoring actif, contaminants chimiques, moules.	



# sommaire

<b>1. INTRODUCTION .....</b>	<b>11</b>
<b>2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>13</b>
2.1. ESPECE.....	13
2.2. ECHANTILLONS .....	13
2.3. PERIODE D'IMMERSION .....	13
2.4. STRUCTURE ET SUPPORT DES MOUILLAGES .....	13
2.5. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE .....	14
2.6. PARAMETRES ANALYSES.....	15
<b>3. CAMPAGNES A LA MER.....</b>	<b>17</b>
3.1. OPERATIONS DE POSE.....	17
3.2. OPERATIONS DE RELEVÉ .....	18
<b>4. RESULTATS.....</b>	<b>21</b>
4.1. MORTALITE.....	21
4.2. BIOMETRIE.....	21
4.3. RESULTATS BRUTS DE CONTAMINATION CHIMIQUE.....	24
4.4. MODELES D'AJUSTEMENT DES DONNEES.....	25
4.5. METHODE D'AJUSTEMENT DES DONNEES BRUTES .....	27
<b>5. INTERPRETATION DES DONNEES .....</b>	<b>28</b>
5.1. CADMIUM .....	28
5.2. MERCURE.....	31
5.3. ZINC.....	34
5.4. CUIVRE .....	36
5.5. PLOMB .....	38
5.6. NICKEL .....	41
5.7. CHROME.....	44
5.8. ARSENIC .....	46
5.9. ARGENT .....	48
5.10. POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB).....	50
5.11. DDT ET SES METABOLITES (DDD, DDE).....	52
5.12. HEXACHLOROCYCLOHEXANE - $\gamma$ HCH (LINDANE).....	55
5.13. HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP).....	57
5.14. SOMME DES 16 HAP .....	57
5.15. FLUORANTHENE.....	60
<b>6. SYNTHESE REGIONALE.....</b>	<b>62</b>
6.1. DETERMINATION DE CLASSES DE QUALITE.....	62
6.2. TRAITEMENT DES DONNEES ET CLASSIFICATION .....	65
<b>7. ETAT CHIMIQUE DES MASSES D'EAU AU TITRE DE LA DCE .....</b>	<b>68</b>
7.1. METHODE .....	68
7.2. ANALYSE DES DONNEES.....	70
7.3. RESULTATS .....	71
<b>8. PESTICIDES ET SUBSTANCES PRIORITAIRES .....</b>	<b>78</b>
<b>9. CONCLUSIONS .....</b>	<b>81</b>
<b>10. BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>83</b>
<b>11. ANNEXES .....</b>	<b>85</b>



Le Schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux (SDAGE) du bassin Rhône-Méditerranée-Corse délimite le littoral par une double bande terrestre et marine, découpée en cinquante zones homogènes. C'est à travers ces cadres territoriaux qu'a été conçu le Réseau Littoral Méditerranéen (RLM) pour disposer d'un dispositif intégré de connaissance et d'évaluation de la qualité des eaux littorales à l'échelle de la façade.

Parmi les propositions opérationnelles du RLM, le premier thème développé en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse était d'évaluer les niveaux de contamination chimique dans la zone où les concentrations mesurées ne sont plus imputables à un rejet identifié, mais résultent de l'effet moyen de l'ensemble des apports qui l'affectent (champ moyen).

Pour répondre à cet enjeu, l'Ifremer en partenariat avec l'IRSN et l'Agence de l'Eau développent depuis 1994 la technique des stations artificielles de moules en utilisant les capacités de biointégrateurs de cet organisme.

Une première campagne, menée en 1996, a permis de rendre compte des niveaux de contamination chimique et radioactive biodisponible sur de nombreuses zones, certaines n'ayant jamais fait l'objet d'investigations. Elle a montré également qu'il était nécessaire d'approfondir la connaissance des processus de bioaccumulation en relation avec les particularités trophiques de la Méditerranée et de mieux en maîtriser les limites pour configurer un réseau utilisable à l'échelle de la façade.

Quatre nouvelles campagnes (1998, 2000, 2003 et 2006) avec le soutien financier de l'Agence de l'Eau et sur crédits propres Ifremer, ont permis de pérenniser le réseau en optimisant la technique et l'interprétation des résultats. Le traitement des données brutes de contamination permet d'ajuster les résultats à un individu standard et de les comparer indépendamment de l'hétérogénéité physico-chimique et trophique des sites expérimentés.

Cette nouvelle campagne du réseau RINBIO avait trois objectifs principaux :

- Déployer à l'échelle de la façade le réseau dans le prolongement des campagnes 2003 et 2006 pour évaluer les niveaux de contamination chimiques dans chaque zone homogène du SDAGE RM&C ;
- Dans les districts Rhône et Côtiers Méditerranéens et Corse, évaluer les niveaux de contamination chimique dans chaque masse d'eau identifiée au titre du contrôle de surveillance et opérationnel pour répondre aux objectifs de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), conformément au Schéma Directeur de Données sur l'Eau (SDDE) des deux districts ;
- Sur 25 % des masses d'eau évaluer en complément les niveaux en contaminants chimiques appartenant à l'annexe IV de la DCE, tableau 2 (substances pertinentes) et 3 (pesticides).



## 1. Introduction

La mesure directe des contaminants dans l'eau fait appel à des techniques analytiques sophistiquées et coûteuses, difficilement applicables à de nombreux échantillons prélevés le long d'un important linéaire côtier. Par ailleurs, la variabilité du milieu littoral ne confère que peu de signification à une mesure ponctuelle effectuée dans la colonne d'eau.

Le biomonitorage utilisant la moule repose sur l'hypothèse que le contenu en contaminant chez cet animal reflète la concentration en contaminants biodisponibles dans l'eau sous formes particulaire et / ou dissoute, selon un processus de bioaccumulation.

Les techniques dites des bioindicateurs - quantitatifs utilisent cette propriété pour suivre la contamination chimique du milieu, tout en atténuant les fluctuations à court terme du milieu. Les stratégies développées sont de deux types. Celles qui utilisent les populations indigènes de moules sauvages ou cultivées (biomonitorage passif, cas du ROCCH) et celles qui ont recouru aux transplants d'individus provenant d'un site de référence (biomonitorage actif).

Les gisements naturels de moules n'étant pas présents sur tout le linéaire côtier en Méditerranée française, le Réseau Intégrateurs Biologiques (RINBIO) s'appuie sur cette dernière stratégie.

Un programme de surveillance utilisant des transplants à une si large échelle spatiale se trouve confrontée au suivi de secteurs hétérogènes du point de vue physico-chimique et trophique. La variabilité du milieu peut brouiller le signal obtenu par la mesure directe des contaminants dans la chair du biointégrateur. Pour certains contaminants, la croissance peut agir comme un facteur de dilution de la quantité de contaminant incorporée, l'amaigrissement comme un facteur de concentration. Les cinétiques de bioaccumulation peuvent varier en fonction de facteurs énergétiques, ou selon les propriétés physico-chimiques et hydrologiques du milieu.

Seule une comparaison des niveaux de contamination à l'intérieur de secteurs géographiques homogènes quant au potentiel trophique permet alors de négliger l'effet de la physiologie sur la bioaccumulation.

Chez les mollusques bivalves, notamment les moules, les indices de conditions constituent de bons indicateurs de l'état physiologique et de la croissance. Les résultats acquis dans le cadre du réseau RINBIO ont permis de vérifier que la liaison indice de condition / concentration en contaminant était effective quel que soit le secteur pour certaines familles de contaminants. Les modèles de régression linéaire obtenus permettent de modéliser l'effet de la variable biologique sur les capacités accumulatrices de la moule.

Il est alors possible de déterminer pour les contaminants sensibles au phénomène de dilution un modèle de correction des effets biologiques et d'obtenir une concentration indépendante de la variable biologique, représentative de la concentration en contaminant biodisponible du milieu. Ce modèle permet, à l'échelle du réseau, d'ajuster les résultats à un individu standard et de les comparer indépendamment de l'hétérogénéité physico-chimique et trophique des sites expérimentés.



## 2. Protocole expérimental

### 2.1. Espèce

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

Le lot de moule est originaire des filières en mer des Aresquiers en Languedoc-Roussillon, zone reconnue comme peu contaminée au regard des résultats des précédentes études. Cette condition est indispensable à la mise en œuvre du réseau, compte tenu des connaissances acquises sur les processus de bioaccumulation et de décontamination de la moule.

Pour garantir l'homogénéité des lots, une taille de 50 mm, correspondant à des jeunes adultes d'environ 18 mois, est respectée à plus ou moins 5 millimètres.

### 2.2. Echantillons

Chaque échantillon est composé d'un lot de 2,5 kg de moules calibrées, stocké dans une poche ostréicole. Les échantillons retremont sur leur site d'origine 4 à 5 jours avant la campagne de pose.

### 2.3. Période d'immersion

Une immersion de 2,5 mois, comprise entre mars et juillet est recommandée pour obtenir un compromis entre plusieurs exigences :

- immerger des individus avec suffisamment de réserves énergétiques pour éviter des différences importantes de composition biochimique chez les individus à l'échelle du réseau,
- opérer pendant la phase de repos sexuel ou le métabolisme des individus est plus stable.

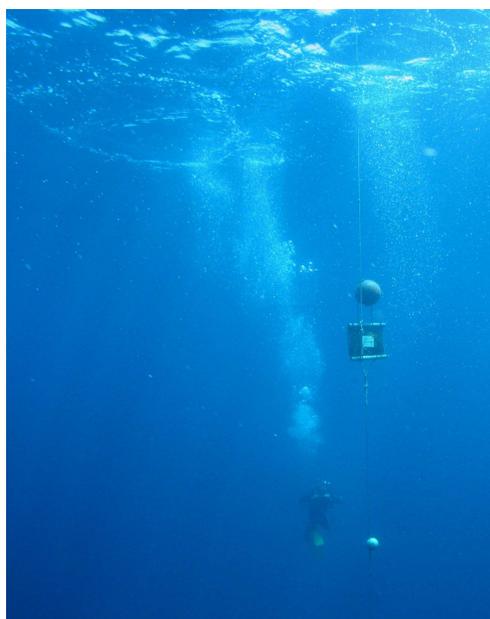
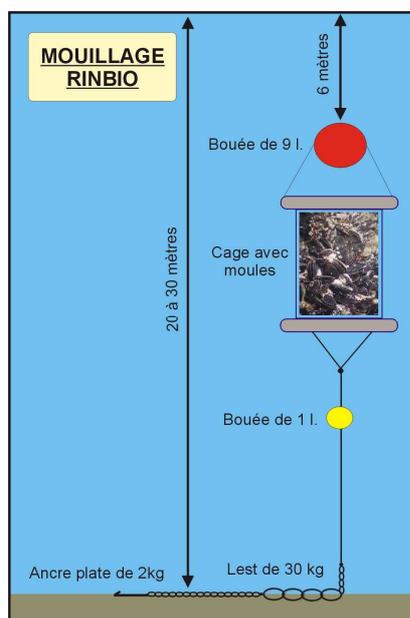
### 2.4. Structure et support des mouillages

Deux solutions techniques sont utilisées pour les stations mer.

Un mouillage de subsurface constitué d'une poche conchylicole reliée à un lest de 30 kg, maintenue en pleine eau à une profondeur de 15 m grâce à un flotteur de 11 litres (schéma et photo 1).

Pour garantir un meilleur pourcentage de récupération la poche peut être également fixée sur des points d'immersions adaptés (bouées des phares et balises, récifs artificiels, filières).

Pour pallier aux pertes possibles liés aux activités de pêche, le mouillage de subsurface est doublé voir triplé sur de nombreuses stations pour accroître les chances de récupération.



*Schéma et photo 1 : structure du mouillage RINBIO*

Pour les stations lagunaires, le lot composé de 2,5 kg de moules est également stocké en poche ostréicole. La profondeur des stations, variable selon la configuration bathymétrique des lagunes, permet de maintenir les échantillons à plat à mi-profondeur, sur un trépied ou fixés aux poteaux de tables conchylicoles.

## 2.5. Stratégie d'échantillonnage

La campagne 2009 a été conçue pour répondre aux objectifs de la DCE. Le découpage du littoral méditerranéen en masse d'eau côtières et de transition ayant été réalisé dès 2002, le réseau RINBIO avait déjà montré lors des précédentes campagnes qu'il pouvait s'adapter à ce nouveau référentiel et renseigner le champ moyen de l'ensemble des masses d'eau retenues dans ce programme de surveillance.

Le plan d'échantillonnage comportait 75 stations mer et 31 stations lagunaires.

Sur la base de cette stratégie spatiale, 33 stations mer et 12 stations lagune ont été retenues pour le suivi des molécules bioaccumulables de l'annexe X de la DCE. 12 stations mer et 3 stations lagunes ont été retenues pour le suivi des molécules bioaccumulables de l'annexe IV de la DCE.

Pour les stations mer, le positionnement a été réalisé comme dans les campagnes précédentes sur une bathymétrie de 20 ou de 30 mètres, selon la configuration des côtes, en fixant les poches entre 6 et 10 mètres de profondeur. Cette solution a l'avantage de faciliter la préparation des mouillages, sans conséquence majeure sur la notion de champ moyen. Elle harmonise la position des échantillons dans la colonne d'eau.

## 2.6. Paramètres analysés

Des procédures standardisées ont été utilisées pour estimer sur chaque échantillon :

- mortalité du lot, taille de la coquille, poids humide de chair, poids sec de chair, poids sec de coquille, indice de condition ;
- concentrations moyennes en métaux lourds (cadmium, mercure, zinc, plomb, cuivre, arsenic, nickel et chrome) et en contaminants organiques (polychlorobiphényles (PCB), hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)),  $\alpha$ HCH et  $\gamma$ HCH, DDT, DDE et DDD) ;
- sur 45 stations les contaminants appartenant aux annexes IX et X de la DCE ont été sélectionnés en fonction de leur potentiel de bioaccumulation. Le critère retenu a été la valeur du coefficient de partage n - octanol – eau (supérieur à 3 pour un composé susceptible de se bioaccumuler) et la disponibilité d'une méthode analytique opérationnelle dans la matière vivante, soit en complément des contaminants RINBIO inclus dans les annexes IX et X : Pentachlorobenzène, Hexachlorobenzène, Aldrine, Isodrine, Endosulfan, Trifluraline, Pentachlorophénol, Hexachlorobutadiène, Chloropyriphos, Composés du TBT, Chlofenvinphos, Nonylphénols, Octylphénols, Diethylhexylphtalate, (DEHP), C10 - C13 Chloroalcanes, Diphenylethers bromés (PBDE), Trichlorobenzène ;
- sur 15 stations les contaminants appartenant à l'annexe IV de la DCE, tableau 2 (substances pertinentes) et 3 (pesticides).

Les listes des substances, les protocoles analytiques et les limites de détections sont fournies en annexe 1. Il est important de noter que par rapport aux campagnes précédentes, les limites de détection analytiques concernant notamment les organochlorés (pesticides et PCBs) et les hydrocarbures, ont été abaissées.



### 3. Campagnes de terrain

Les opérations en mer et en lagune se sont inscrites dans le contexte plus large de la mise en œuvre du programme du contrôle de surveillance et opérationnel de la DCE pour lequel l'Ifremer a été désigné maître d'ouvrage à l'échelle des deux districts.

Il a été possible, grâce à la logistique du réseau RINBIO et l'appui d'un navire océanographique, de réaliser sur les eaux côtières des deux districts le programme du contrôle de surveillance en ce qui concerne l'ensemble des éléments de qualité chimiques et biologiques retenus. L'objectif a également été réalisé dans les eaux de transition en s'appuyant sur le Réseau de Suivi Lagunaire (RSL) en Languedoc-Roussillon et le Réseau Lagunaire Corse (RLC).

#### 3.1. Opérations de pose

Plusieurs semaines ont été nécessaires pour préparer cette campagne :

- conception, essais et fabrication des mouillages,
- autorisations de mouillage,
- préparation des poches,
- choix logistiques,
- planification de la campagne,
- autorisations portuaires,
- informations prud'homies et comités locaux des pêches, ports de plaisance.

Deux techniciens Ifremer se sont rendus chez le fournisseur de moules pour préparer le nombre d'échantillons nécessaires, 7 jours avant la période de pose. Deux tonnes de moules ont été triées, puis conditionnées en pochon de 2,5 kg. L'opération a duré 3 jours. Les poches ont été stockées 4 jours sur les tables Ifremer situées dans un secteur non contaminé de l'étang de Thau. La stabulation a été réalisée dans une période exempte d'épisode d'efflorescence phytoplanctonique toxique pour éviter une éventuelle contamination des masses d'eau dans lesquelles auraient été immergées les cages lors de la pose du réseau.

L'immersion des échantillons en mer ouverte (PACA, Languedoc-Roussillon et Corse) a été réalisée du 05 mars au 15 mars et du 26 mars au 18 avril 2009 avec le N/O Europe. L'utilisation d'un navire océanographique, a permis de conditionner en vivier de 3,5 m<sup>3</sup> l'ensemble des poches nécessaires à la campagne et tout le matériel des lignes de mouillage. Elle permet de réduire au maximum la logistique inhérente au réseau et de réaliser en parallèle des opérations complémentaires (prélèvements de sédiments et de benthos, observations et prélèvements sur l'herbier de Posidonie).

Les stations dans les lagunes ont été immergées entre le 27 mars et le 14 avril 2009. Chaque jour, des véhicules logistiques se rendaient à la station Ifremer de Sète où un agent livrait le nombre de poches utiles à la journée, après les avoir prélevées sur la table. Les stations Corse ont été placées lors de la campagne du N/O Europe, en profitant des capacités de stockage des échantillons du bateau.

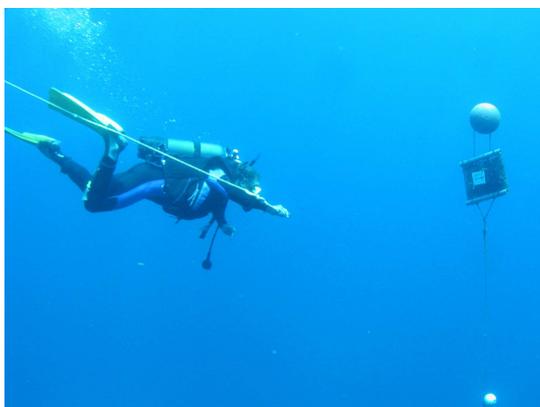
## 3.2. Opérations de relève

La récupération des échantillons en mer a été réalisée avec le Cupidon. Catamaran de 12m rapide et maniable, ce bateau est adapté à la recherche et à la récupération des mouillages. L'instrumentation à bord (GPS différentiel, carte informatique, sonar latéral et sondeur classique, moyens de télécommunication, radar) permet notamment d'améliorer l'efficacité des opérations de relève. L'équipement frigorifique est adapté à une bonne conservation des échantillons (réfrigération des échantillons).

La campagne de relève a été menée entre le 22 mai et le 25 juin 2009.

Le temps de recherche des mouillages dans les conditions normales (météo, présence du dispositif et du mouillage principal) a été de 5 à 10 minutes en moyenne. Le signal du mouillage au sondeur classique et au sondeur latéral est très caractéristique. Grâce à l'utilisation d'un GPS différentiel, très peu de mouillages ont nécessité plus de 10 minutes de recherche, ce qui montre un gain d'efficacité par rapport à la première campagne et laisse à penser que les mouillages non retrouvés ont réellement disparu. Au delà de 15 minutes de recherche sondeur et d'une plongée sur site, le mouillage était considéré comme perdu. Le repérage visuel des bouées des poches est également possible jusqu'à 10m de fond dans les eaux claires.

La récupération s'est principalement faite en plongée. Elle est rapide, le temps de récupération demande en moyenne 5 à 10 min. Elle est peu dangereuse car les poches sont stabulées entre 6 et 10 m ce qui ne nécessite pas de palier de décompression. Elle permet de visualiser en pleine eau la tenue du mouillage et donc son comportement depuis la pose (photo 2).



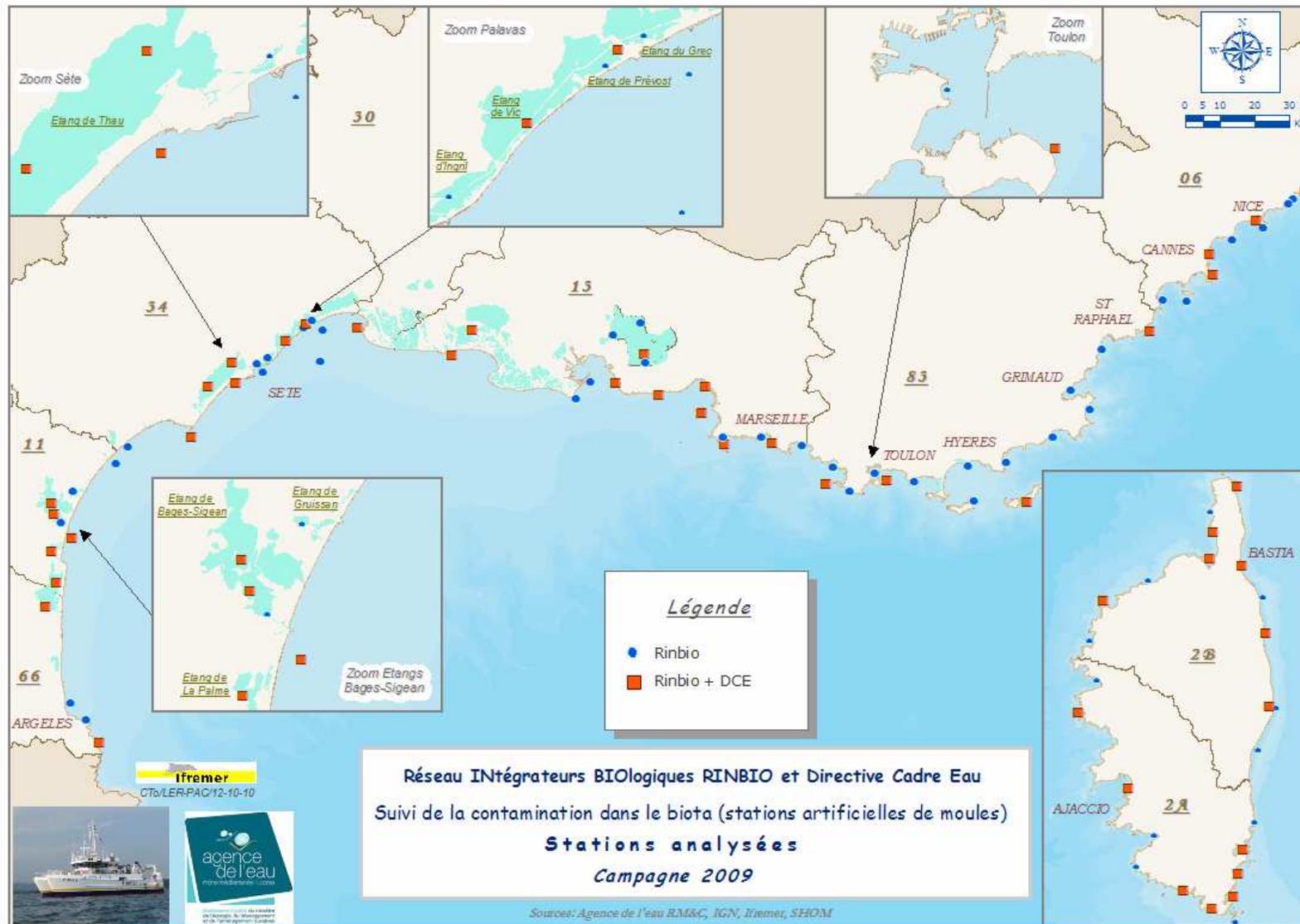
*Photo 2 : récupération des stations en plongée.*

La récupération des stations lagunaires a été réalisée entre le 8 et le 15 juin 2009.

En mer, 73 stations sur 75 ont été récupérées. Les 2 stations pour laquelle l'ensemble des mouillages avait disparu étaient situées face à l'embouchure du Rhône (15 B) et Canet plage (02 B). En lagune, sur 31 stations posées, toutes ont été retrouvées mais sur 10 stations les échantillons la mortalité était de 100 % en raison notamment des dessalures très importantes enregistrée pendant la période de stabulation (Urbino, Palo, Ayrolle, Pierre Blanche, Arnel, Or, Vaine, Ponant, Méjean, Bolmon).

En résumé sur 106 stations posées, 104 ont été récupérées (98 %) et 94 (89 %) ont été analysées. La carte n°1 récapitule le positionnement des stations analysées.

Sur site, les moules ont été lavées à l'eau de mer, dégrappées, triées en séparant les individus morts des individus vivants. La mortalité de chaque poche a été déterminée. Un lot de 15 individus était constitué pour le suivi biométrique des échantillons. Un lot d'environ 80 individus était constitué pour la confection des piluliers nécessaires à l'analyse chimique, 120 lorsque la station était destinée au suivi des contaminants des annexes IX et X de la DCE, 150 lorsque la station était retenue pour le suivi des contaminants de l'annexe IV. Cette opération était réalisée chaque jour dans les laboratoires Ifremer après convoyage par route des échantillons.



Carte 1 : Plan d'échantillonnage de la campagne RINBIO 2009.

## 4. Résultats

### 4.1. Mortalité

A l'échelle du réseau, les conditions de stabulation ont été correctes. Les taux de mortalité ne sont pas différents (de l'ordre de 13 %) de celui de l'échantillon témoin prélevé au mois de mars. La mortalité est donc en grande partie imputable aux stress des opérations de calibrage (deux passages en grille) et non à la stabulation elle-même.

Les mortalités les plus élevées ont été enregistrées dans les étangs, en particulier l'Etang de Bages (57 %) et surtout l'étang de La Palme (66 %) où les conditions de stabulation étaient extrêmes (salinité faible, température élevée de l'eau au printemps, anoxies...).

### 4.2. Biométrie

L'analyse de la distribution de la hauteur de coquille (figure 1), témoigne de la bonne calibration des échantillons collectés. La période de stabulation un peu plus courte (2,5 mois) ne semble pas avoir apporté de différences significatives sur la croissance de la coquille.

L'analyse de la distribution de l'indice de condition (rapport du poids sec de chair sur le poids sec de coquille) confirme les résultats des précédentes campagnes (figure 2).

Toutes les stations mer situées à l'Ouest de Marseille présentent un caractère mésotrophe, très favorable à la croissance des moules, en relation avec l'influence du panache du Rhône. A l'Est et en Corse, les eaux prennent un caractère oligotrophe, à l'exception de la petite rade de Toulon.

Les stations lagunaires se situent en position intermédiaire et présentent à leur échelle une hétérogénéité plus importante en relation avec leur configuration bathymétrique et les apports des bassins versants qui les alimentent. L'étude de l'indice de condition et de la mortalité confirme également des conditions de croissances défavorables dans l'étang de Bages. Le fort taux de mortalité enregistré sur l'étang de La Palme ne semble pas avoir de conséquence pour la croissance des moules survivantes.



Réseau RINBIO - Campagne 2009  
Distribution de la hauteur de coquille (en mm)

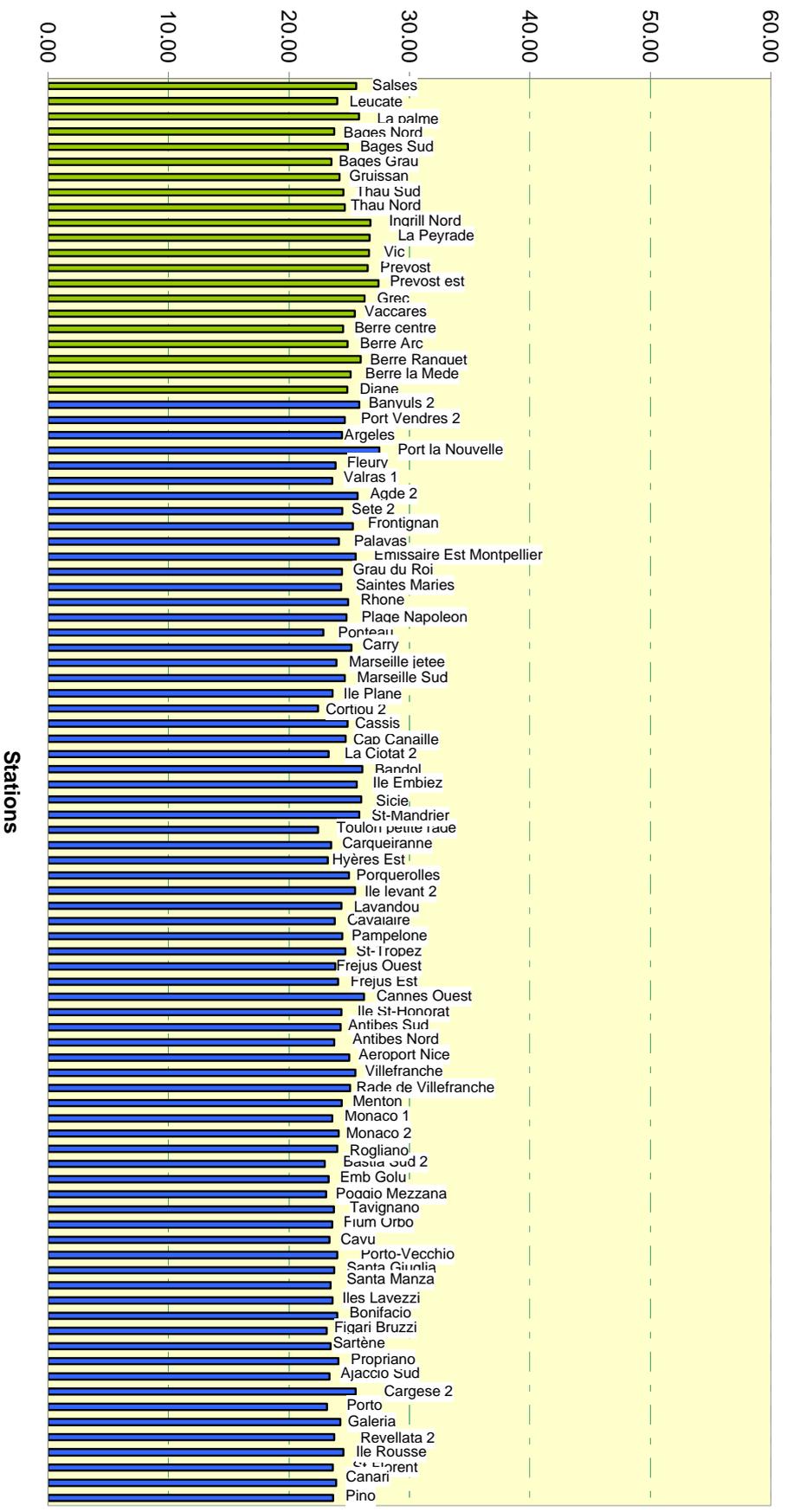


Figure 1 : RINBIO 2009 - Hauteur de coquille des échantillons. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.



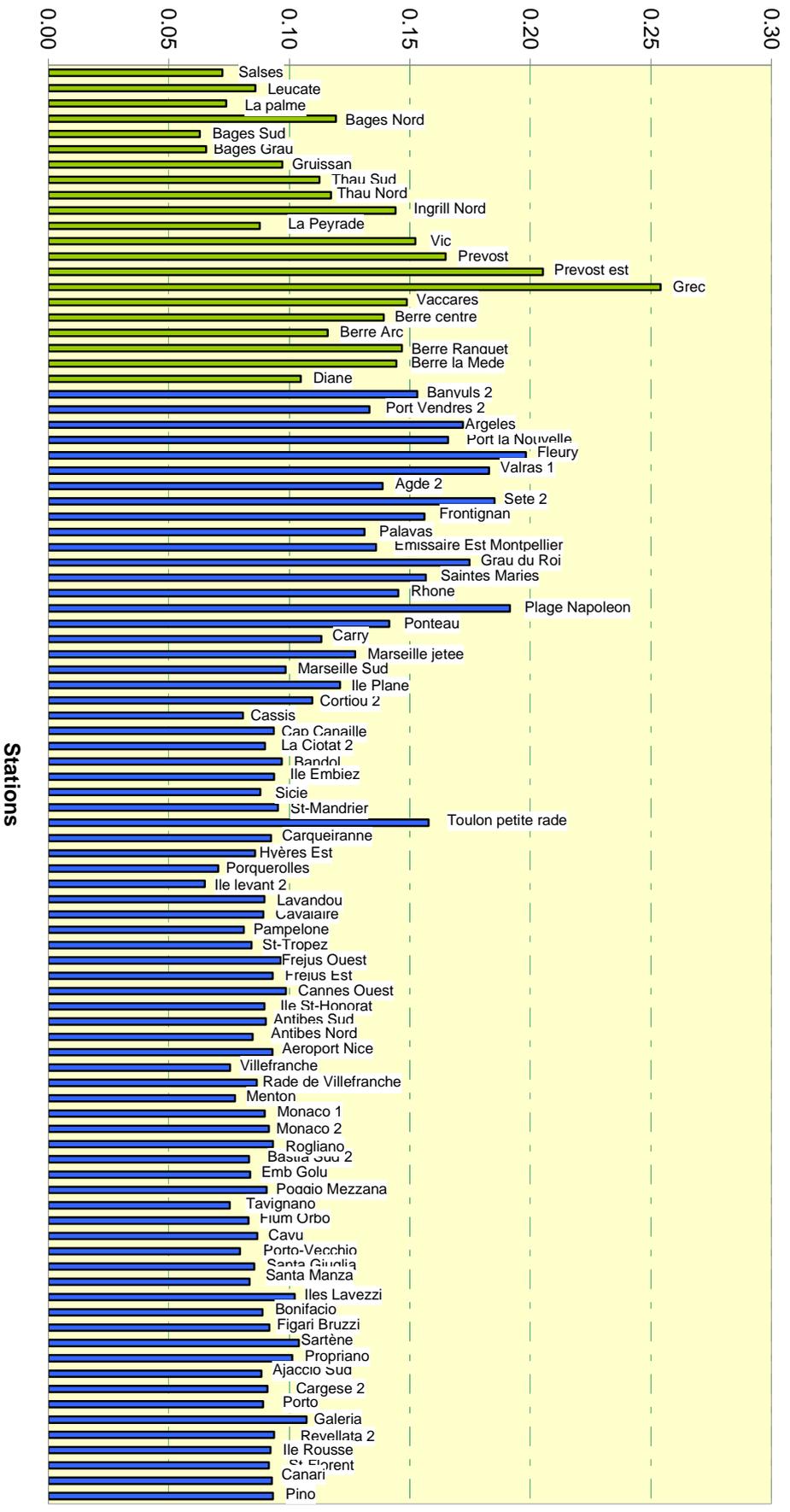


Figure 2 : RINBIO 2009 - Distribution de l'indice de condition. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

### 4.3. Résultats bruts de contamination chimique

Les résultats bruts de cette campagne (annexe 2) observent les mêmes tendances que celles des campagnes 1996, 1998, 2000, 2003 et 2006. Certains métaux traces (Cd, Zn, Hg, Ni) présentent des niveaux supérieurs en Corse et en PACA à ceux mesurés à l'embouchure du Rhône ou dans le golfe de Fos, en relation avec la distribution de l'indice de condition des moules.

Ces résultats s'expliquent par des croissances tissulaires plus faibles dans les secteurs où les concentrations sont les plus fortes. Malgré l'homogénéité du lot de départ et la stabulation réalisée en période de repos sexuel, la concentration corporelle en métal est affectée par la croissance et la composition des tissus, en relation avec les conditions trophiques des sites de stabulation. La comparaison spatiale des résultats bruts n'est donc possible qu'à l'intérieur de secteurs trophiques homogènes. L'interprétation des résultats à l'échelle du réseau est tributaire d'un ajustement des données.

Pour la majorité des congénères de PCB, les concentrations sont inférieures aux limites de détection fixées au début de l'étude. Les CB 153 et 138 restent les meilleurs marqueurs. Ils sont présents dans tous les échantillons. On remarque cependant que la baisse des limites de détection analytique pour la majorité des congénères (de 1 µg/kg p.s à 0,2 µg/kg p.s) ne permet plus de faire une comparaison stricte des résultats obtenus sur la somme des PCBs avec les campagnes précédentes. Les comparaisons ne peuvent être faites que sur les PCB 153 et 138.

Pour le DDT et ses métabolites, ce sont ces derniers qui sont le plus souvent retrouvés dans les échantillons à des concentrations relativement faibles, si on les compare aux données de la littérature obtenues sur des échantillons naturels prélevés à la côte.

Le  $\gamma$  HCH ne donne que cinq résultats supérieurs à la limite de détection dans le champ moyen, par contre la mesure des isomères  $\alpha$  et  $\beta$  qui n'était pas réalisée dans les campagnes précédentes a fourni des informations complémentaires sur cette famille de composés. A noter également que la limite de détection du  $\gamma$  HCH est passée de 1 µg/kg à 0,1 µg/kg.

Pour les HAP, sur les 16 composés analysés une grande majorité ne dépasse pas la limite de détection analytique. Aucun composé ne possède un profil de distribution identique à la distribution de la somme des 16. Il existe une grande hétérogénéité de la distribution des composés entre chaque station, à la différence par exemple des PCBs. La baisse des limites de détection pour certains composés (ex Acénaphthylène de 10 µg/kg à 1 µg/kg), ne permet plus la comparaison stricte des résultats obtenus sur la somme des 16 composés. Les comparaisons seront faites sur le fluoranthène.

Pour les contaminants complémentaires des annexes IX et X qui seront examinés plus en détail dans le § 7, seuls l'Endosulfan, l'Aldrine, l'Endrine, les composés du Tributylétain, le 4-paranonylphénol et la DEHP donnent localement des valeurs supérieures à la limite de détection analytique. Il est intéressant d'observer que le Tributylétain se retrouve dans la majorité des échantillons.

Pour les contaminants de l'annexe IV tableau 2 et 3 qui seront examinés plus en détail dans le § 8, on retrouve, en sus des HAP, des composés de l'étain et des pesticides organochlorés de

l'annexe X, plusieurs stations pour lesquelles les concentrations en métaux lourds (Bore, Cobalt, Molybdène, Sélénium, Titane, Vanadium), en Heptachlore et en Procymidone dépassent les limites de détection.

A l'échelle du réseau, les concentrations observées pour les molécules organiques sont nettement inférieures aux concentrations observées dans la littérature sur des populations naturelles de moules prélevées à la côte. Cette observation n'est pas reproductible pour les métaux traces pour lesquels les niveaux sont globalement équivalents à ceux obtenus sur des moules naturelles. L'effet de dilution dans le « champ moyen » semble plus fort pour les molécules organiques à l'inverse des métaux qui possèdent un caractère conservatif plus important.

En ce qui concerne les valeurs inférieures à la limite de détection de la méthode analytique, quel que soit le contaminant analysé, la moitié de la valeur de la limite de détection a été retenue pour le traitement des données, y compris des annexes IX et X de la DCE (cf § 7) et IV (cf § 8).

#### 4.4. Modèles d'ajustement des données

Les variables relatives à la croissance des tissus mous sont significativement corrélées à la concentration tissulaire pour certains contaminants. L'indice de condition (PS/PC : poids sec de chair / poids de coquille = IC) est le plus fortement corrélé. Selon la nature des éléments chimiques analysés, deux modèles de régression expliquent la liaison entre la concentration du contaminant et l'indice de condition.

Pour le premier, la concentration tissulaire [CONT] est inversement proportionnelle à l'indice de condition IC. Les contaminants obéissant à cette règle sont les métaux lourds.

$$[\text{CONT}] = a. [1 / \text{IC}] + b.$$

Pour le second, la concentration tissulaire est proportionnelle à l'indice de condition PS / PC. Les contaminants concernés sont les molécules organiques.

$$[\text{CONT}] = a. \text{IC} + b.$$

Ces résultats permettent de traiter les données selon le protocole élaboré en 1998. Seuls les contaminants complémentaires des annexes IV, IX et X n'ont pas été traité selon cette méthode. Le faible nombre de stations analysées n'a pas permis de valider cette méthode de traitement des données. L'interprétation des résultats obtenus pour ces composés est réalisée aux § 7 et 8.

Lorsque qu'une relation significative existe entre l'indice de condition et la concentration en contaminants, les résultats bruts montrent que la majorité des stations se situent dans des secteurs de faible contamination. Cette hypothèse est par ailleurs confirmée par les résultats des précédentes campagnes et des données du ROCCH obtenues dans la matière vivante et les sédiments.

Pour ces contaminants, les stations situées dans des secteurs contaminés échappent à cette règle et s'individualisent des modèles linéaires par des résultats systématiquement supérieurs. Les modèles obtenus après le retrait de ces stations de la base de donnée permettent d'estimer plus précisément l'effet de la physiologie des organismes sur la bioaccumulation des contaminants et de caractériser un niveau moyen (bruit de fond) de la contamination chimique à l'échelle du réseau.

Pour rendre le traitement des données indépendant du jugement de l'opérateur et l'automatiser, nous avons utilisé la fonction « Régression LTS Robuste » qui traite les données de façon à identifier les « outliers ». Les paramètres du modèle le plus explicatif décrivant la relation [IC / Concentration] pour les stations représentatives du bruit de fond de la contamination à l'échelle du réseau sont recalculés sans ces « outliers » (tableau 1).

	Model	R-square	p-value
<b>Argent</b>	$AG = 0 * CI + 0.025$	100.00	0.00
<b>Plomb</b>	$PB = 0.037 * CI + 0.667$	10.49	0.00
<b>Zinc</b>	$ZN = 9.321 * CI + 50.457$	55.78	0.00
<b>Cadmium</b>	$CD = 0.069 * CI + 0.163$	74.21	0.00
<b>Mercure</b>	$HG = 0.015 * CI + -0.024$	68.67	0.00
<b>Cuivre</b>	$CU = 0.037 * CI + 4.079$	3.02	0.12
<b>Nickel</b>	$NI = 0.055 * CI + 0.451$	23.80	0.00
<b>Arsenic</b>	$AS = 1.002 * CI + 10.713$	30.50	0.00
<b>Chrome</b>	$CR = 0.013 * CI + 0.275$	6.25	0.02
<b>Somme DDTs</b>	$SDDTs = 43.877 * IC + -2.698$	73.07	0.00
<b>Somme HCHs</b>	$SHCHs = -0.126 * IC + 0.627$	4.49	0.05
<b>Somme PCBs</b>	$SPCBs = 49.469 * IC + 1.492$	40.57	0.00
<b>Somme 16 HAPs</b>	$S16HAPs = 15.576 * IC + 51.879$	0.18	0.70

Tableau 1 : Modèles de régression entre l'indice de condition et la concentration en contaminant. R2 coefficient de régression, pc probabilité critique. Modèles non significatifs surlignés en jaune.

Comme on le constate dans le tableau 1, les modèles ne sont robustes et significatifs ( $p < 0,01$ ) que pour le plomb, le zinc, le cadmium, le mercure, le nickel, l'arsenic, le chrome, la somme des métabolites du DDT et la somme des congénères de PCB. Grâce à ces modèles linéaires, les concentrations mesurées peuvent être ajustées à un individu de même indice de condition.

## 4.5. Méthode d'ajustement des données brutes

Pour ajuster les données, la valeur référence de l'indice de condition a été fixée à 0.11. Elle représente la moyenne des indices de condition des individus sur l'ensemble de la campagne.

Elle correspond à l'indice de condition qui permet d'être le plus indépendant de la pente du modèle.

La formule mathématique permettant l'ajustement des données reste la même :

Soit [ CONT ] mes, une concentration mesurée dans un échantillon de moule d'indice de condition égal à ( PS/PC ) mes. L'ajustement consiste à calculer la concentration ajustée [ CONT ] aj pour un indice de condition de référence ( PS/PC ) ref égal à 0.11, grâce au modèle : [ CONT ] = a \* ( IC ) + b.

La concentration ajustée est donnée par :

$$[ \text{CONT} ]_{\text{aj}} = [ \text{CONT} ]_{\text{mes}} + [ a * ( 0.11 - ( \text{IC} )_{\text{mes}} ) ]$$

Toute la procédure d'analyse des données a fait l'objet d'un travail particulier pour assurer la reproductibilité du traitement. Une chaîne de script a été réalisée avec une bibliothèque d'aide. Elle permet, à partir du fichier Excel des données brutes d'automatiser les différentes étapes de l'identification des outliers, à la détermination des modèles et à l'ajustement des données.

## 5. Interprétation des données

Seuls les contaminants dont les modèles reliant l'indice de condition à la concentration brute ont subi une procédure d'ajustement. Pour les autres les données brutes peuvent être comparées entre elles, puisque la croissance n'intervient pas sur le phénomène de dilution ou de concentration.

Tous les résultats sont exprimés en  $\mu\text{g/g}$  de poids sec de chair pour les métaux et en  $\text{ng/g}$  de poids sec de chair pour les molécules organiques.

Afin d'offrir une vision actualisée et comparative des résultats de cette campagne, les données sont comparées à celles des campagnes RINBIO 2003 et 2006, à la synthèse des résultats du programme Mytilos qui a utilisé le même protocole mais à l'échelle de la Méditerranée Occidentale aux cours de 3 campagnes (2004, 2005, 2006). Dans le cadre de ce programme, seuls le cadmium, le plomb, le mercure et le nickel ont été mesurés en ce qui concerne les métaux lourds. Enfin les données sont comparées aux lignes de bases définies par le ROCCH sur les 5 années comprises entre 2000 et 2004 à l'exception du chrome (2001-2004), du nickel et de l'argent (2003 – 2004). Pour les molécules organiques les comparaisons porteront sur le CB153, la somme des concentrations en DDT et ses métabolites et le fluoranthène pour représenter les HAP.

Pour ne pas être influencé par les valeurs extrêmes présentes dans les différents jeux de données la médiane, considérée comme plus robuste et plus représentative, a été utilisée. Les maximums et les minimums sont également présentés.

### 5.1. Cadmium

Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, très rare, est un sulfure, la greenockite ( $\text{CdS}$ ), mais on le rencontre dans presque tous les minerais de zinc et il est exploité industriellement comme un sous-produit de la métallurgie du zinc.

Il est principalement utilisé pour la fabrication de batteries et le traitement de surface des aciers (revêtements anti-corrosion). Il est également employé pour la décoration des porcelaines, en peinture, en caoutchouterie, en émaillerie et pour la fabrication d'antiseptique. Dans l'environnement les autres sources de cadmium sont la combustion du pétrole ainsi que l'utilisation de certains engrais chimiques où il est présent à l'état d'impuretés.

En milieu marin, le cadmium provoque des effets sur le développement larvaire de certains organismes, notamment les crustacés. Les processus responsables de la détoxification des molécules organiques sont par ailleurs inhibés par le cadmium.

Le renforcement des réglementations de l'usage du cadmium et l'arrêt de certaines activités notoirement polluantes se sont traduits par une baisse générale des niveaux de présence observés.

Les niveaux sont équivalents en mer ouverte et en lagune, à l'exception de la lagune de Bages qui atteint des concentrations de  $1,2 \mu\text{g/g}$  (figure 3), concentrations inférieures à celles des l'années 2000, 2003 et 2006.

Sur les deux stations positionnées dans la lagune, on observe le gradient décroissant du Nord vers le Sud, lié à l'arrivée au Nord de l'étang du canal de la Robine, qui est la source d'apport connue en cadmium. Le résultat obtenu à la station Bages Grau (0,87 µg/ g) montre qu'il n'y a pas d'apport significatif au milieu marin ouvert. L'étang de La Peyrade semble également impacté par le cadmium (comme en 2006 et en 2003).

Pour les stations mer, on n'enregistre pas de pic significatif. Le pic inattendu retrouvé à la station Fréjus Ouest de 2,7 µg /g en 2006, n'apparaît plus pour cette campagne.

Les niveaux sont du même ordre de grandeur que ceux du ROCCH observés en Méditerranée, en Atlantique et en Manche et du programme Mytilos (tableau 2) à l'exception des valeurs maximales observées lors de la campagne RINBIO 2003 et du ROCCH en Méditerranée qui correspondaient aux données mesurées dans le Nord de l'étang de Bages.

Cadmium en µg/g p.s	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>0,60</b>	<b>0,17</b>	<b>3,03</b>
ROCCH Méditerranée	<b>0,72</b>	<b>0,20</b>	<b>10,0</b>
Mytilos 2004 - 2005 - 2006	<b>1,29</b>	<b>0,86</b>	<b>2,11</b>
RINBIO 2003	<b>1,01</b>	<b>0,27</b>	<b>4,49</b>
RINBIO 2006	<b>0,88</b>	<b>0,4</b>	<b>2,67</b>
RINBIO 2009	<b>0,85</b>	<b>0,55</b>	<b>2,42</b>

*Tableau 2 : Synthèse des données pour le cadmium.*

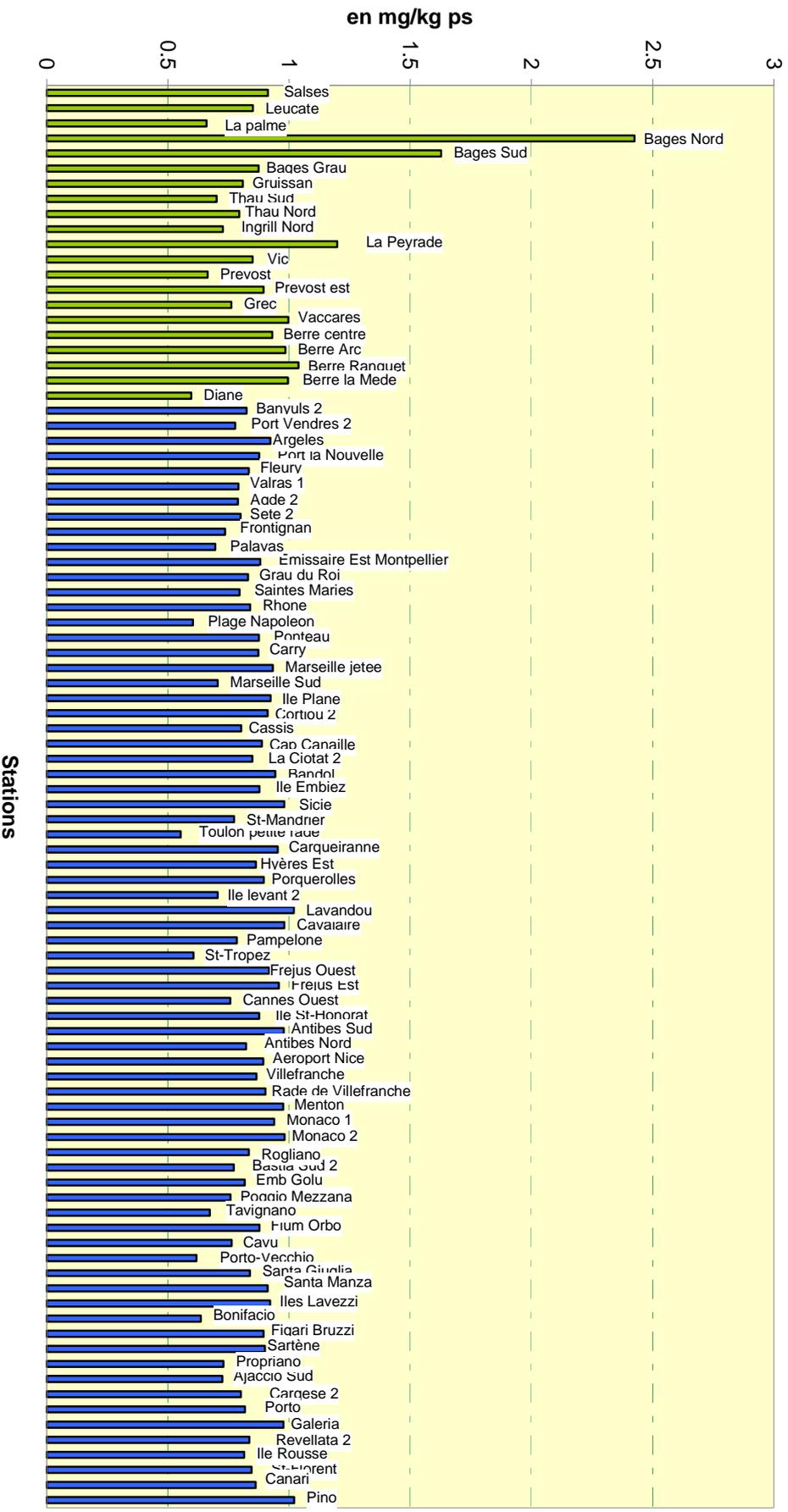


Figure 3 : RINBIO 2009 - Contamination par le Cadmium. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 5.2. Mercure

Seul métal volatil, le mercure, naturel ou anthropique, peut être transporté en grandes quantités dans l'atmosphère. Les sources naturelles en sont le dégazage de l'écorce terrestre, le volcanisme, les feux de forêt et le lessivage des sols.

Les composés du mercure connaissent de nombreux emplois : industrie chimique, agriculture (fongicide), traitement du bois, explosif d'amorçage, peintures, piles ou batteries, plastiques et caoutchoucs. Le mercure pur est utilisé sous forme métallique, comme électrode dans la fabrication de la soude et du chlore. Il est utilisé dans la fabrication d'instruments de mesures (thermomètres, baromètres etc), d'appareillages électriques (contacts au mercure, etc.) et dans les lampes à décharge.

Le mercure est le plus toxique des métaux traces, plus particulièrement ses formes organiques. La méthylation du mercure est effective dans les sédiments sous l'action des microorganismes et, dans la colonne d'eau, en présence de phytoplancton. La croissance du plancton et de larves de bivalves est retardée à de très faibles concentrations. Le transfert du mercure est très important dans les chaînes trophiques. Des concentrations en méthylmercure toxique pour l'homme peuvent être atteintes dans la chair de poissons situés en fin de chaîne alimentaire (thonidés, squalés).

Le niveau médian des données est de l'ordre de 0,13 µg /g (figure 4).

En 2009, contrairement à 2006 et 2003, le complexe des étangs palavasiens présente des pics aussi élevés qu'en 2000. Les plus fortes concentrations sont mesurées dans l'étang du Prévost (0.24 µg/ g) et on observe des concentrations de l'ordre de 0.15 µg/g dans les étangs du Grec et de Vic. En 1998 et en 2000, l'étang du Prévost présentait un pic significatif par rapport aux différentes stations du réseau.

Comme en 2006, le pic relatif présent dans l'étang de Lapalme en 1998, 2000 et 2003 n'apparaît par contre plus.

Pour les stations mer, la station de Toulon petite rade reste significativement contaminée par le mercure (0,31 µg / g). Le secteur de Fos – Marseille, comme en 1998, 2000, 2003 et 2006 voit les niveaux diminuer pour atteindre des concentrations proches du bruit de fond. On observe par contre des pics relatifs dans les stations mer de Monaco (0.26 µg/g), Poggio Mezzana(0.2 µg/g) et Iles Lavezzi (0.23 µg/g).

Les résultats de cette campagne sont légèrement supérieurs que ceux du RINBIO 2003 et 2006 et du programme Mytilos, et du même ordre de grandeur que celles du ROCCH observées en Méditerranée, en Atlantique et en Manche (tableau 3).

Mercure en $\mu\text{g/g p.s}$	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>0,12</b>	<b>0,03</b>	<b>0,53</b>
ROCCH Méditerranée	<b>0,12</b>	<b>0,04</b>	<b>0,68</b>
Mytilos 2004 - 2005 - 2006	<b>0,09</b>	<b>0,05</b>	<b>0,3</b>
RINBIO 2003	<b>0,08</b>	<b>0,05</b>	<b>0,24</b>
RINBIO 2006	<b>0,07</b>	<b>0,02</b>	<b>0,23</b>
RINBIO 2009	<b>0.13</b>	<b>0.03</b>	<b>0.23</b>

*Tableau 3 : Synthèse des données pour le mercure*

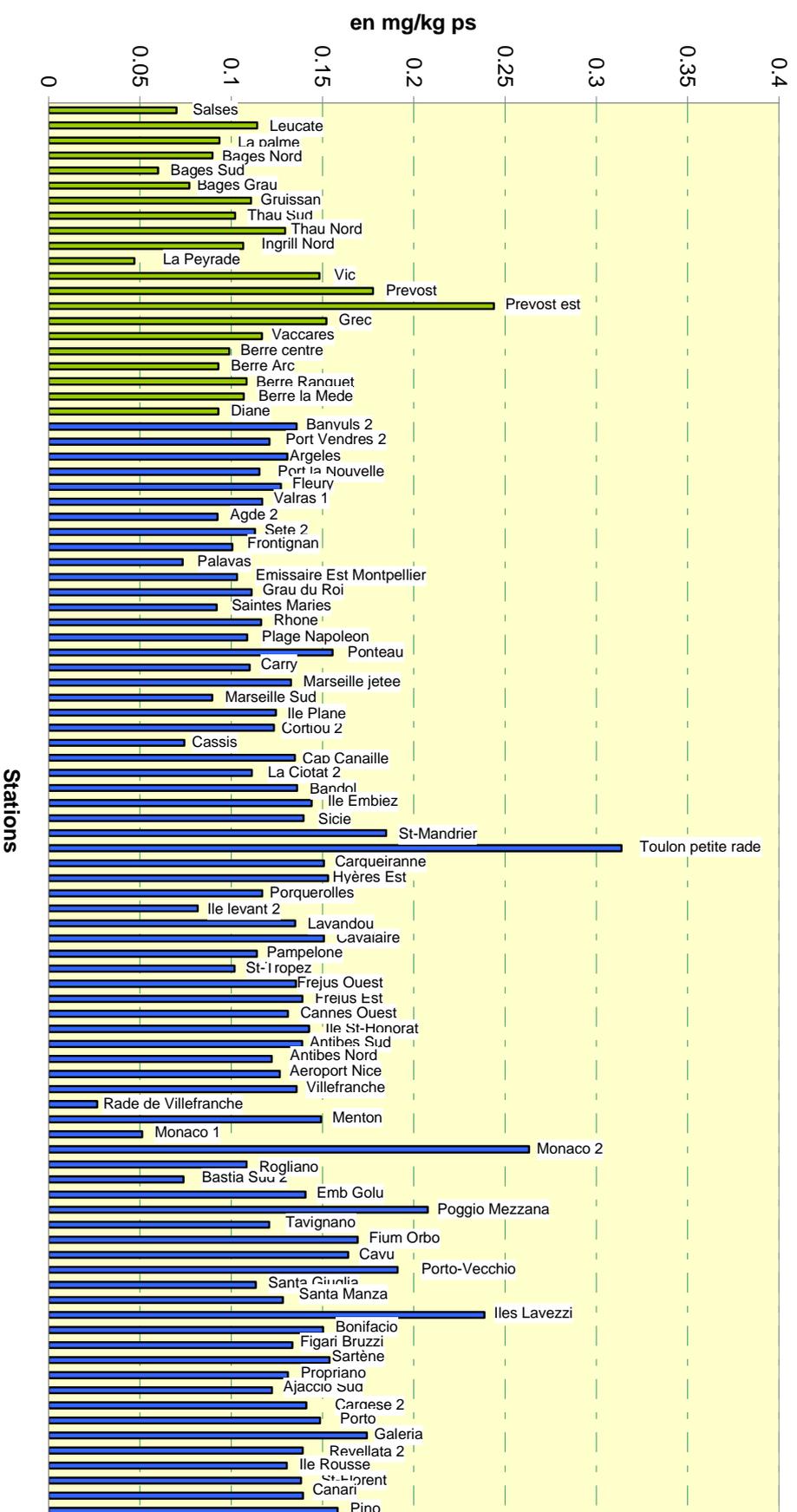


Figure 4 : RINBIO 2009 - Contamination par le Mercure. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

### 5.3. Zinc

Le zinc est un oligo-élément indispensable au développement de la vie. Les usages du zinc sont multiples : peintures antialissures, produits pharmaceutiques et phytosanitaires, conduits d'évacuation des eaux pluviales (gouttières, tuyaux de descente, etc.) et piles. Une grande partie des apports en zinc dans l'environnement est imputable à la métallurgie, à la combustion des bois et des charbons, mais aussi aux épandages de certains engrais phosphatés où il est présent en quantités significatives comme impureté. Sa toxicité pour les organismes aquatiques n'en fait pas un contaminant prioritaire, bien qu'il agisse à de fortes concentrations sur la reproduction des huîtres et la croissance des larves.

La médiane en zinc est du même ordre de grandeur que celles observées en 2006 et dans le cadre du ROCCH (figure 5). Les niveaux sont par contre globalement plus faibles que ceux enregistrés en 2003. On remarque que le bruit de fond en Méditerranée est plus élevé que les niveaux enregistrés en Manche Atlantique (tableau 4).

Ce phénomène semble général au bassin méditerranéen en relation avec la géologie des bassins versants et des apports de Zinc en Méditerranée par voie atmosphérique en provenance du Nord-Est de l'Europe.

Les données 2009 ne présentent pas de pic significatif en zinc on remarque seulement que les valeurs maximales se retrouvent en lagune, notamment l'étang de La Peyrade (194.6 µg/g), qui se situe au coeur du complexe industriel de Sète.

Zinc en µg/g p.s	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>85</b>	<b>36</b>	<b>409</b>
ROCCH Méditerranée	<b>152</b>	<b>43</b>	<b>357</b>
RINBIO 2003	<b>189</b>	<b>132</b>	<b>378</b>
RINBIO 2006	<b>118</b>	<b>57</b>	<b>229</b>
RINBIO 2009	<b>143</b>	<b>93</b>	<b>194</b>

Tableau 4 : Synthèse des données pour le Zinc.

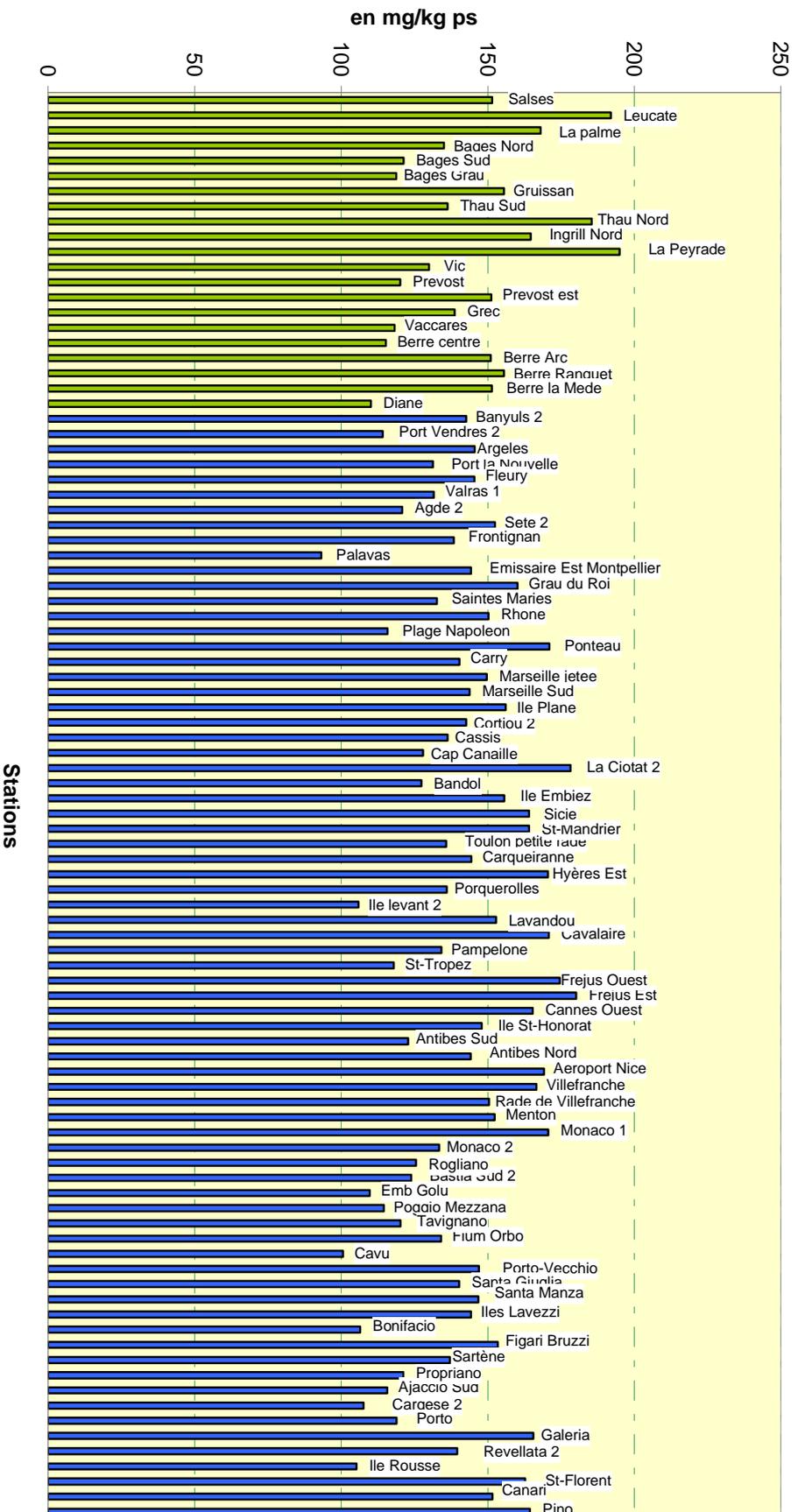


Figure 5 : RINBIO 2009 - Contamination par le Zinc. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 5.4. Cuivre

Son emploi est extrêmement diversifié, sa toxicité étant mise à profit dans les peintures antisalissures (comme celle du tributylétain), dans le traitement des bois et dans des produits phytosanitaires (désherbants, insecticides, fongicides). Le cuivre est un matériau de base de l'industrie électrique (en concurrence avec l'aluminium) et de la construction (conduites d'eau). Ses qualités mécaniques rendent possibles de nombreux procédés d'usinage (emboutissage, forgeage, laminage, matriçage, tréfilage).

Il agit sur le développement embryonnaire des bivalves et sur la croissance du phytoplancton. Toutefois les bivalves constituent de mauvais indicateurs pour le cuivre car ils le régulent autour de 6 µg/g.

On constate une forte homogénéité des données autour d'une valeur médiane de 4.47 µg / g comme en 2003 et 2006 (figure 6). Les niveaux sont dans leur ensemble sensiblement inférieurs aux données ROCCH observées en Méditerranée, en Atlantique et en Manche (tableau 5). Cette observation a toujours été faite dans le cadre du développement du RINBIO. Les processus de bioaccumulation et de régulation du cuivre induisant des niveaux globalement inférieurs au cours de la période de stabulation préconisée, par rapport aux populations naturelles.

On remarque que les niveaux en milieu lagunaire sont globalement plus élevés que ceux en mer ouverte. Ces niveaux pourraient s'expliquer par l'utilisation de produits phytosanitaires sur les bassins versants de ces lagunes. On note également un pic relatif à la station Bages gros (11.9 µg/g), pic identifié dans les campagnes précédentes et qui doit être liée à l'activité de la zone portuaire de Port La Nouvelle.

Par rapport aux données 2006 la baisse des maxima en petite rade de Toulon ainsi qu'une homogénéité des teneurs entre la petite et la grande rade de Toulon semble confirmée. Cette observation pourrait s'expliquer par une baisse de l'utilisation du cuivre dans les peintures antifouling. En terme d'activité de plaisance il est intéressant de noter qu'il existe un pic relatif de cuivre dans le goulet de Bonifacio (6.4 µg/g).

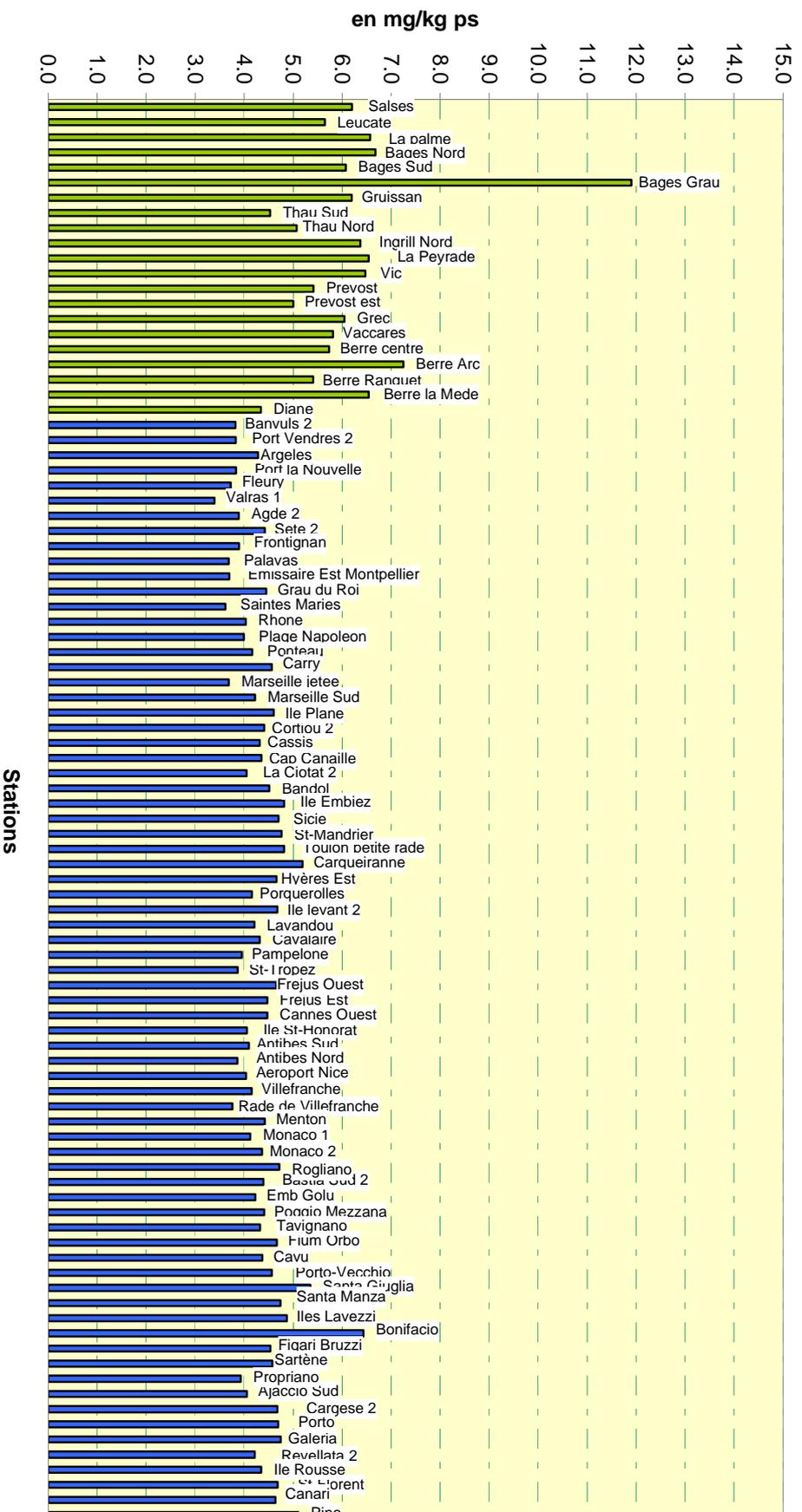


Figure 6 : RINBIO 2009 - Contamination par le Cuivre. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

Cuivre en $\mu\text{g/g p.s}$	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>6,7</b>	<b>4</b>	<b>23</b>
ROCCH Méditerranée	<b>6,8</b>	<b>3,8</b>	<b>67</b>
RINBIO 2003	<b>4,3</b>	<b>3,2</b>	<b>8,7</b>
RINBIO 2006	<b>3,7</b>	<b>2,4</b>	<b>7,7</b>
RINBIO 2009	<b>4,47</b>	<b>3,39</b>	<b>11,9</b>

*Tableau 5 : Synthèse des données pour le Cuivre.*

## 5.5. Plomb

Rarement disponible à l'état natif, le plomb est présent dans de nombreux minerais, notamment le galène (PbS). Utilisé pour la fabrication d'accumulateurs et comme antidétonant dans les carburants, il arrive majoritairement en milieu marin par les apports atmosphériques.

Les formes inorganiques sont moins écotoxiques que les formes organiques (composés alkylés) qui inhibent la croissance du phytoplancton. Le plomb peut également provoquer des anomalies dans le développement embryonnaire des bivalves.

Il existe pour ce contaminant une grande homogénéité des données autour d'une valeur médiane de  $1 \mu\text{g/g}$  (figure 7). Les lagunes possèdent des niveaux plus faibles que les stations mer à l'exception de l'étang de la Peyrade qui présente, comme en 2006, un pic très élevé ( $8,97 \mu\text{g/g}$ ). A un degré moindre, on remarque un pic dans la petite rade de Toulon ( $3,42 \mu\text{g/g}$ ) du même ordre de grandeur que les résultats des campagnes 2006, 2003 et 2000.

L'homogénéité des concentrations s'explique vraisemblablement à l'échelle du bassin par des apports atmosphériques du plomb.

Cette hypothèse confirmée par les résultats des précédentes campagnes ne s'applique pas à la rade de Toulon ou le pic enregistré semble témoigner d'une contamination chronique beaucoup plus importante faisant certainement appel à d'autres sources d'apports, tout comme celui très important de l'étang de la Peyrade situé à proximité du complexe industriel de Sète.

Les niveaux sont, dans leur ensemble, légèrement inférieurs à ceux observés par le ROCCH en Méditerranée, en Atlantique en Manche et du même ordre de grandeur que ceux du programme Mytilos (tableau 6).

Plomb en $\mu\text{g/g p.s}$	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>1,4</b>	<b>0,4</b>	<b>9,6</b>
ROCCH Méditerranée	<b>1,8</b>	<b>0,1</b>	<b>27,7</b>
Mytilos 2004 - 2005 - 2006	<b>1,17</b>	<b>0,6</b>	<b>8,24</b>
RINBIO 2003	<b>1,04</b>	<b>0,37</b>	<b>4,85</b>
RINBIO 2006	<b>1,07</b>	<b>0,28</b>	<b>8,44</b>
RINBIO 2009	<b>1,02</b>	<b>0,36</b>	<b>8,97</b>

Tableau 6 : Synthèse des données pour le Plomb.

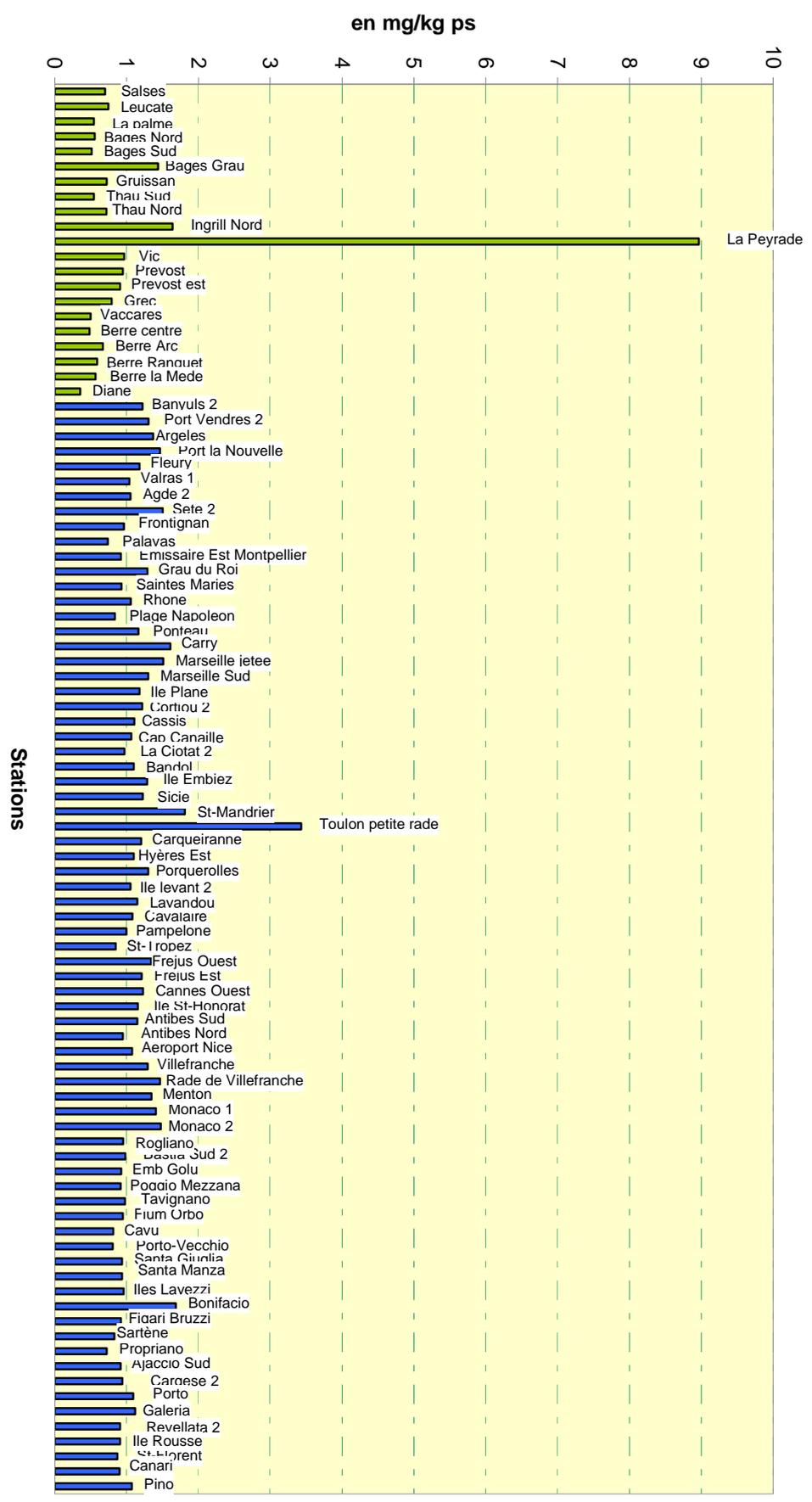


Figure 7 : RINBIO 2009 - Contamination par le Plomb. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 5.6. Nickel

L'introduction de nickel d'origine anthropique vers l'atmosphère provient principalement de l'utilisation des combustibles fossiles et de la production de métaux non ferreux. L'activité volcanique et l'érosion éolienne constituent également des flux naturels vers l'atmosphère.

Le nickel entre dans la fabrication d'acier inoxydable, comme catalyseur dans l'industrie chimique et dans certains pigments. Le nickel est beaucoup moins toxique pour les organismes marins que le cadmium ou le mercure.

Faiblement bio-accumulable, des effets sur le développement embryonnaire d'invertébrés marins ont cependant été observés.

Les niveaux de contamination des lagunes sont supérieurs à ceux mesurés en mer ouverte. Tout comme en 1996, 1998, 2000 et 2003, on retrouve le pic de la lagune de Bages (2,1 µg/g) (figure 8). Il existe des pics relatifs dans les étangs du Vaccarès (1,86 µg/g) et de Berre, notamment à la station Berre la Mède (2,42 µg/g).

Dans les stations mer, la baisse des niveaux observés aux stations de Pino et Saint Florent est confirmée, malgré le pic de contamination enregistré au droit de la mine de Canari (2,97 µg/g).

Il semble donc que le stock sédimentaire contaminé identifié lors des campagnes CANARI en 2001 et 2002 soit en phase de régression, en lien avec leur remobilisation lors d'événements climatiques intenses et leur exportation à de plus grandes profondeurs (canyon de Saint Florent). Les apports par le ruissellement sur le bassin versant doivent également se réduire.

Les niveaux sont, dans leur ensemble, identiques à ceux observés par le ROCCH en Méditerranée, en Atlantique en Manche et dans le programme Mytilos (tableau 7). En Méditerranée, le ROCCH identifie des niveaux significativement plus élevés dans l'étang de Bages.

Nickel en $\mu\text{g/g p.s}$	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>1,55</b>	<b>0,45</b>	<b>6</b>
ROCCH Méditerranée	<b>1,48</b>	<b>0,47</b>	<b>8,41</b>
Mytilos 2004 - 2005 - 2006	<b>0,94</b>	<b>0,62</b>	<b>3,18</b>
RINBIO 2003	<b>1,15</b>	<b>0,7</b>	<b>3,5</b>
RINBIO 2006	<b>0,93</b>	<b>0,47</b>	<b>2,48</b>
RINBIO 2009	<b>1</b>	<b>0,38</b>	<b>2,97</b>

*Tableau 7 : Synthèse des données pour le Nickel.*

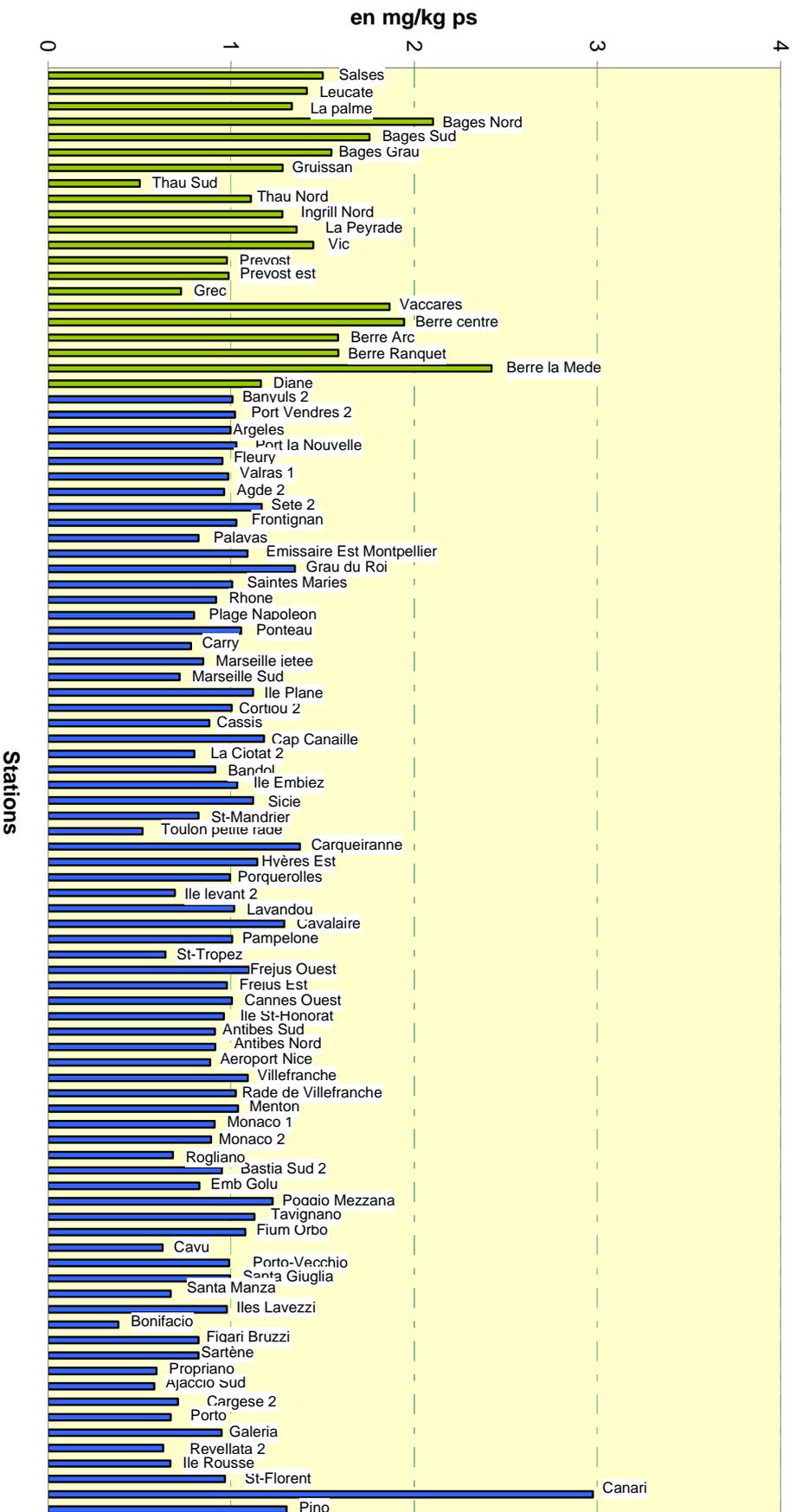


Figure 8 : RINBIO 2009 - Contamination par le Nickel. En vert les stations languedociennes, en bleu les stations provençales.

## 5.7. Chrome

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés (10 millions de tonnes/an) dans le monde (industrie chimique, métallurgie, technologie des réfractaires). La majeure partie du chrome parvenant à la mer depuis le continent provient des fleuves, l'atmosphère constituant une source beaucoup moins importante.

Sa forme réduite (Cr III) fait partie des éléments essentiels dans la vie animale, la forme oxydée (Cr VI) est par contre extrêmement toxique, cancérigène à forte dose pour l'homme. Elle provoque des anomalies dans le développement larvaire des bivalves.

Les données sont relativement homogènes autour de 0,4 µg / g comme cela avait été le cas lors des campagnes 2003 et 2006 (figure 9).

Comme pour le nickel on identifie un pic significatif à la station de Canari (4,26 µg /g) et l'absence de pic aux stations de Pino et Saint Florent, ce qui confirme la diminution des niveaux observés depuis 2003 à ces stations.

Les niveaux sont, dans leur ensemble, inférieurs à ceux observés par le ROCCH en Méditerranée, en Atlantique en Manche (tableau 8). En Méditerranée les niveaux significativement plus élevés en chrome identifiés à l'embouchure de l'Hérault ne sont pas retrouvés dans cette campagne.

Chrome en µg/g p.s	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>1,17</b>	<b>0,32</b>	<b>9,21</b>
ROCCH Méditerranée	<b>0,83</b>	<b>0,12</b>	<b>3,77</b>
RINBIO 2003	<b>0,4</b>	<b>0,06</b>	<b>3,2</b>
RINBIO 2006	<b>0,4</b>	<b>0,1</b>	<b>1,7</b>
RINBIO2009	<b>0,39</b>	<b>0,17</b>	<b>4,26</b>

Tableau 8 : Synthèse des données pour le Chrome.

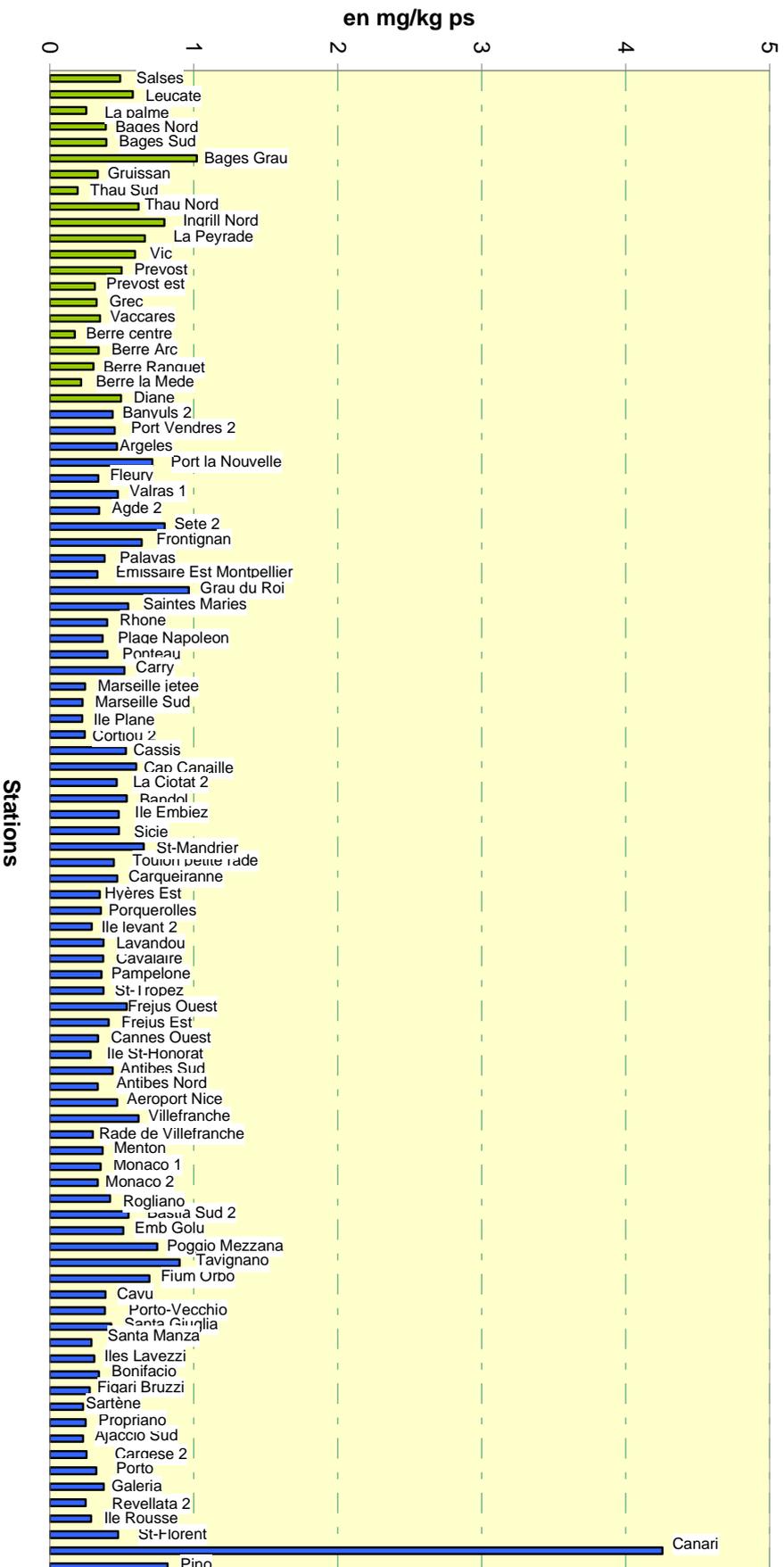


Figure 9 : RINBIO 2009 - Contamination par le Chrome. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 5.8. Arsenic

L'arsenic est présent naturellement dans les sols à l'état de traces, mais il est associé sous forme de sulfures à de nombreux minerais (fer, cuivre, plomb, zinc,...) dont l'extraction, le transport et le traitement métallurgique contribuent à sa dissémination dans le milieu environnant. L'arsenic est alors un sous-produit peu valorisable que l'on retrouve dans les rejets liquides ou solides et dans les émissions atmosphériques. Il est utilisé dans des préparations phytosanitaires et l'industrie du verre. La combustion du charbon est aussi une source majeure d'apport.

La toxicité de l'arsenic, liée à sa forme chimique, entraîne des effets sur la production primaire. Fortement bio-accumulable il n'entraîne pas d'effets irréversibles en bout de chaîne alimentaire, les formes organiques prédominantes étant très peu toxiques pour l'homme.

L'ensemble des données est assez homogène et se situe comme en 2003 et en 2006 autour de 20  $\mu\text{g} / \text{g}$  (figure 10). La médiane de la distribution est de 20,75  $\mu\text{g}/\text{g}$ .

Cependant la distribution des données est différente entre les différentes campagnes. En 2003 les résultats étaient homogènes sans pics significatifs, et il existait une bonne corrélation entre l'indice de condition et les concentrations en arsenic à l'échelle du réseau. Cette corrélation n'a pas été mise en évidence au cours de la campagne 2006 qui a mis en évidence des pics significatifs en arsenic pour un certain nombre de stations, notamment dans tout le secteur compris entre l'embouchure du Rhône et Sète, avec un maximum à la station des Saintes Marie de (36,5  $\mu\text{g}/\text{g}$ ).

En 2009, il existe une bonne corrélation entre l'indice de condition et les concentrations en arsenic et les valeurs ajustées les plus élevées se retrouvent entre Banyuls et Sète avec un maximum à la station Banyuls 2 (37,69  $\mu\text{g}/\text{g}$ ), et ce phénomène ne semble pas lié à la taille des coquillages.

En Corse on ne retrouve pas de concentrations élevées (comme en 2006) avec un maximum à aux îles Lavezzi (26,34  $\mu\text{g}/\text{g}$ ) sans différence significative entre la côte orientale et occidentale.

Dans les lagunes le pic observé en 2006 dans l'étang de Bages (36,3  $\mu\text{g} / \text{g}$ ) ne se retrouve pas dans cette campagne. On observe par contre un pic dans l'étang de Gruissan (37,69  $\mu\text{g}/\text{g}$ ).

Les données disponibles aux Etats-Unis font état de teneurs moyennes pour l'arsenic comprises entre 10 et 30  $\mu\text{g}/\text{g}$ .

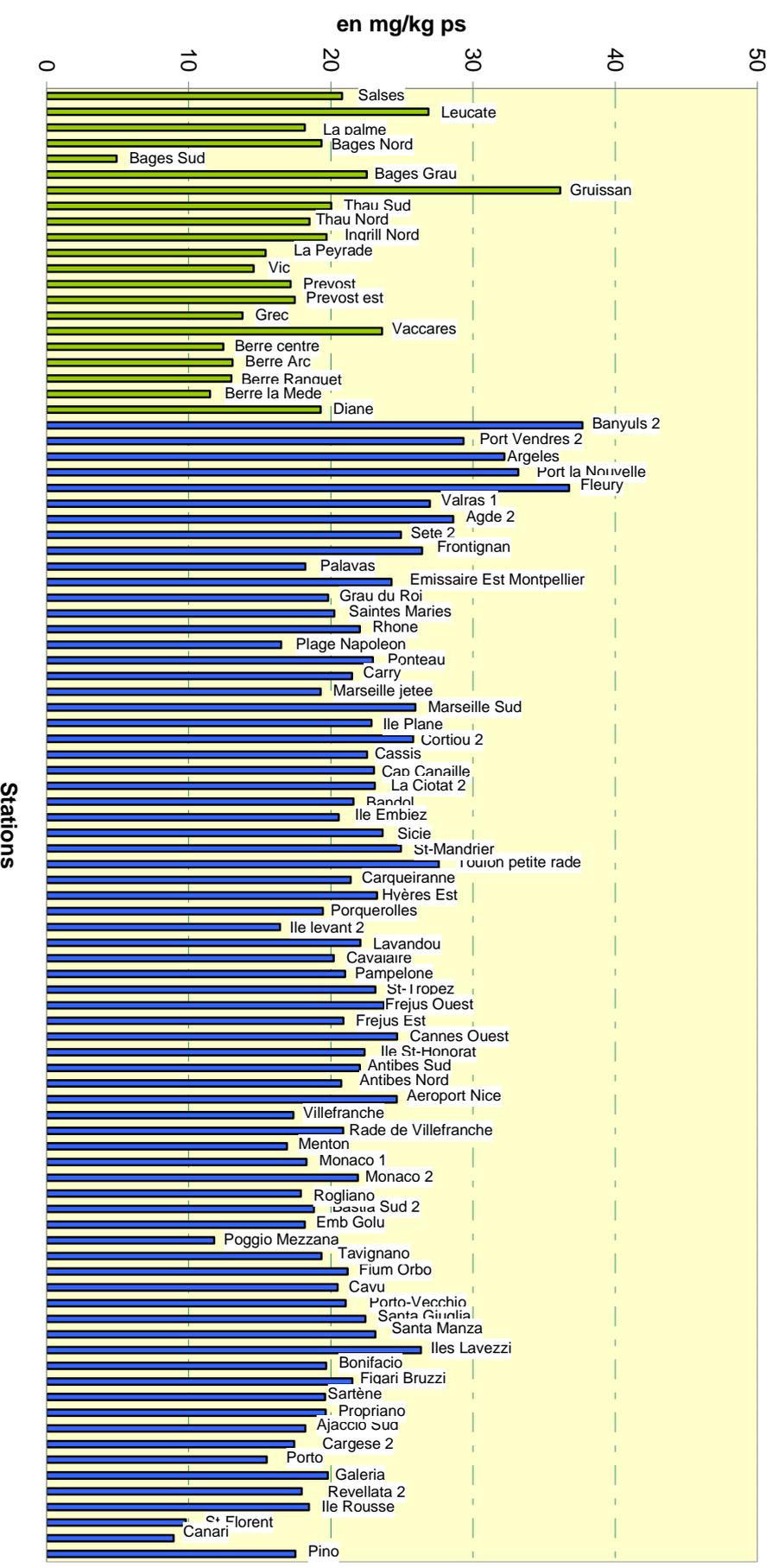


Figure 10 : RINBIO 2009 - Contamination par l'Arsenic. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 5.9. Argent

L'argent est un élément rare de la croûte terrestre. Il est utilisé en bijouterie, argenterie, électronique et en photographie. Avec la production minière, l'industrie photographique est la source majeure d'argent retrouvée dans l'environnement. Il est donc principalement émis dans les rejets urbains. Les émissions naturelles sont essentiellement dues à l'érosion des sols. L'argent existe naturellement sous plusieurs degrés d'oxydation, les plus courants étant le degré 0 (Ag métal) et +I. L'argent est bioaccumulé par les organismes vivants. Le ROCCh a mis en évidence une contamination très importante des moules du littoral de Haute-Normandie par l'argent (10 mg/kg de poids sec au Cap de la Hève), les concentrations mesurées dans cette région étant supérieures d'un facteur 1000 aux concentrations minimales enregistrées en France à la même période. La forme la plus toxique de l'argent est l'ion Ag<sup>+</sup>, sa complexation contribue à diminuer sa toxicité. La toxicité de l'argent est moindre dans les eaux marines que dans les eaux douces, du fait des fortes concentrations en chlorures qui font chuter la concentration en Ag<sup>+</sup>. Les organismes marins sont donc moins touchés que les organismes d'eau douce par la pollution à l'argent.

C'est la première fois que l'Argent est suivi dans le cadre du RINBIO. Les données sont dans leur grande majorité inférieures à la limite de détection (0,03 µg/g), à l'exception de la station mer de l'île Plane (0,19 mg/kg) située en face du rejet urbain de Cortiou et de plusieurs stations en lagune (figure 11).

Pour ces dernières on remarque plusieurs pics relatifs de l'ordre de 0,1 mg/kg dans les lagunes de La Palme, Bages et l'étang du Grec, mais surtout un pic de 0,19 mg/kg dans l'étang du Prévost.

Ces valeurs sont représentatives de stations impactées par des rejets urbains. Elles sont supérieures à la médiane enregistrée par le ROCCH en Méditerranée et du même ordre de grandeur que celles obtenues sur la façade Atlantique (tableau 9).

Argent en µg/g p.s	Médiane	Min	Max
ROCCh Manche Atlantique	<b>0,12</b>	<b>0,03</b>	<b>7,75</b>
ROCCh Méditerranée	<b>0,03</b>	<b>0,01</b>	<b>0,36</b>
RINBIO 2009	<b>0,03</b>	<b>0,03</b>	<b>0,19</b>

Tableau 9 : synthèse des données pour l'Argent.

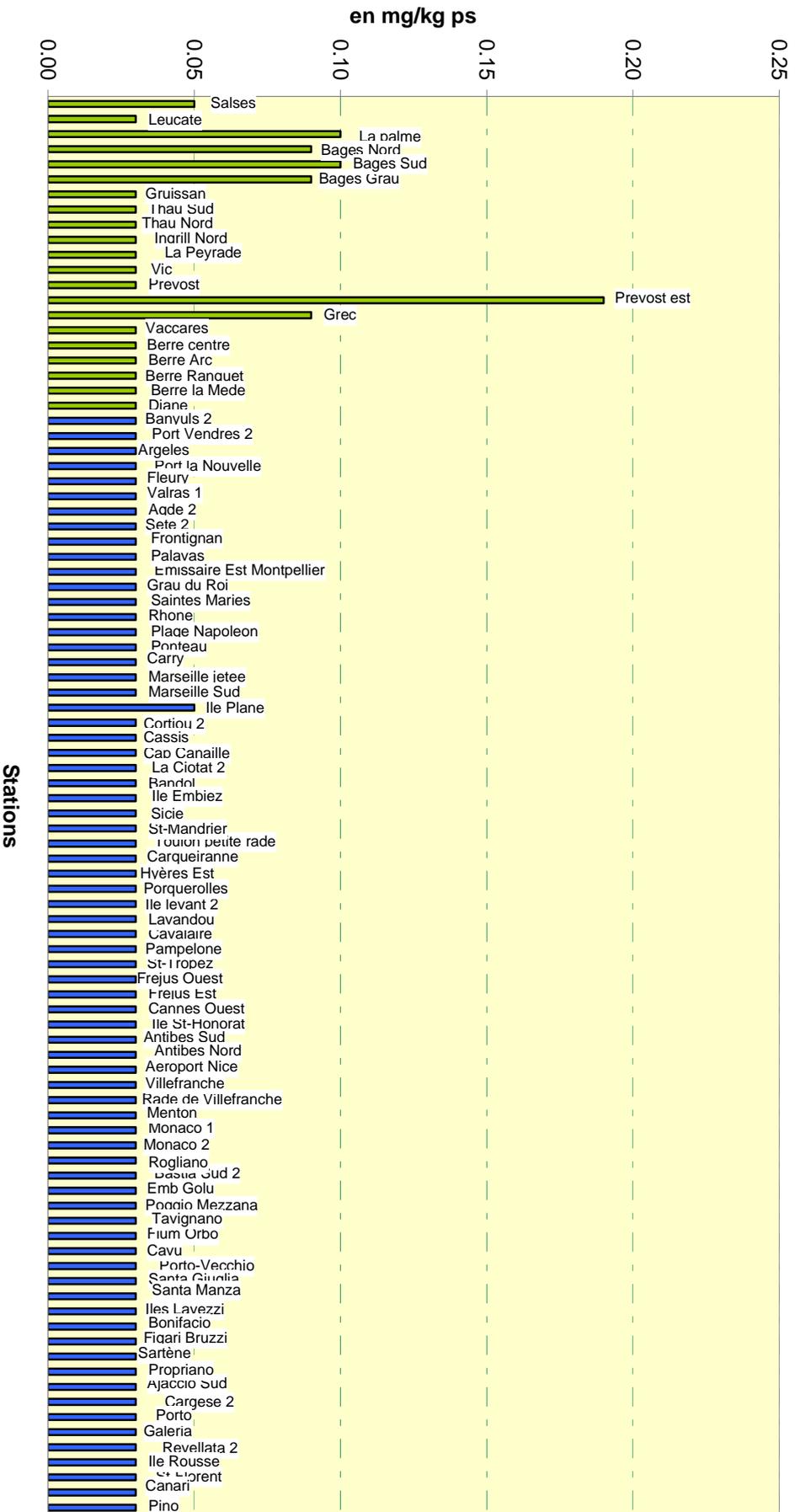


Figure 11 : RINBIO 2009 - Contamination par l'Argent. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 5.10. Polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont des composés organochlorés comprenant plus de 200 congénères différents. La présence de résidus de PCB dans l'environnement résulte de leur importante utilisation comme fluides diélectriques, utilisations strictement réglementées depuis plusieurs années. En plus des pertes lors des remplissages et retraitement des systèmes clos, les rejets urbains, les décharges de matériel usagé et les activités liées à la récupération des matériaux ferreux sont potentiellement des sources d'apport dans l'environnement. En raison de leur persistance, de leur caractère bio-accumulable et de leur toxicité, les PCB font partie des contaminants prioritaires. Leur usage est interdit en France depuis 1987. La convention de Stockholm prévoit la disparition totale des équipements contenant des PCB pour 2025.

S'ils ne présentent pas de caractère de toxicité aiguë, l'exposition chronique à de faibles doses peut être à l'origine de divers dysfonctionnements observés chez les animaux de laboratoire : hypertrophie hépatique, effets cancérogènes, chloro-acné, altération des fonctions reproductrices, etc.

La distribution des concentrations est équivalente pour le CB 153, le CB 138 et la somme des congénères analysés. Les résultats sont interprétés par rapport au CB153 pour permettre une comparaison avec les données du ROCCH.

D'une manière générale les niveaux sont relativement bas, comme cela a été montré dans les précédentes campagnes. La concentration médiane est de 2,5 ng/g (figure 12).

Il existe un pic de contamination dans la petite rade de Toulon (44,35 ng/g), comme lors des précédentes campagnes, et des pics relatifs qui ne se retrouvent que dans les lagunes, notamment l'étang de La Peyrade (23,95 ng /g) et le complexe palavasien (23,47 ng/g dans l'étang du Prevost et 22,27 ng/g dans l'étang du Grec). Ces résultats sont comparables à ceux de 2006, à l'exception des pics relatifs qui n'ont pas été retrouvés à l'embouchure du Rhône et aux stations Pampelone, Canne Ouest et Calvi.

Ces niveaux sont cependant bien inférieurs aux bilans fournis par le ROCCH pour ce congénère (tableau 10). Ils sont par contre équivalents à ceux du programme Mytilos.

Ces résultats montrent bien qu'à l'échelle du réseau les concentrations observées pour les molécules organiques sont nettement inférieures aux concentrations observées sur des populations naturelles de moules prélevées à la côte. L'effet « champ moyen » semble plus fort pour les molécules organiques à l'inverse des métaux qui possèdent un caractère conservatif plus important.

Réseau RINBIO - Campagne 2009  
Concentrations ajustées en PCB 153

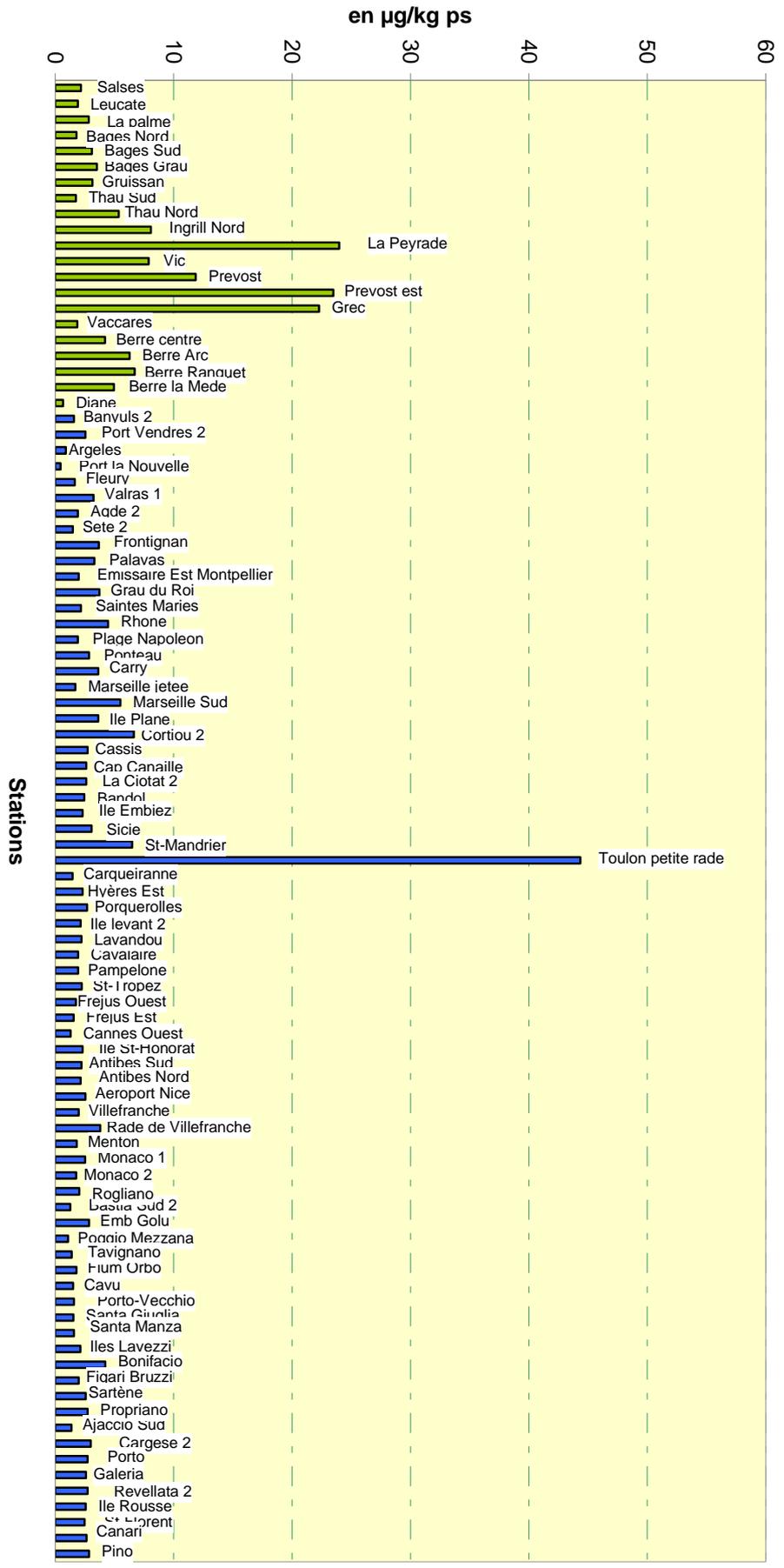


Figure 12 : RINBIO 2009 - Contamination par le CB 153. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer

CB 153 en ng/g p.s	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>19,4</b>	<b>0,16</b>	<b>495</b>
ROCCH Méditerranée	<b>18,7</b>	<b>1,57</b>	<b>593</b>
Mytilos 2004 - 2005 - 2006	<b>2,2</b>	<b>0,5</b>	<b>41,3</b>
RINBIO 2003	<b>4,94</b>	<b>1,7</b>	<b>41,53</b>
RINBIO 2006	<b>4,04</b>	<b>0,5</b>	<b>44,3</b>
RINBIO 2009	<b>2,5</b>	<b>0,5</b>	<b>44,35</b>

Tableau 10 : Synthèse des données pour le CB 153.

### 5.11. DDT et ses métabolites (DDD, DDE)

Insecticide organochloré utilisé en grandes quantités depuis 1940 pour la lutte contre les larves et les stades adultes d'insectes (notamment la démoustication), il a fait l'objet dès 1972 d'importantes limitations d'emploi, notamment son interdiction en France. Pourtant c'est seulement vers le milieu des années 80 qu'une forte tendance à la baisse des niveaux a été identifiée par le ROCCh sur tout le littoral, avec des décalages dans le temps selon les sites.

Le DDD provient de la transformation du DDT en milieu réducteur, c'est à dire principalement dans les sédiments. Le DDE est métabolisé par les organismes.

Extrêmement rémanent et bio-accumulable, le DDT est doté d'une forte toxicité. Il provoque des perturbations du métabolisme chez de nombreux organismes terrestres et marins. Il est potentiellement cancérigène et mutagène.

Les résultats sont en général présentés par rapport à la somme des trois composés, plus représentative de la contamination par cette substance et ses métabolites. Ceci permet également une comparaison avec les données du ROCCh.

Bien que la baisse des limites de détection analytique (de 1 µg/kg à 0,1 µg/kg) biaise aujourd'hui les comparaisons avec les années antérieures, on remarque en 2009 pour cette famille de contaminant (produits de dégradation compris), une baisse générale des niveaux par rapport aux données des précédentes campagnes. Une majorité de stations ne dépassent pas la valeur du seuil de détection fixée à 0,15 ng/g (figure 13). Cette baisse ne peut s'expliquer dans sa totalité par l'amélioration des méthodes analytiques.

Les pics les plus importants se retrouvent dans les lagunes, notamment dans le complexe des étangs palavasiens, avec un maximum identifié dans l'étang du Grec (25,3 ng/g) et dans l'étang de La Peyrade (20,52 ng/g).

Par rapport à la campagne 2006 on remarque que ces pics sont moins importants (62,5 ng/g à l'étang du Prévost en 2006).

L'étude du profil pour chaque métabolite montre également que c'est surtout le DDE (21,19 ng/g au Prévost), donc le produit de dégradation ultime, qui est majoritairement présent.

On ne retrouve pas le DDT en milieu lagunaire à l'exception de l'étang du Prévost. Par contre plusieurs stations mer montrent un signal plus élevé qu'en 2006, notamment les stations Port-Vendres, Argeles, Fleury et Frontignan.

On remarque que les maxima qui étaient équivalents à ceux du ROCCh en Méditerranée en 2003 et 2006, sont nettement moins importants en 2009, même en ce qui concerne les stations lagunaires (tableau 11). Ce constat ne peut s'expliquer dans sa totalité par l'amélioration des méthodes analytiques

Les données du programme Mytilos confirment cette observation pour les données mer.

On remarque au travers des données ROCCh que la Méditerranée, qui présentait des niveaux plus élevés que la façade Manche – Atlantique, montre une tendance à la baisse des niveaux de contamination pour cette famille de pesticides.

DDT + DDD + DDE en ng/g p.s	Médiane	Min	Max
ROCCh Manche Atlantique	<b>5,3</b>	<b>0,63</b>	<b>36,6</b>
ROCCh Méditerranée	<b>15,1</b>	<b>1,87</b>	<b>83,2</b>
Mytilos 2004 - 2005 - 2006	<b>3</b>	<b>1,5</b>	<b>15,5</b>
RINBIO 2003	<b>6,14</b>	<b>1,5</b>	<b>109</b>
RINBIO 2006	<b>6,6</b>	<b>1,5</b>	<b>70,8</b>
RINBIO 2009	<b>2,21</b>	<b>0,20</b>	<b>25,3</b>

Tableau 11 : Synthèse des données pour le DDT et ses métabolites (DDT + DDD + DDE).

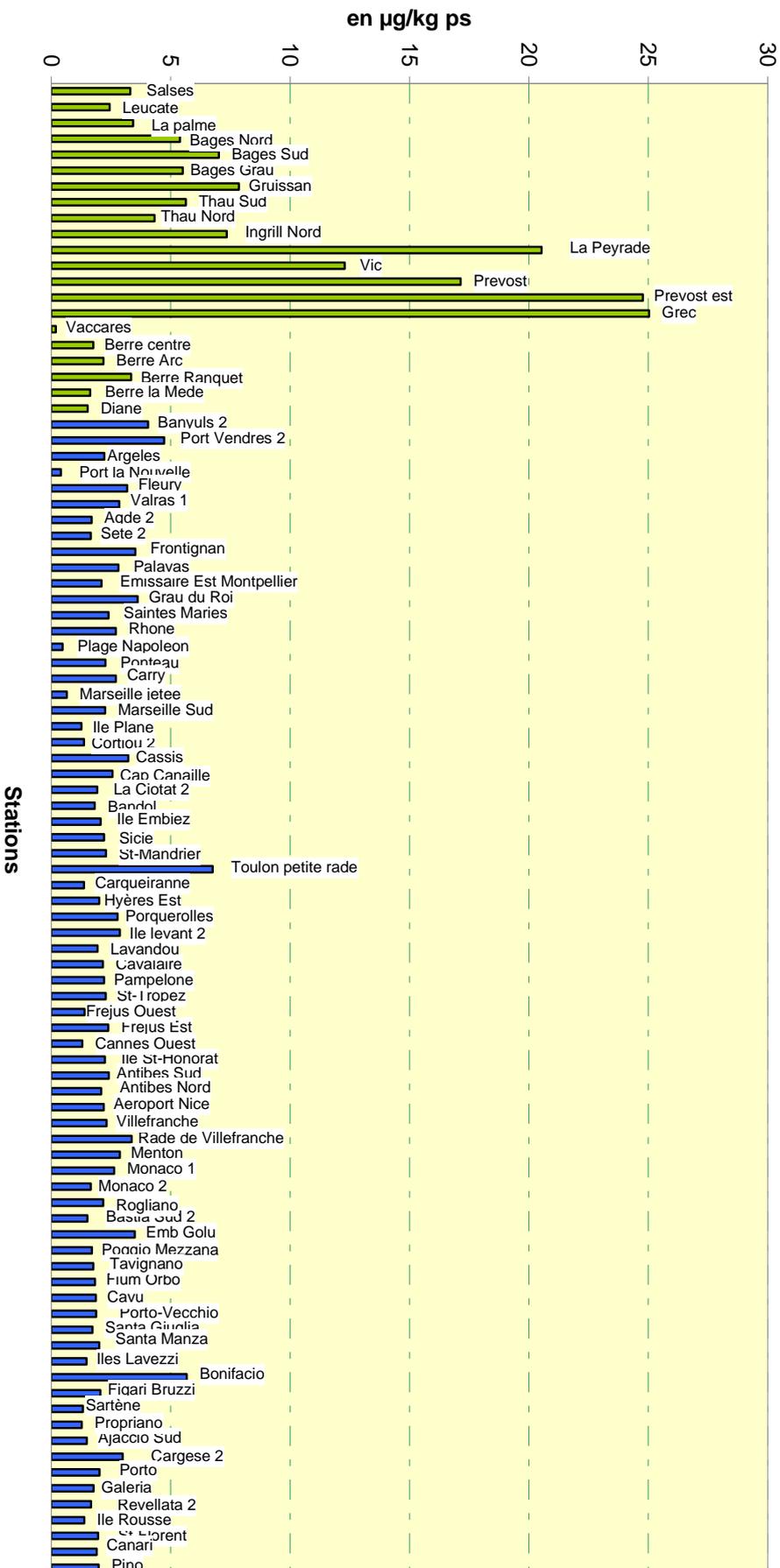


Figure 13 : RINBIO 2009 - Contamination par le DDT et ses métabolites. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 5.12. Hexachlorocyclohexane - $\gamma$ HCH (Lindane)

Le gamma hexachlorocyclohexane est un puissant insecticide chloré toxique et rémanent, largement utilisé pour le traitement des cultures et la lutte contre les moustiques et les termites. Le lindane a été interdit en France en 1998 ; le ROCCH observe de ce fait une décroissance générale des niveaux de présence sur toutes les façades.

Les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  sont des sous produits de fabrication. Les produits commerciaux doivent contenir plus de 99 % de  $\gamma$  HCH pour avoir droit à l'appellation Lindane. Facilement bioaccumulable dans la matière vivante, le Lindane présente une forte toxicité aiguë pour les crustacés.

Cet insecticide n'a jamais présenté de résultats supérieurs à la limite de détection de la méthode depuis le lancement du réseau, à l'exception d'un pic présent à chaque campagne dans l'étang du Ponant et d'un pic retrouvé uniquement en 2006 sur la lagune d'Ayrolle et à la station mer de Pampelone.

Lors de cette campagne 2009 la station Ponant n'a malheureusement pas été retrouvée, et aucune station n'a montré de pic significatif.

Lorsque l'on somme les différents isomères analysés ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) le profil de contamination est totalement différent. On peut observer des pics dans les stations Palavas (2,6 ng/g) et Bandol (1,5 ng/g) (figure 14).

Les concentrations observées sont cependant significativement inférieures à celle de la campagne 2006, en ce qui concerne les maxima ce qui est normal compte tenu du fait que les limites de détection sont passées de 1  $\mu\text{g}/\text{kg}$  à 0,1  $\mu\text{g}/\text{kg}$ .

Il n'a pas été possible à ce stade de trouver de données équivalentes dans la littérature pour comparer les résultats obtenus.


  
Ifremer

## Réseau RINBIO - Campagne 2009

### Concentrations en HCH (somme des isomères alpha, beta et delta)

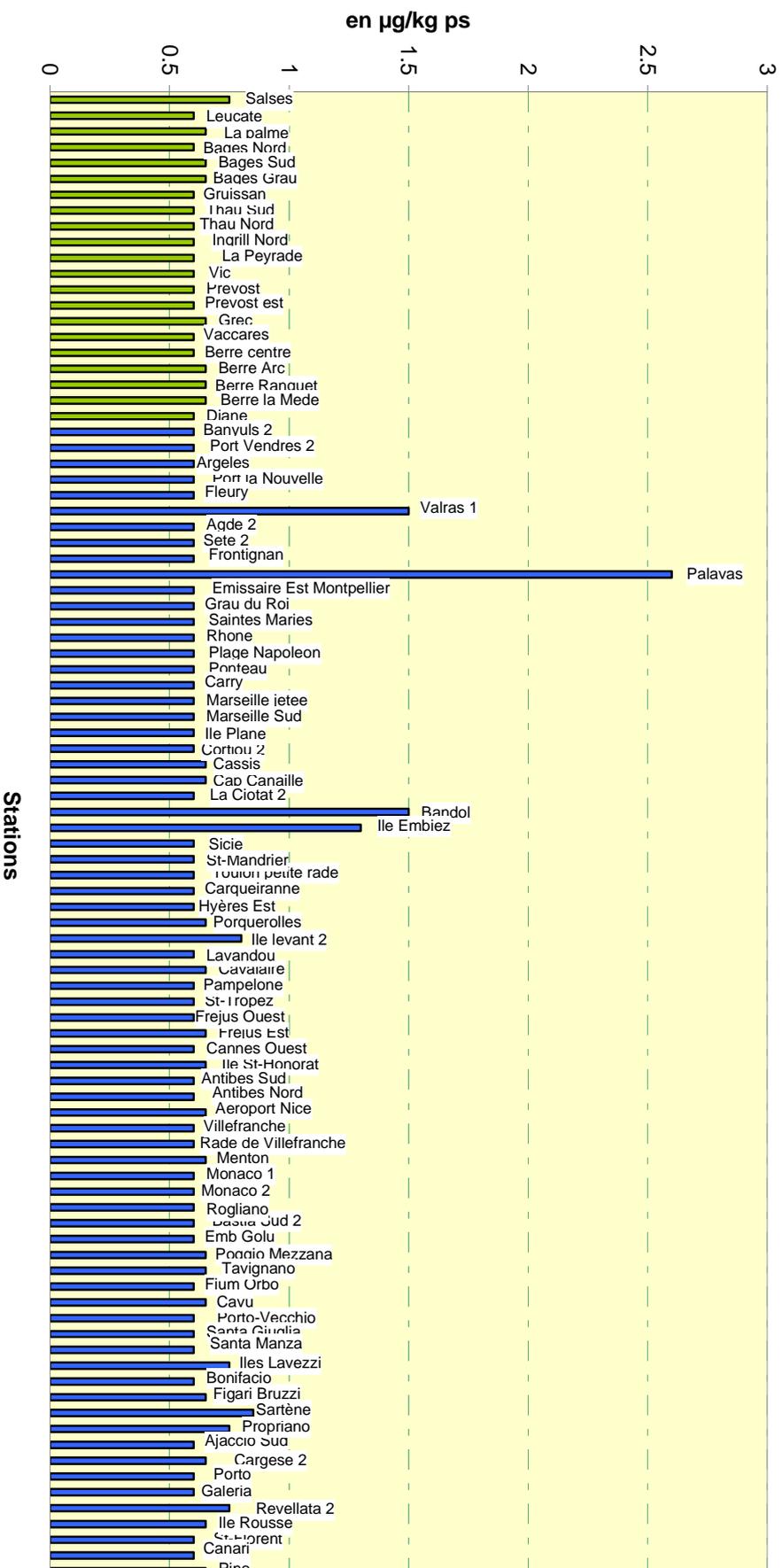


Figure 14 : RINBIO 2009 - Contamination par les isomères  $\alpha, \beta, \gamma$  de l'Hexachlorocyclohexane. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

### 5.13. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP présents dans l'environnement résultent de différents processus : la biosynthèse par les organismes vivants, les pertes à partir du transport ou de l'utilisation des carburants fossiles, charbons, pétroles, la pyrolyse des matières organiques à haute température, feu de forêts, combustion des charbons et pétroles. Ce dernier processus constitue la principale voie d'introduction des HAP dans l'environnement et résulte majoritairement des activités anthropiques. Il est bien connu que la combustion des essences est une source importante d'introduction de HAP dans l'atmosphère. Les HAP entrent pour 15 à 30 % dans la composition des pétroles bruts. Les activités industrielles telles que les usines de production d'aluminium, les raffineries de pétrole ou les rejets urbains contribuent également de manière importante aux apports atmosphériques et aquatiques.

Toxiques (certains étant cancérigènes) pour l'homme, la flore et la faune marine, ils sont très rémanents dans l'environnement moins biodégradables que les autres hydrocarbures.

Les résultats ont été interprétés selon deux axes :

- la somme des 16 molécules dosées qui permet de disposer de niveaux de référence en particulier en matière de santé publique suite au naufrage de l'Erika,
- par molécule, notamment le fluoranthène qui est un bon indicateur de la distribution des HAP pour disposer de niveaux de référence par rapport au ROCCh, avec en complément des informations concernant celles pour lesquelles les résultats sont supérieurs aux limites de détection analytique.

### 5.14. Somme des 16 HAP

La répartition des HAP dans le réseau RINBIO est très hétérogène, à l'image de ce que l'on peut observer sur l'ensemble du littoral français. Cette observation est certainement liée à la contamination diffuse des eaux côtières par cette famille de contaminants et aux nombreuses sources ponctuelles d'apports. Citer toutes les stations qui présentent des niveaux significativement plus élevés que la médiane observée à l'échelle du réseau ne relève pas d'un grand intérêt. Notons simplement que les niveaux les plus élevés ne se retrouvent pas nécessairement là où on pensait les trouver (figure 15).

Ainsi, à l'exception de pics significatifs dans la petite rade de Toulon (81 ng/g) et dans le goulet de Bonifacio (73,1 ng/g), on observe des pics à l'île du Levant (62 ng/g) et dans plusieurs lagunes languedociennes, notamment La Peyrade (128 ng/g) qui présente la concentration la plus élevée, mais aussi l'étang du Grec (101,1 ng/g) et l'étang de Berre (109,8 ng/g).

A noter que contrairement à 2006, plusieurs stations dépassent les 100 ng/g p.s ce qui reste cependant nettement inférieur au seuil de 500 ng/g p.s déterminé par l'AFSSA, à l'occasion du naufrage de l'Erika, pour interdire la mise sur le marché des coquillages contaminés.

La médiane de la distribution (34,15 ng/g) ne présente pas de différence importante avec celle du programme Mytilos (44 ng/g).

Par contre les sites les plus contaminés identifiés par le programme Mytilos atteignaient des niveaux de l'ordre de 300 ng/g, ce qui montre à l'instar des résultats 2006, une absence de site très impacté par les HAP dans le champ moyen à l'échelle des deux districts.

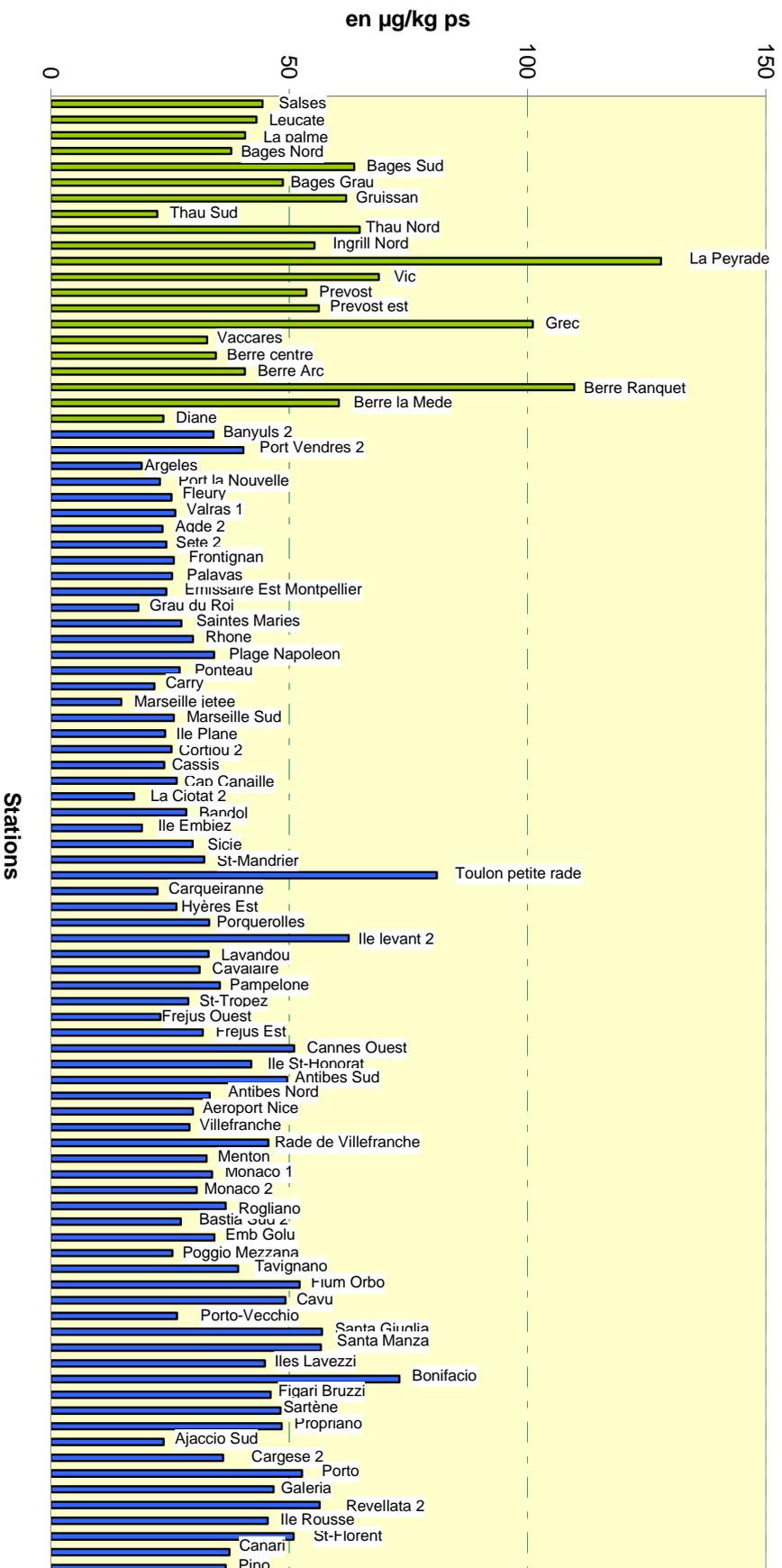


Figure 15 : RINBIO 2009 - Contamination par les HAP (somme de 16 composés) : En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 5.15. Fluoranthène

On remarque également pour cette molécule utilisée dans le RINBIO et le ROCCh comme représentative des HAPs une grande hétérogénéité des données (figure 16), avec les niveaux les plus élevés qui se retrouvent dans les mêmes stations que pour la somme des HAPs.

Ainsi aux stations lagunaires de La Peyrade (17,67 ng/g), du Grec (23,75 ng/g), de Berre (15,69 ng/g) et en mer ouverte le secteur de Toulon (10,6 ng/g) et des îles du Levant (11,63 ng/g) on observe des pics significatifs en fluoranthène.

Tout comme pour la somme des 16 composés, la médiane de la distribution est du même ordre de grandeur que celle du programme Mytilos et de la campagne 2006. Par contre les niveaux sont plus élevés sur les populations de coquillages prélevés à la côte par le ROCCh, avec des valeurs plus importantes sur la façade Manche Atlantique (tableau 12).

Il existe donc également pour les HAP un effet champ moyen important sur les concentrations observées.

Par contre les sites les plus contaminés identifiés par le programme Mytilos atteignaient des niveaux beaucoup plus importants, ce qui montre à l'instar des résultats 2006 une absence de site très impacté par les HAP dans le champ moyen à l'échelle du réseau.

Fluoranthène en ng/g p.s	Médiane	Min	Max
ROCCH Manche Atlantique	<b>21,4</b>	<b>4</b>	<b>245</b>
ROCCH Méditerranée	<b>13,2</b>	<b>2,19</b>	<b>243</b>
Mytilos 2004 - 2005 - 2006	<b>1,75</b>	<b>0,5</b>	<b>55</b>
RINBIO 2003	<b>3,2</b>	<b>0,5</b>	<b>11,4</b>
RINBIO 2006	<b>2,1</b>	<b>0,5</b>	<b>12,3</b>
RINBIO 2009	<b>2,58</b>	<b>0,5</b>	<b>23,75</b>

Tableau 12 : Synthèse des données pour le Fluoranthène

**Réseau RINBIO - Campagne 2009**  
**Concentrations ajustées en Fluoranthène**

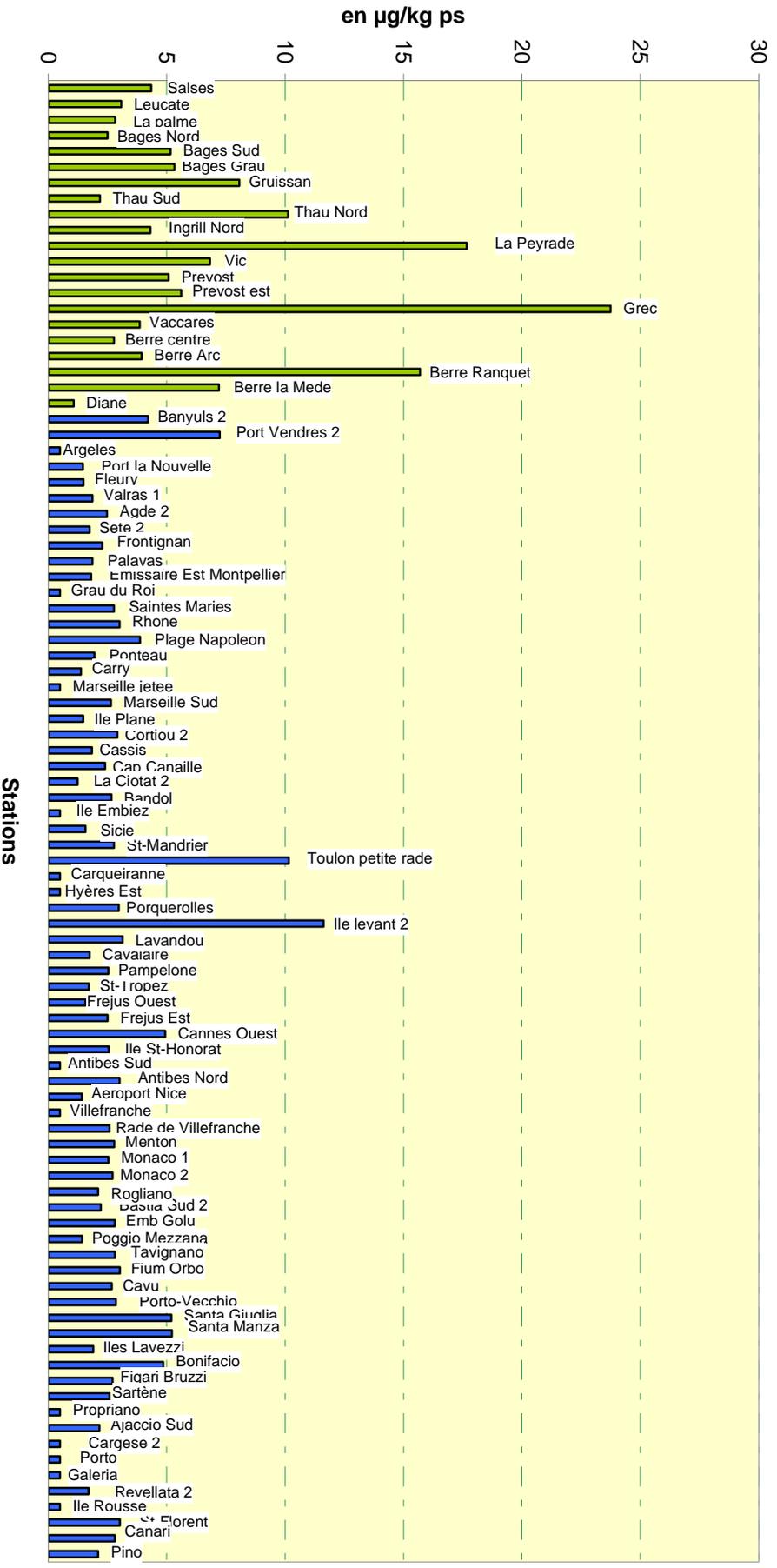


Figure 16 : RINBIO 2009 - Contamination par le Fluoranthène. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 6. Synthèse régionale

### 6.1. Détermination de classes de qualité

Depuis 1998 et la mise en évidence de la relation linéaire reliant l'indice de condition et la concentration en contaminant, une méthode de classification des données a été élaborée pour globaliser leur traitement.

En 1996 une première classification des données avait été réalisée en utilisant la méthode des quartiles, pour chaque secteur homogène du point de vue de la croissance des échantillons.

Cette approche a pu être remplacée par une démarche plus globale, grâce à la méthode de traitement des données élaborée en 1998.

Pour chaque contaminant, la **classe 0** encadre le niveau moyen (ou bruit de fond) de la contamination côtière, donné par le modèle de régression pour une valeur standard de l'indice de condition égale à 0,11. Elle correspond à la gamme de référence des données pour chaque xénobiotique en indiquant à l'échelle du réseau en l'absence d'une contamination significative du milieu.

La **classe 1** correspond à une gamme de sécurité afin d'éviter de conclure à une contamination certaine du milieu. Cette gamme de sécurité permet de tenir compte de la variabilité inhérente à l'utilisation d'un biointégrateur et à la précision des méthodes analytiques. Sa borne supérieure est calculée en incrémentant la borne supérieure de la classe 0 de deux fois la valeur de l'intervalle de prédiction du modèle.

La **classe 2** correspond à des valeurs sub-normales par rapport au bruit de fond de la contamination. Elle témoigne donc d'une pollution certaine mais modérée du milieu. Sa borne supérieure est calculée en incrémentant la borne supérieure de la classe 1 de deux fois la valeur de l'intervalle de prédiction du modèle.

La **classe 3** correspond à des valeurs anormales de contamination par rapport au bruit de fond. Elle permet avec la classe 4 de caractériser le degré d'intensité de la contamination du milieu. Sa borne supérieure est calculée en incrémentant la borne supérieure de la classe 2 de deux fois la valeur de l'intervalle de prédiction du modèle.

La **classe 4** correspond à des valeurs très élevées de contamination. Elle englobe les résultats supérieurs à la borne supérieure de la classe 3.

L'intervalle de prédiction de chaque modèle encadrant le niveau moyen (ou bruit de fond) de la contamination côtière pour une valeur standard de l'indice de condition de 0,11 est fourni par la formule.

$$t_{0.025} S \sqrt{\left[ \frac{1}{n} + \frac{(X_0 + \bar{X})^2}{\sum_i (X_i - \bar{X})^2} + 1 \right]}$$

$X_0 = 0,11$  pour les modèles  $Y = aX + b$  et  $X_0 = 1/0,11$  pour les modèles.  $Y = a/X + b$

$X_i$  : indice de condition des échantillons retenus pour la détermination des modèles de régression

$t_{0.025}$  : fractiles de la loi de Student pour  $p = 0,95$  et  $n-1$  degrés de liberté

$S$  : écart type résiduel correspondant à une erreur standard de l'estimation

$n$  : nombre de données.

Cette méthode globalisante a le grand avantage de bâtir une échelle reproductible d'une campagne à l'autre, à condition que les modèles soient significatifs pour l'ensemble des contaminants et surtout qu'ils ne soient pas significativement différents d'une campagne à l'autre.

Hors depuis le lancement du réseau on observe pour certains contaminants une variabilité dans les modèles linéaires obtenus, leurs coefficients de régression et la valeur de leur probabilité critique. D'autre part pour d'autres contaminants la relation indice de condition – concentration n'existe pas comme cela est présenté au chapitre 4. Les contaminants concernés sont : Cu, Ag, HCHs, PAHs.

Il n'est donc pas possible de traiter tous les contaminants selon cette méthode et d'utiliser, à ce stade de nos réflexions, une grille figée d'une campagne à l'autre.

Nous avons donc choisi pour synthétiser les résultats de cette campagne d'utiliser, pour les contaminants ne présentant pas une corrélation significative entre la croissance et la concentration en contaminants, une classification bâtie autour d'une valeur pivot en l'occurrence la moyenne de la distribution. Moins robuste que la médiane, la moyenne a toutefois été retenue les données étant normalement distribuée de part et d'autre de la moyenne. Dans ce cas la moyenne et la médiane ne sont pas très différentes l'une de l'autre.

La moyenne a donc été considérée comme le bruit de fond de la contamination pour chaque contaminant à l'échelle de la campagne, après avoir vérifié que cette valeur n'était pas significativement différente de la gamme de référence retenue dans les précédentes campagnes.

Pour chaque contaminant, la **classe 0** englobe toute les données inférieures au bruit de fond représenté par la moyenne de la distribution.

La **classe 1** correspond à une gamme de sécurité afin d'éviter de conclure à une contamination certaine du milieu. Sa borne supérieure est calculée en incrémentant la borne supérieure de la classe 0 de deux fois la valeur de l'écart type de la distribution des données.

La **classe 2** est calculée en incrémentant la borne supérieure de la classe 1 de deux fois la valeur de l'écart type de la distribution des données.

La **classe 3** correspond à des valeurs anormales de contamination par rapport au bruit de fond. Sa borne supérieure est calculée en incrémentant la borne supérieure de la classe 2 de deux fois la valeur de l'écart type de la distribution des données.

La **classe 4** correspond à des valeurs très élevées de contamination. Elle englobe les résultats supérieurs à la borne supérieure de la classe 3.

La grille ainsi construite est présentée dans le tableau 13.

	PB	ZN	CD	HG	CU	NI	AS	CR	AG	SDDTs	SHCHs	SPCBs	S16HAPs
Niveaux de base	1.03	141.93	0.84	0.12	4.67	0.99	20.63	0.4	0.03	2.03	0.67	6.7	39.85
Niveaux faibles	2.16	229.08	1.26	0.23	6.90	2.00	35.85	0.9	0.08	5.45	1.17	14.43	78.65
Niveaux modérés	3.29	316.22	1.68	0.34	9.13	3.00	51.08	1.4	0.12	8.87	1.67	22.16	117.45
Niveaux élevés	4.42	403.37	2.09	0.44	11.36	4.01	66.31	1.9	0.17	12.29	2.18	29.9	156.25
Niveaux très élevés	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup	Sup

Tableau 13 : Limites supérieures des classes de qualité calculées pour le réseau RINBIO 2009. Unités : en µg/g pour les métaux lourds, en ng/g pour les composés organiques.

Les classes de contamination définies dans le cadre de cette étude sont bien entendu relatives et s'appliquent à une approche spatiale de la contamination. Elles sont dépendantes de l'étendue des résultats de cette campagne, mais permet de comparer les stations entre elles à l'échelle du réseau qu'il y ait un effet important de la croissance sur le niveau de contamination ou pas.

Par rapport aux campagnes précédentes on remarque que les seuils des classes se sont particulièrement abaissés pour les composés organochlorés en raison d'une part de l'amélioration des méthodes analytiques et de la baisse des limites de détection et de la baisse des niveaux de contamination à l'échelle de la façade en particulier pour les composés du DDT et des PCBs.

Compte tenu du recul pris sur le traitement des données RINBIO depuis le lancement du réseau et des acquis du programme Mytilos, des traitements statistiques ont été entrepris sur l'ensemble des jeux de données disponibles pour améliorer les modèles statistiques d'ajustement des données. En effet la méthode mise au point en 1998 ne permet de comparer que les sites étudiés au cours d'une même campagne, d'où la nécessité de disposer de modèles inter-campagne grâce au très important jeu de données obtenus depuis 1998.

Ce travail soutenu par l'AERM&C a porté sur le développement d'un modèle universel de capteur par contaminant :

$$C^{(k)}(t) \approx X^{(k)}(t) F[\bar{\alpha}, \bar{\Phi}^{(k)}(t)]$$

avec  $k$  le site,  $t$  la campagne,  $C^{(k)}(t)$  concentration dans le coquillage à la date  $t$ ,  $X^{(k)}(t)$  concentration dans l'eau,  $F$  réponse de capteur de forme paramétrique simple,  $\bar{\alpha}$  vecteur des paramètres et  $\bar{\Phi}^{(k)}(t)$  vecteur des paramètres du capteur.

Le développement du modèle a mis en évidence l'existence d'une relation statistique entre la concentration en contaminant dans le milieu et celle dans les moules. Son application est moins complexe et nécessite moins de paramètres d'entrée que celle des modèles bioénergétiques couplés à des modèles de croissances proposés par Cassas *et al.* (2008). En outre, il s'adapte à la plupart des sites étudiés et offre donc de plus larges possibilités d'exploitation.

Par rapport à la méthode d'ajustement des données que nous utilisons dans ce rapport Andral *et al.* (2004), le modèle de capteur présente deux intérêts :

- il permet de s'affranchir des difficultés rencontrées lorsque aucune relation linéaire n'est significative entre la concentration en contaminant dans les moules et l'indice de condition.
- il permet les comparaisons inter-annuelles de contamination et l'évaluation des tendances.

La robustesse du modèle permettra ainsi de disposer d'une grille de qualité inter-campagne.

Les résultats seront disponibles en 2011 et l'ensemble des données sera de nouveau traité selon cette nouvelle méthode qui devrait permettre également de s'affranchir des biais liés à la baisse des seuils analytiques.

## 6.2. Traitement des données et classification

L'utilisation de la grille de qualité permet de synthétiser les résultats de cette campagne 2009 avec une bonne vision d'ensemble des secteurs présentant les niveaux les plus élevés (tableau 14).

Pour les métaux lourds, les secteurs impactés sont :

- Essentiellement l'étang de Peyrade mais aussi la petite rade de Toulon pour le plomb,
- Les lagunes de Bages et de La Peyrade pour le cadmium,
- Pour le mercure, la rade de Toulon, les Lavezzi et l'étang du Prévost,
- Les étangs de Bages, Berre et le goulet de Bonifacio pour le cuivre,
- Les étangs de Bages, de Berre et les stations mer de Canari et Pino pour nickel,
- Pour le chrome, la station mer de Canari,
- Pour l'arsenic, les stations mer de Banyuls, Port Vendre et Fleury, l'étang de Gruissan,
- Pour l'argent l'étang du Prévost et dans une moindre mesure ceux de Bages, de La Palme et du Grec

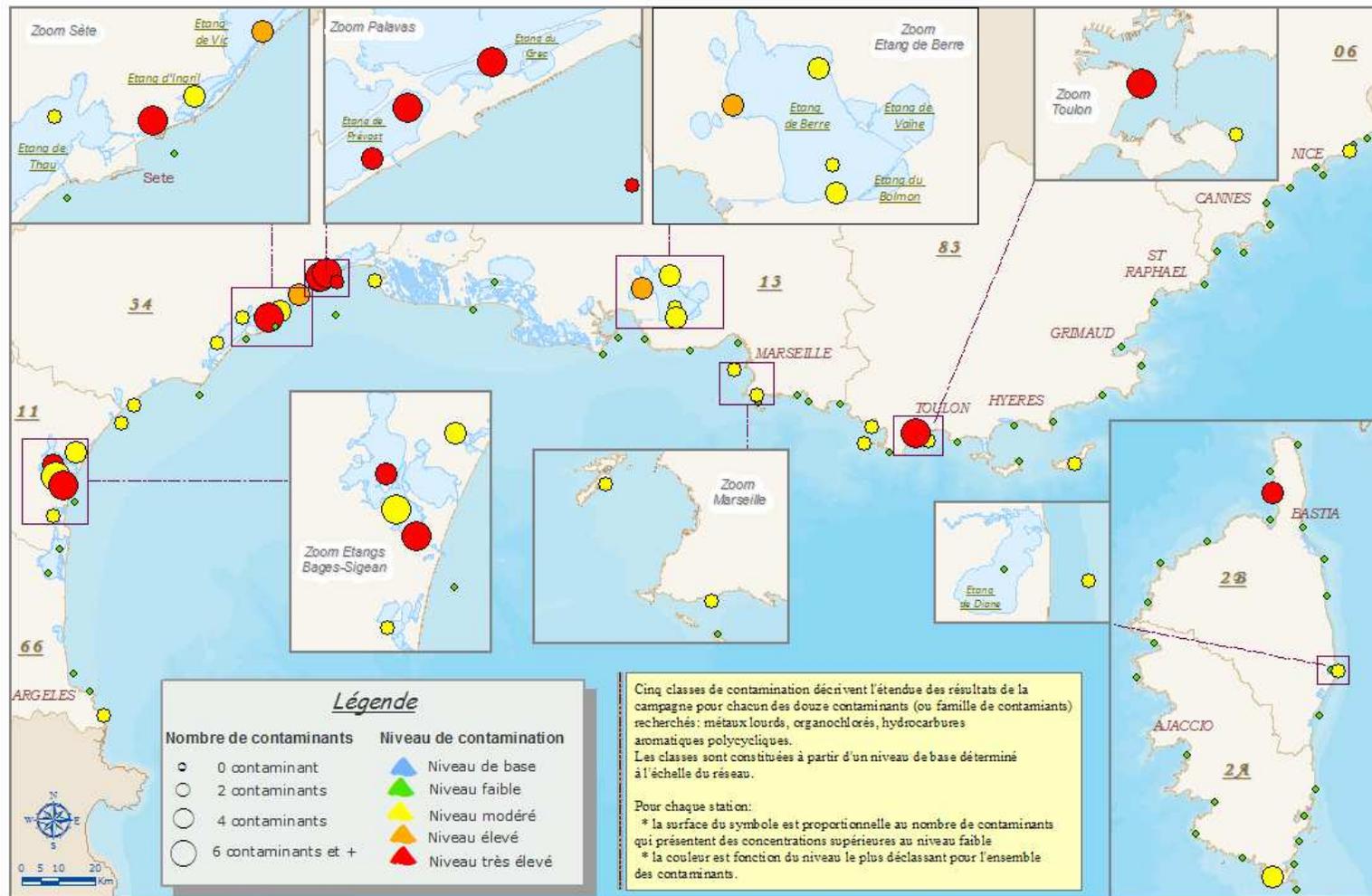
Pour les molécules organiques, on retrouve une contamination plus diffuse, avec plusieurs secteurs impactés :

- Les étangs de La Peyrade et du complexe palavasien pour les PCBs et la petite rade de Toulon,
- Pour les composés du DDT, les étangs de la Peyrade et du complexe palavasien
- Pour les composés du HCH, les stations mer de Palavas, Valras et de Bandol,
- Pour les HAP les étangs de La Peyrade, du Grec, de Berre et la petite rade de Toulon.

La carte n° 2 présente les résultats avec pour chaque station :

- une surface de symbole, proportionnelle au nombre de contaminants qui présentent des concentrations supérieures au niveau faible : la classe 2
- une couleur, fonction du niveau le plus déclassant pour l'ensemble des contaminants.

RowNames	nb	Long	Lat	AG	PB	ZN	CD	HG	CU	NI	AS	CR	SDDTs	SHCHs	SPCBs	S16HAPs
Salses	1	2.98475	42.81205	0.05	0.70	151.48	0.91	0.07	6.20	1.50	20.77	0.49	3.30	0.75	6.67	59.40
Leucate	2	3.02332	42.87302	0.03	0.75	191.98	0.85	0.11	5.64	1.41	26.87	0.58	2.45	0.60	6.14	59.70
La palme	3	3.00557	42.95475	0.10	0.55	167.98	0.66	0.09	6.57	1.33	18.16	0.25	3.43	0.65	8.04	54.40
Bages Nord	4	3.00577	43.07785	0.09	0.56	134.99	2.42	0.09	6.68	2.10	19.34	0.39	5.39	0.60	5.99	56.60
Bages Sud	5	3.01570	43.04929	0.10	0.52	121.23	1.63	0.06	6.08	1.76	4.92	0.39	7.01	0.65	8.23	78.90
Bages Grau	6	3.03818	43.02762	0.09	1.44	118.78	0.87	0.08	11.90	1.55	22.54	1.02	5.50	0.65	10.95	64.00
Gruissan	7	3.08235	43.10958	0.03	0.72	155.50	0.81	0.11	6.20	1.28	36.12	0.33	7.86	0.60	8.59	77.20
Thau Sud	8	3.56387	43.37297	0.03	0.55	136.28	0.70	0.10	4.53	0.50	20.03	0.19	5.64	0.60	5.78	41.80
Thau Nord	9	3.65187	43.43397	0.03	0.72	185.43	0.79	0.13	5.07	1.11	18.49	0.62	4.33	0.60	12.99	84.10
Ingrill Nord	10	3.77887	43.44567	0.03	1.64	164.68	0.73	0.11	6.37	1.28	19.68	0.80	7.35	0.60	19.37	74.20
La Peyrade	11	3.74132	43.43040	0.03	8.97	194.96	1.20	0.05	6.54	1.36	15.41	0.66	20.52	0.60	58.95	147.40
Vic	12	3.84217	43.48767	0.03	0.97	129.88	0.85	0.15	6.48	1.45	14.56	0.59	12.29	0.60	18.95	87.10
Prevost	13	3.90737	43.51981	0.03	0.95	120.06	0.66	0.18	5.41	0.98	17.15	0.50	17.14	0.60	28.14	75.80
Prevost est	14	3.91687	43.52913	0.19	0.91	151.21	0.89	0.24	5.00	0.99	17.45	0.31	24.77	0.60	45.44	81.30
Grec	15	3.93868	43.53733	0.09	0.79	138.68	0.76	0.15	6.05	0.73	13.79	0.32	25.03	0.65	53.13	125.40
Vaccares	16	4.50781	43.50481	0.03	0.50	118.19	1.00	0.12	5.81	1.86	23.60	0.35	2.00	0.60	6.44	53.30
Berre centre	17	5.11500	43.42833	0.03	0.49	115.24	0.93	0.10	5.73	1.94	12.43	0.17	1.77	0.60	15.11	55.10
Berre Arc	18	5.10307	43.50685	0.03	0.67	151.01	0.98	0.09	7.25	1.58	13.09	0.34	2.19	0.65	19.46	58.90
Berre Ranquet	19	5.00562	43.47937	0.03	0.59	155.60	1.04	0.11	5.41	1.59	13.00	0.30	3.34	0.65	21.04	127.10
Berre la Mede	20	5.11768	43.40628	0.03	0.57	151.40	1.00	0.11	6.54	2.42	11.50	0.22	1.63	0.65	15.55	79.00
Diane	21	9.53651	42.13230	0.03	0.36	110.04	0.60	0.09	4.34	1.16	19.26	0.49	1.53	0.60	3.26	43.90
Banyuls 2	22	3.16487	42.46292	0.03	1.22	142.57	0.82	0.14	3.82	1.01	37.69	0.44	4.05	0.60	5.82	54.40
Port Vendres 2	23	3.11957	42.52343	0.03	1.31	114.20	0.78	0.12	3.83	1.02	29.31	0.45	4.73	0.60	7.60	71.60
Argeles	24	3.06697	42.56613	0.03	1.37	145.55	0.92	0.13	4.28	1.00	32.21	0.47	2.23	0.60	4.18	41.30
Port la Nouvelle	25	3.07885	42.98682	0.03	1.47	131.29	0.88	0.12	3.83	1.03	33.19	0.71	0.40	0.60	2.99	43.70
Fleury	26	3.23548	43.17962	0.03	1.18	145.39	0.83	0.13	3.72	0.95	36.77	0.34	3.18	0.60	5.89	47.30
Valras 1	27	3.28093	43.22138	0.03	1.04	131.61	0.79	0.12	3.39	0.99	26.95	0.47	2.85	1.50	9.15	48.90
Agde 2	28	3.50248	43.24543	0.03	1.05	120.78	0.79	0.09	3.89	0.96	28.61	0.34	1.69	0.60	6.43	43.40
Sete 2	29	3.66168	43.38038	0.03	1.50	152.44	0.80	0.11	4.42	1.17	24.92	0.80	1.65	0.60	5.03	54.80
Frontignan	30	3.75995	43.40858	0.03	0.97	138.40	0.74	0.10	3.90	1.03	26.41	0.64	3.52	0.60	9.87	45.00
Palavas	31	3.97430	43.51395	0.03	0.74	93.21	0.70	0.07	3.69	0.82	18.20	0.38	2.81	2.80	8.80	64.10
Emissaire Est Montpellier	32	3.96618	43.43383	0.03	0.92	144.28	0.88	0.10	3.70	1.09	24.26	0.33	2.11	0.60	6.27	43.60
Grau du Roi	33	4.09950	43.51618	0.03	1.29	160.10	0.83	0.11	4.45	1.35	19.80	0.97	3.61	0.60	10.45	38.40
Saintes Maries	34	4.43097	43.43960	0.03	0.93	132.64	0.80	0.09	3.62	1.01	20.24	0.54	2.40	0.60	6.54	48.10
Rhone	35	4.86693	43.31970	0.03	1.06	150.19	0.84	0.12	4.03	0.92	22.03	0.40	2.70	0.60	12.11	50.60
Plage Napoleon	36	4.91813	43.36053	0.03	0.84	115.78	0.60	0.11	3.99	0.80	16.50	0.37	0.47	0.60	7.12	59.70
Ponteau	37	5.00768	43.35492	0.03	1.17	171.02	0.88	0.16	4.17	1.06	22.95	0.40	2.27	0.60	7.50	46.30
Carry	38	5.15920	43.32242	0.03	1.61	140.26	0.87	0.11	4.56	0.78	21.49	0.52	2.70	0.60	8.89	38.90
Marseille Ietee	39	5.32595	43.33792	0.03	1.51	149.62	0.93	0.13	3.69	0.85	19.26	0.24	0.65	0.60	4.79	32.50
Marseille Sud	40	5.30813	43.27087	0.03	1.30	143.78	0.71	0.09	4.23	0.72	25.95	0.23	2.26	0.60	14.83	42.70
Ile Plane	41	5.38612	43.18948	0.05	1.18	156.11	0.92	0.12	4.60	1.12	22.85	0.22	1.26	0.60	9.51	40.50
Cortiou 2	42	5.38250	43.20700	0.03	1.22	142.65	0.91	0.12	4.41	1.00	25.79	0.24	1.37	0.60	15.27	41.30
Cassis	43	5.51705	43.20333	0.03	1.11	136.22	0.80	0.07	4.32	0.88	22.55	0.53	3.22	0.65	7.69	39.30
Cap Canaille	44	5.55370	43.18657	0.03	1.06	127.92	0.89	0.13	4.35	1.18	23.03	0.60	2.57	0.65	7.36	42.50
La Ciotat	45	5.66088	43.17743	0.03	0.97	178.28	0.85	0.11	4.05	0.80	23.09	0.46	1.93	0.60	7.04	33.20
Bandal	46	5.76318	43.11692	0.03	1.10	127.29	0.94	0.14	4.51	0.91	21.58	0.53	1.83	1.50	6.51	44.30
Ile Embiez	47	5.73672	43.07752	0.03	1.29	155.61	0.88	0.14	4.81	1.03	20.54	0.48	2.06	1.30	6.16	38.20
Sicie	48	5.81852	43.05472	0.03	1.22	164.06	0.98	0.14	4.70	1.12	23.65	0.48	2.21	0.60	8.74	47.00
St-Mandrier	49	5.95162	43.07942	0.03	1.81	164.07	0.77	0.18	4.76	0.82	24.93	0.65	2.29	0.60	17.38	49.40
Toulon petite rade	50	5.91042	43.09759	0.03	3.43	135.83	0.55	0.31	4.82	0.52	27.58	0.44	6.75	0.60	35.69	105.70
Carqueiranne	51	6.05045	43.07155	0.03	1.21	144.38	0.95	0.15	5.19	1.38	21.39	0.47	1.37	0.60	4.27	38.00
Hyeres Est	52	6.24142	43.10605	0.03	1.10	170.44	0.86	0.15	4.66	1.14	23.26	0.35	2.01	0.60	6.45	41.10
Porquerolles	53	6.25423	43.01637	0.03	1.30	135.97	0.90	0.12	4.16	0.99	19.44	0.35	2.78	0.65	7.45	50.50
Ile levant 2	54	6.43963	43.00390	0.03	1.05	105.91	0.71	0.08	4.68	0.69	16.43	0.29	2.87	0.80	8.13	96.80
Lavandou	55	6.37492	43.10960	0.03	1.15	152.82	1.02	0.13	4.21	1.02	22.07	0.37	1.93	0.60	6.35	49.40
Cavalaire	56	6.54430	43.16897	0.03	1.08	170.83	0.98	0.15	4.32	1.29	20.20	0.37	2.16	0.65	6.98	46.30
Pampelone	57	6.68187	43.23333	0.03	1.00	134.18	0.79	0.11	3.96	1.01	20.99	0.36	2.21	0.60	6.68	52.40
St-Tropez	58	6.61642	43.28530	0.03	0.85	117.91	0.61	0.10	3.87	0.64	23.14	0.37	2.28	0.60	6.63	46.50
Frejus Ouest	59	6.73538	43.38670	0.03	1.34	174.58	0.92	0.14	4.65	1.10	23.74	0.53	1.39	0.60	6.27	40.10
Frejus Est	60	6.90778	43.42528	0.03	1.21	180.09	0.96	0.14	4.47	0.98	20.87	0.41	2.39	0.65	7.29	47.60
Cannes Ouest	61	6.95982	43.50222	0.03	1.23	165.31	0.76	0.13	4.47	1.01	24.67	0.34	1.30	0.60	4.62	67.00
Ile St-Honorat	62	7.04667	43.49770	0.03	1.16	147.96	0.88	0.14	4.06	0.96	22.35	0.28	2.24	0.65	6.96	57.30
Antibes Sud	63	7.14415	43.50662	0.03	1.15	122.87	0.98	0.14	4.09	0.91	22.03	0.44	2.41	0.60	7.73	64.30
Antibes Nord	64	7.13670	43.61372	0.03	0.95	144.17	0.82	0.12	3.87	0.91	20.72	0.33	2.10	0.60	6.85	48.20
Aéroport Nice	65	7.22058	43.64712	0.03	1.07	169.12	0.89	0.13	4.04	0.89	24.65	0.47	2.20	0.65	7.40	63.00
Villefranche	66	7.33137	43.67377	0.03	1.29	166.57	0.87	0.14	4.15	1.09	17.36	0.62	2.31	0.60	5.76	42.90
Rade de Villefranche	67	7.31060	43.69298	0.03	1.47	150.47	0.90	0.03	3.76	1.02	20.96	0.30	3.37	0.60	10.11	60.80
Menton	68	7.49018	43.52670	0.03	1.35	152.96	0.98	0.15	4.42	1.04	16.91	0.37	2.87	0.65	7.81	47.00
Monaco 1	69	7.44463	43.74210	0.03	1.41	170.64	0.94	0.05	4.13	0.91	18.29	0.35	2.63	0.60	7.25	50.30
Monaco 2	70	7.42938	43.72957	0.03	1.48	133.43	0.98	0.26	4.36	0.89	21.89	0.33	1.66	0.60	6.06	47.10
Rogliano	71	9.47113	42.97307	0.03	0.95	125.49	0.83	0.11	3.72	0.68	17.90	0.42	2.18	0.60	6.53	50.70
Bastia Sud 2	72	9.45913	42.66925	0.03	0.98	123.88	0.77	0.07	4.39	0.95	18.81	0.55	1.52	0.60	4.42	41.60
Emb Golu	73	9.55470	42.54398	0.03	0.93	109.70	0.82	0.14	4.23	0.83	18.16	0.51	3.50	0.60	8.95	48.50
Poggio Mezzana	74	9.55003	42.40807													



Ifremer  
Cto/LER-PAC/11-10-10



Réseau Intégrateurs Biologiques RINBIO: campagne 2009  
Evaluation de la contamination chimique en Méditerranée française  
par utilisation de stations artificielles de moules

Sources: Agence de l'eau RMC, IGN, Ifremer, SHOM

Carte 2

## 7. Etat chimique des masses d'eau au titre de la DCE

### 7.1. Méthode

La Directive Cadre Eau fixe un objectif de résultat à atteindre pour 2015, le bon état chimique et le bon état écologique des masses d'eau. L'état chimique, qui ne peut prendre que deux valeurs, bon ou mauvais, doit être évalué par rapport à des valeurs seuils (les normes de qualité environnementales ou NQE) fixées pour chaque substance prioritaire retenue.

Le 20 novembre 2001, la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau, prévue à l'annexe X de la Directive, a été arrêtée par décision du parlement européen et du conseil (décision 2455/2001/CE). Elle comprend une liste de 33 substances et groupes de substances, en complément de celles mentionnées à l'annexe IX de la Directive, d'où un total de 41 substances à prendre en compte dans le programme de surveillance.

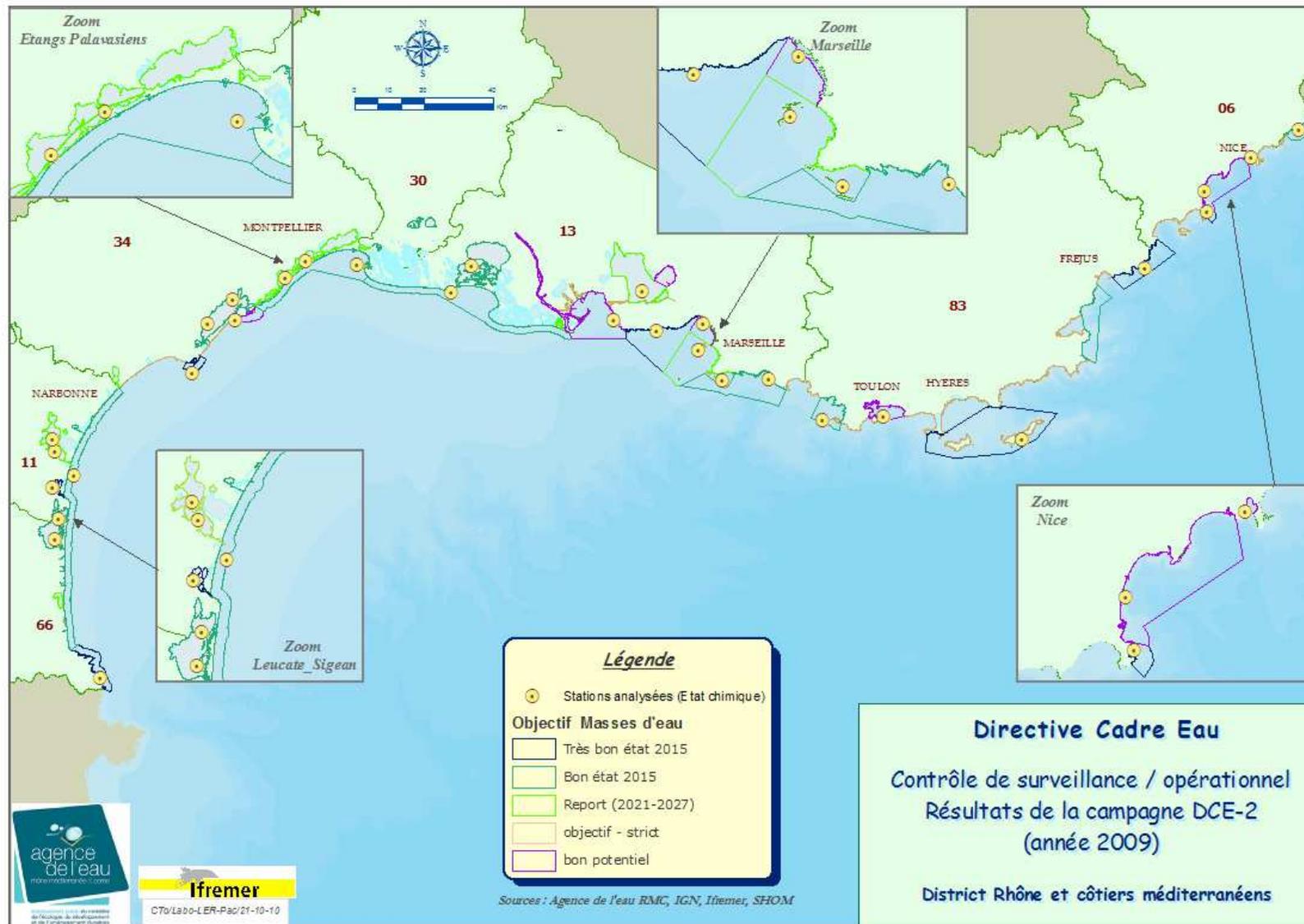
Dans les districts Rhône et Côtiers Méditerranéens et Corse, la stratégie d'échantillonnage concernant ces 41 substances a été discutée dans le cadre des réunions destinées à la mise en œuvre du contrôle de surveillance. La planification a débuté en 2005 pour que le programme soit opérationnel dès 2006.

La surveillance chimique a bénéficié de l'expérience du ROCCh et du RINBIO, ce qui a permis l'élaboration de recommandations techniques opérationnelles et adaptées aux caractéristiques du milieu marin littoral basées sur deux principes fondamentaux :

- La mesure des niveaux dans les sédiments fins superficiels ou dans les mollusques bivalves pour les substances hydrophobes et intermédiaires. La mesure directe dans l'eau pose des problèmes de représentativité de prélèvements ponctuels dans un milieu dynamique et n'est proposée que pour les substances hydrophiles sur de l'eau filtrée. Dans le bassin RM&C le choix a été fait d'acquérir la donnée à l'aide d'échantillonneurs passifs comme méthode de substitution pour l'ensemble des molécules en s'appuyant sur la mise en œuvre de DGT, de SBSE et de POCIS. L'acquisition des données complémentaires à celles obtenues sur le biote et les sédiments a été réalisée au cours de la campagne DCE 2009 en mer ouverte, et en 2010 pour les lagunes.
- Le suivi de l'évolution des concentrations dans les mollusques (pour les contaminants au comportement hydrophobe ou intermédiaire) dans le cadre du contrôle opérationnel, de manière à pouvoir apprécier les tendances temporelles.

En ce qui concerne le biote, le plan d'échantillonnage a retenu 41 stations (carte n°3) qui ont fait l'objet au cours de cette campagne de prélèvements de chair de coquillage supplémentaires pour pouvoir analyser, en complément des paramètres du RINBIO, les contaminants hydrophobes et intermédiaires de la liste des 41 substances.

Le critère retenu a été la valeur du coefficient de partage n - octanol – eau (supérieur à 3 pour un composé susceptible de se bioaccumuler) et la disponibilité d'une méthode analytique dans la matière vivante à un seuil de détection acceptable.



Carte n° 3 : Stations RINBIO retenues au titre de la surveillance chimique de la DCE

Le réseau RINBIO mesure en routine 10 contaminants ou familles de contaminants de l'annexe X et IX de la DCE : Cadmium, Plomb, Mercure, Nickel, Anthracène, Fluoranthène, Hexachlorocyclohexanes ( $\alpha$  HCH +  $\beta$ HCH +  $\gamma$  HCH), Naphtalène, (Benzo(a) pyrène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(g,h,i)pérylène, Indéno (1,2,3-cd) pyrène), DDT Total (DDT + DDD + DDE).

La campagne 2009 a donc pris en compte 19 molécules complémentaires des annexes IX et X: Pentabromodiphenylether (PBDE), Pentachlorobenzène, Hexachlorobenzène, Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine, Endosulfan, Trifluraline, Pentachlorophénol, Hexachlorobutadiène, Chloropyriphos, Composés du TBT, Nonylphénols, Octylphénols, Diethylhexylphtalate, (DEHP), C10 - C13 Chloroalcanes, Diphenylethers bromés (PBDE), Trichlorobenzène.

- Pour les Nonylphénols, ce sont les Nonylphénols totaux (mélange technique) et le 4-para-nonylphénol qui ont été analysés.
- Pour les Octylphénols, c'est le para-tert-octylphénol qui a été analysé.
- Pour le Trichlorobenzène c'est le 1,2,4 Trichlorobenzène qui a été analysé.
- Pour l'Endosulfan ce sont les isomères  $\alpha$  et  $\beta$  qui ont été analysés et sommés.

Parmi les 12 molécules non mesurables dans la matière vivante, en raison d'un log Kow inférieur à 3, 5 ont été suivies dans l'eau grâce à la technique des échantillonneurs passifs entre 2008 et 2010 : Alachlore, Atrazine, Diuron, Isoproturon, Simazine. Les solvants (Benzène, 1,2 Dichloroéthane, Dichloromethane, Trichlorométhane, Tétrachlorure de carbone, Perchloréthylène, Trichloréthylène) n'ont pas été mesurés compte tenu de leur propriété physico-chimique et de la pertinence de leur présence dans le milieu marin.

Concernant les performances analytiques requises, les textes demandent que la sensibilité (limite de détection et de quantification), ainsi que la précision (reproductibilité et justesse) répondent aux critères suivants :

- limite de quantification au moins égale à 30 % de la limite du bon état (NQE),
- aptitude à classer les masses d'eau dans l'une ou l'autre classe, avec une marge d'erreur acceptable.

## 7.2. Analyse des données

Les NQE ont été construites à partir de l'évaluation du risque que la substance concernée fait courir à l'environnement ou à la santé humaine (art.2 §35). Les principes de la méthodologie en cascade de détermination de la NQE sont décrits plus en détail dans le bulletin ROCCh 2006.

Les NQE disponibles pour les 41 substances ont été définies dans la circulaire 2007/23 du 7 mai 2007 du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. Elles ont été utilisées pour réaliser cette première évaluation de l'état chimique des masses d'eau des districts Rhône et côtiers méditerranéens et Corse. D'une part ces normes n'ont pas en tant que telles de portée de nature réglementaire, d'autre part elles ont été édictées de manière provisoire, dans l'attente d'une Directive fille de la DCE qui devrait établir de manière définitive les NQE pour ces 41 substances.

La disponibilité de ces NQE même provisoire ne permet pas cependant de réaliser en l'état l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau en s'appuyant sur les résultats d'analyses obtenus dans la matière vivante.

En effet les NQE étant exprimées en concentrations dans l'eau, il convient de convertir les résultats obtenus dans le biote en concentrations équivalentes dans l'eau. La méthode utilisée dans le cadre de cette étude est décrite dans le bulletin ROCCh 2006. Elle permet, via l'utilisation d'un facteur de bioconcentration, de convertir les concentrations dans le biote en concentration équivalente dans l'eau :

$$C \text{ Mollusque} = C \text{ Eau} * \text{BCF Mollusque}$$

$$\text{D'ou } C \text{ Eau} = C \text{ Mollusque} / \text{BCF Mollusque}$$

Avec

Ceau en  $\mu\text{g/l}$

C Mollusque en  $\mu\text{g/kg}$  poids humide

BCF sans unité

Lorsque les BCF pour les molécules concernées ne sont pas disponibles, une méthode de calcul utilisant le coefficient de partage n-octanol/eau ( $\log Kow$ ) a été utilisée :

- $\log Kow = 2 - 6 : \log BCF = 0,85 \cdot \log Kow - 0,70$
- $\log Kow > 6 : \log BCF = -0,20 \cdot \log Kow + 2,74 \cdot \log Kow - 4,72$

Cette méthode de conversion entre le biote et l'eau présente des facteurs d'incertitude importants :

- elle ne permet pas la prise en compte des éventuels processus de métabolisation de la substance qui ont lieu dans l'organisme (processus a priori inexistant chez les mollusques),
- il existe la plupart du temps des incertitudes sur le facteur de bioconcentration (BCF) et c'est donc la valeur la plus forte reportée qui est utilisée dans les calculs.

La conversion du résultat d'analyse en poids humide a été faite en divisant la donnée obtenue en poids sec de chair, par le rapport entre le poids humide de chair et le poids sec de chair mesuré pour chaque échantillon.

### 7.3. Résultats

Dans la matière vivante, seuls l'Endosulfan (figure 17), le Tributylétain (figure 18), le 4 para-nonylphénol (figure 19), le DEHP et les composés analysés dans le cadre du RINBIO, Cadmium, Plomb, Mercure, Nickel, Fluoranthène, Hexachlorocyclohexanes, Naphtalène, Benzo(a) pyrène, Benzo(b)fluoranthène, DDTs dépassent les limites analytiques de la méthode utilisée.

Pour la conversion en concentrations équivalentes dans l'eau, lorsque le résultat était inférieur à la limite analytique, la valeur a été fixée à la moitié de cette limite comme l'autorise l'arrêté du 25 janvier 2010 (contrairement à la campagne 2006 ou en l'absence de texte la valeur de la limite de détection avait été retenue).

Les résultats ont été obtenus en utilisant les formules de conversion décrites au point 7.2. La conversion de la limite de détection a été réalisée avec ces mêmes formules, en prenant une

valeur du rapport poids humide de chair / poids sec de chair de 5. Elle représente la moyenne de ce rapport pour l'ensemble des stations échantillonnées.

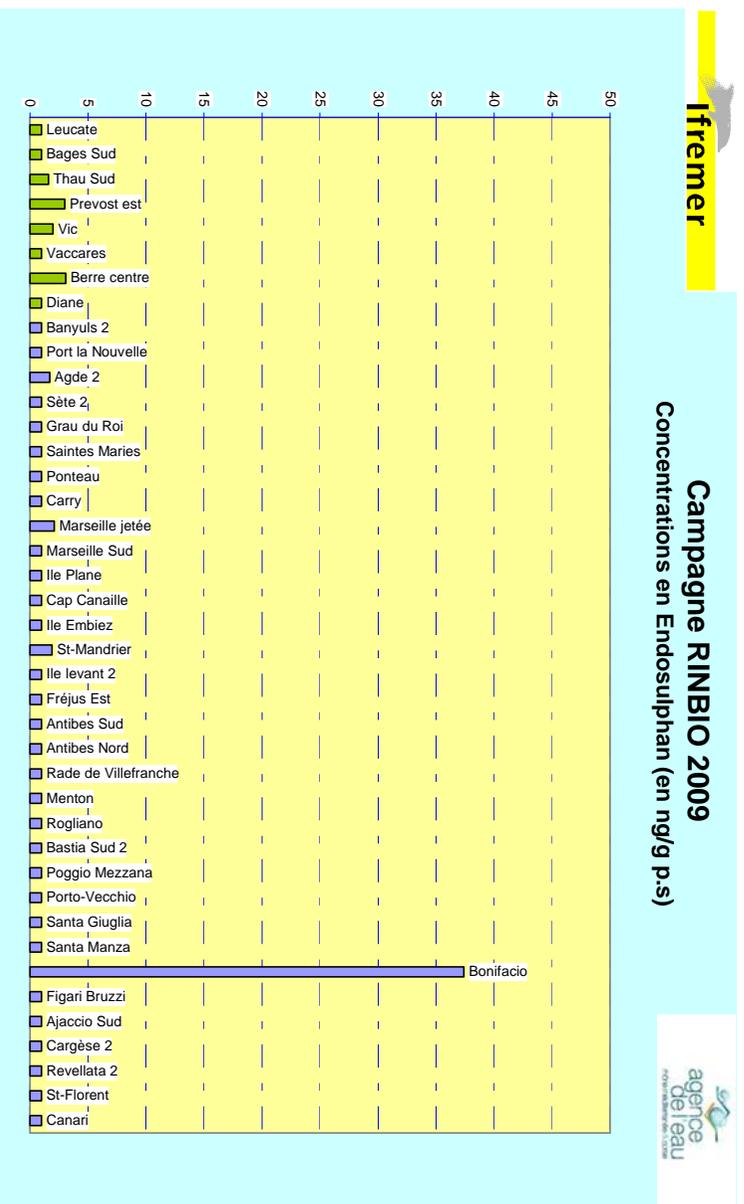


Figure 17 : RINBIO 2009 –Contaminants annexes IX et X- Contamination par l'endosulphan (isomères alpha et beta). En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

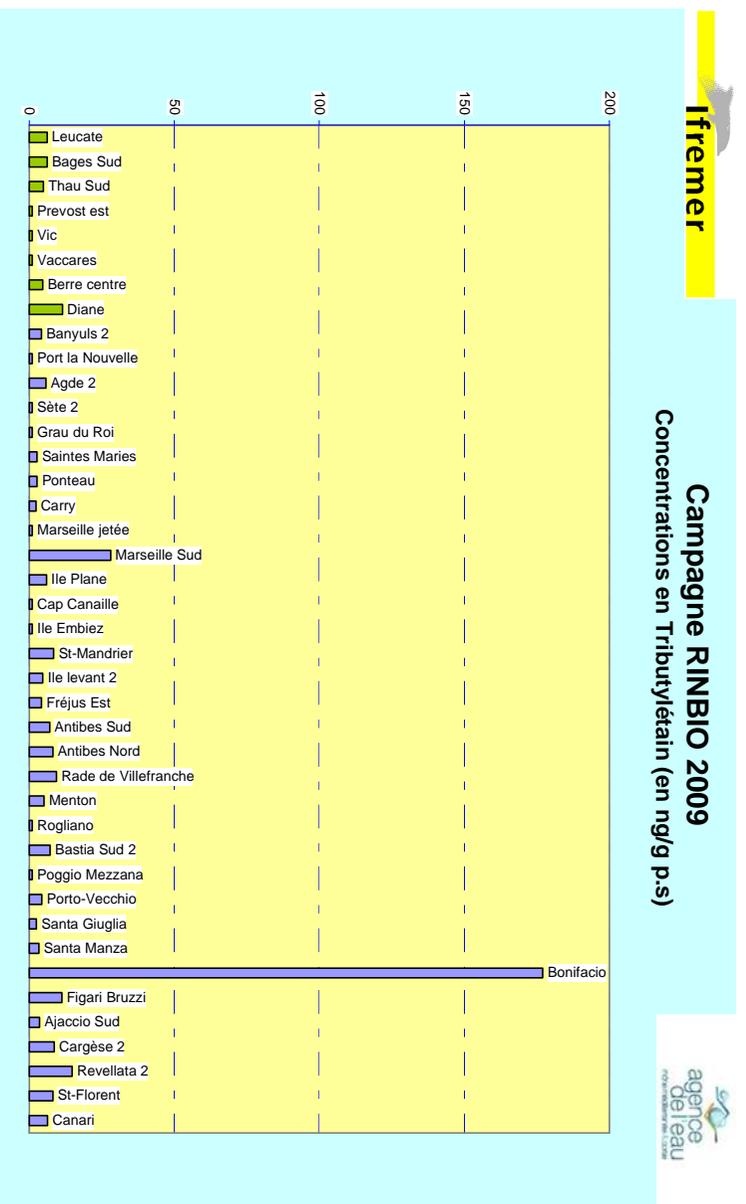


Figure 18 : RINBIO 2009 –Contaminants annexes IX et X- Contamination par le tributylé étain. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

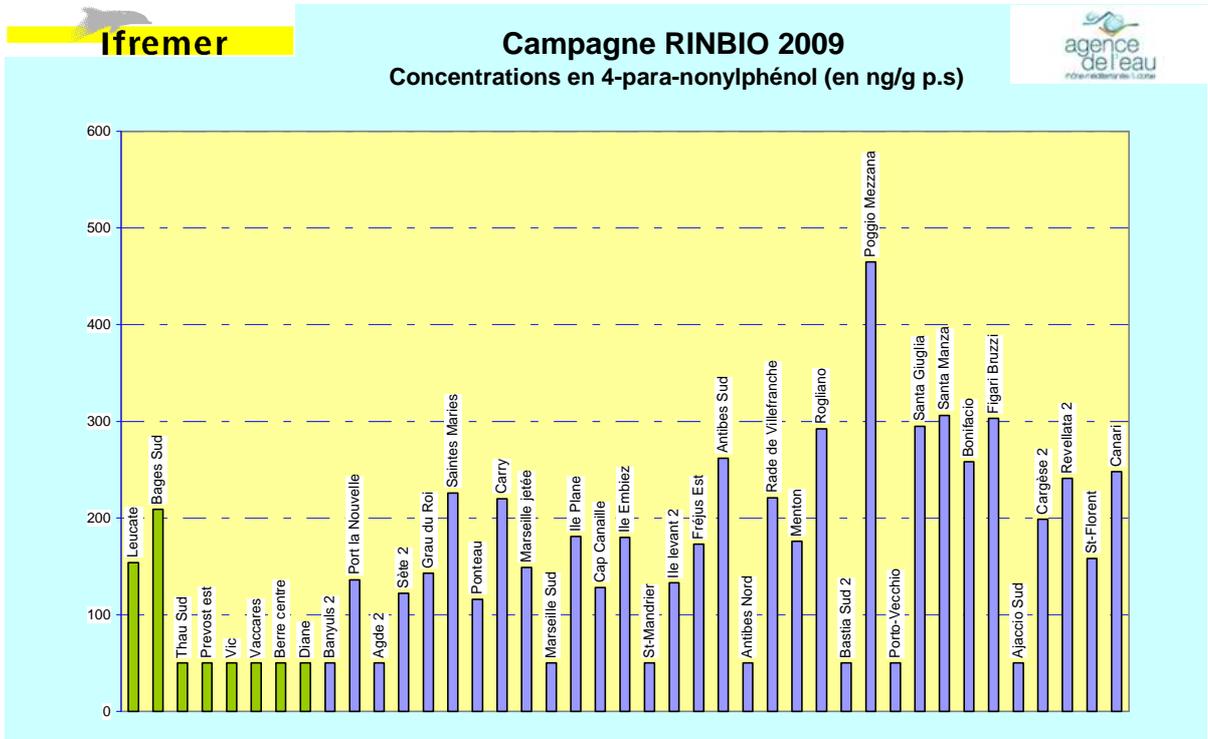


Figure 19 : RINBIO 2009 –Contaminants annexes IX et X- Contamination par le 4-para-nonylphenol. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer

En 2006 le traitement des données avait fourni des résultats particuliers pour le Pentachlorobenzène, pour lequel la NQE était dépassée sur toutes les stations malgré des résultats dans la chair de moule inférieurs à la limite de détection pour l'ensemble des stations. La conversion rendait toutes les stations supérieures à la NQE. Le fait de ne retenir que la moitié de la limite de détection change totalement le résultat pour cette molécule puisque aucune station ne dépasse la NQE en 2009.

Les données supérieures à la NQE ne concernent en 2009 que le Cadmium, le TBT et l'Endosulfan.

Le tableau 15 synthétise ces résultats.

Code Masse d'eau	Réseau	Nom station	Endosulfan (µg.l -1)	Tributylétain (µg.l -1)	Cd (µg.L-1)
		log Kow	4.740000	3.540000	
		BCF	600	11400	994
		NQE EC (µg.l -1)	0.0005	0.0002	0,2
FRDT02	CS	Leucate	0.000277	0.000089	0.145523
FRDT04	CS/CO	Bages Sud	0.000255	0.000083	0.253747
FRDT10	CS	Thau Sud	0.000520	0.000084	0.146081
FRDT11b	CS	Prevost est	0.001255	0.000022	0.186280
FRDT11c	CO	Vic	0.000610	0.000016	0.161501
FRDT14a	CS/CO	Vaccares	0.000342	0.000018	0.194715
FRDT15a	CS/CO	Berre centre	0.001059	0.000085	0.197524
FRET02	CS/CO	Diane	0.000338	0.000203	0.124068
FRDC01	CS	Banyuls 2	0.000338	0.000075	0.150139
FRDC02a	CS	Port la Nouvelle	0.000347	0.000018	0.171115
FRDC02c	CS	Agde 2	0.000567	0.000100	0.143619
FRDC02e	CO	Sète 2	0.000385	0.000020	0.188356
FRDC02f	CS	Grau du Roi	0.000333	0.000018	0.159597
FRDT21	CS/CO	Saintes Maries	0.000345	0.000049	0.156883
FRDC04	CS/CO	Ponteau	0.000322	0.000046	0.152373
FRDC05	CS	Carry	0.000287	0.000035	0.143191
FRDC06a	CO	Marseille jetée	0.000620	0.000016	0.144599
FRDC06b	CS	Marseille Sud	0.000282	0.000415	0.120688
FRDC07a	CS/CO	Ile Plane	0.000275	0.000085	0.158939
FRDC07b	CS	Cap Canaille	0.000268	0.000014	0.142826
FRDC07e	CS	Ile Embiez	0.000318	0.000017	0.157184
FRDC07g	CS/CO	St-Mandrier	0.000545	0.000127	0.132303
FRDC07h	CS	Ile levant 2	0.000255	0.000063	0.121340
FRDC08d	CS	Fréjus Est	0.000262	0.000058	0.163786
FRDC09a	CS	Antibes Sud	0.000245	0.000090	0.146553
FRDC09b	CS/CO	Antibes Nord	0.000248	0.000106	0.125004
FRDC09d	CS/CO	Rade de Villefranche	0.000253	0.000125	0.138098
FRDC10c	CS	Menton	0.000238	0.000064	0.141338
FREC02ab	CS	Rogliano	0.000233	0.000012	0.121706
FREC02c	CO	Bastia Sud 2	0.000240	0.000091	0.110298
FREC02d	CS	Poggio Mezzana	0.000253	0.000013	0.108463
FREC03b	CO	Porto-Vecchio	0.000237	0.000054	0.078946
FREC03ad	CS	Santa Giuglia	0.000240	0.000030	0.111274
FREC03c	CO	Santa Manza	0.000242	0.000042	0.125650
FREC03f	CO	Bonifacio	0.008415	0.002096	0.088272
FREC03eg	CS	Figari Bruzzi	0.000253	0.000149	0.129535
FREC04b	CO	Ajaccio Sud	0.000252	0.000046	0.105776
FREC04ac	CS	Cargèse 2	0.000275	0.000124	0.118496
FREC01ab	CS	Revellata 2	0.000273	0.000213	0.141347
FREC01c	CO	St-Florent	0.000258	0.000110	0.127472
FREC01d	CO	Canari	0.000245	0.000081	0.126600

Tableau 15 : contaminants des annexes IX et X dépassant le seuil de NQE après transformation des résultats obtenus dans les moules en concentrations dans l'eau.

Pour le Cadmium la station qui dépasse la valeur de la NQE est celle de l'étang de Bages.

Pour l'Endosulfan les résultats ont été calculés en sommant les valeurs obtenues pour les isomères alpha et bêta. Plusieurs stations dépassent la valeur de la NQE: les stations lagunaires de Thau, Prévost, Vic et Berre, les stations mer ouverte d'Agde, de Marseille Petite Rade de Saint-Mandrier et de Bonifacio. Les valeurs les plus élevées sont obtenues à Berre et surtout à Bonifacio.

Pour les composés du Tributylétain ce sont les stations Diane, Marseille, Bonifacio et Calvi qui dépassent la valeur de la NQE. Les stations Calvi et Diane ne dépassent que très légèrement la valeur de la NQE. Le maximum est obtenu à Bonifacio.

Ce premier constat montre que pour plus 90 % des contaminants, aucune station ne présente des valeurs supérieures aux NQE *provisaires* édictées par la circulaire 2007/23 du 7 mai 2007 du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. D'autre part les seuils de détection analytiques de ces molécules dans la chair de moule sont acceptables.

Pour les molécules qui posent problème un certain nombre de points doivent être approfondis et discutés pour améliorer cette première évaluation.

Il existe en effet une grande hétérogénéité entre les BCF utilisés pour convertir les données obtenues dans la chair de moule en concentrations dans l'eau. Certaines valeurs semblent appropriées à la conversion (valeurs issues d'expérimentation sur des moules), d'autres valeurs sont issues d'expérimentation sur d'autres espèces de bivalves filtreurs (huître, macome) ou même d'autres familles d'invertébrés marins que les mollusques.

D'autre part l'utilisation des formules de calcul pour obtenir la valeur du BCF à partir du log Kow, peut engendrer dans certains cas un écart très important entre la valeur calculée et la valeur expérimentale. Cet écart est souvent suffisant pour induire un classement de la masse d'eau différent et pour invalider la limite de détection analytique convertie en concentration dans l'eau.

Pour l'Endosulfan le BCF utilisé est de 600. Il a été obtenu expérimentalement sur des moules. Par contre, on ne sait pas quel isomère a été utilisé, y compris pour l'évaluation de la NQE. Si on calcule le BCF à partir du Log Kow, la valeur obtenue est de 2000. En sommant les différents isomères analysés, on obtient des valeurs inférieures à la NQE et la limite de détection analytique convertie en  $\mu\text{g/l}$  est satisfaisante.

En 2006, il existait beaucoup de stations qui donnaient des résultats inférieurs à la limite de détection mais qui compte tenu de la méthode de conversion retenue (valeur de la limite) présentaient des résultats supérieurs à la NQE. Le fait de ne retenir que la moitié de la valeur de la limite de détection a considérablement réduit le nombre de stations dépassant la valeur de la NQE. L'incertitude restera cependant sur la valeur du BCF pour lequel les travaux qui seront lancés par l'ONEMA devraient permettre d'avancer significativement.

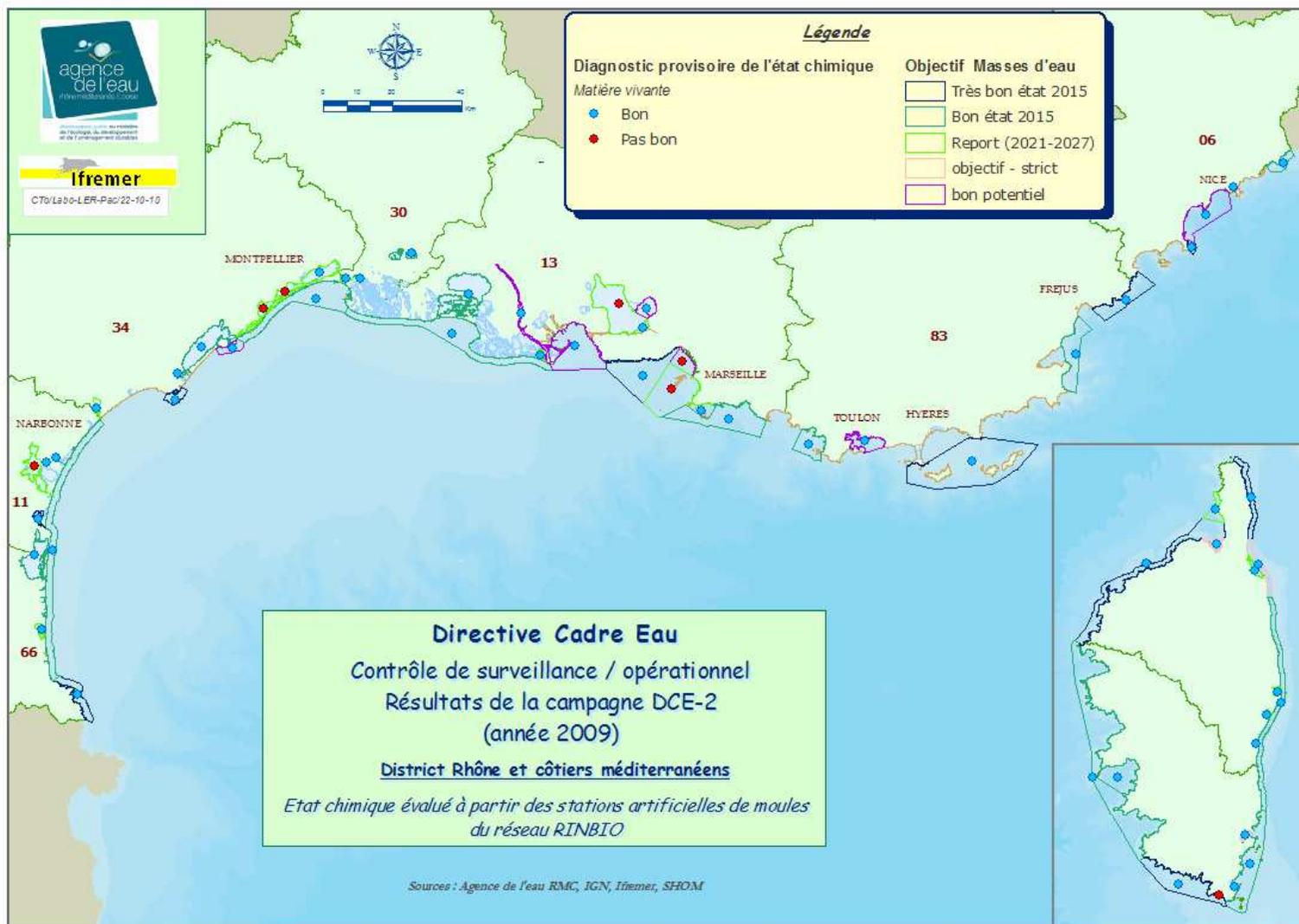
Nous recommandons donc de classer en l'état, mais en ne retenant pas les stations de Thau, Agde et Saint-Mandrier qui sont déclassées pour 5 unités après la virgule, compte tenu de l'imprécision des calculs présentés ci-dessus.

Pour le Tributylétain les stations présentent des résultats supérieurs à la NQE avec une limite de détection analytique convenable. Le BCF utilisé a été obtenu avec des huîtres, il est de 11400. Il faudrait disposer d'un BCF obtenu sur des moules pour pouvoir affiner les résultats.

Nous recommandons donc de classer en l'état, en s'appuyant sur ce BCF expérimental mais en ne retenant pas les stations de Calvi et de Diane qui sont déclassées pour 5 unités après la virgule compte tenu de l'imprécision des calculs.

Pour le Cadmium le déclassement de la station de Bages ne soulève pas de question particulière.

L'ensemble des résultats est rapporté à chaque masse d'eau pour exprimer l'état chimique des deux districts. La carte n° 4 synthétise ces résultats qui constituent une première approche de l'état chimique pour les molécules bioaccumulables.



Carte n° 4

## 8. Pesticides et substances pertinentes (annexe IX)

La circulaire DCE 2007/20 relative à la constitution et la mise en oeuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux littorales stipule :

- que les substances « pertinentes » listées par l'arrêté du 30 juin 2005 modifié (liste figurant dans le tableau 2 de l'annexe 4), dans la mesure où leur devenir suite à l'abrogation de la directive 76/464/CEE en 2013 n'est pas encore connu, sont suivies sur 25 % des sites du réseau de contrôle de surveillance (les mêmes que les sites choisis pour le suivi des substances non hydrophiles de la liste des 41 substances) de façon à acquérir de la donnée ;
- que les pesticides (liste figurant dans le tableau 3 de l'annexe 4) sont suivis sur 25% des sites du contrôle de surveillance (les mêmes que pour les substances pertinentes) de façon à acquérir de la donnée.

La liste des substances pertinentes représente 134 composés, y compris 20 métaux et métalloïdes.

La liste des pesticides représente 89 composés.

15 stations ont été analysées :

- En lagune : les étangs de Berre, Thau et Diane ;
- En mer : Banyuls, Agde, Rhône, Marseille, Cortiou, Saint-Mandrier, Toulon Petite Rade, Fréjus ouest, Antibes Nord, Bastia Sud, Porto Vecchio, Ajaccio Sud.

Dans ces deux listes plusieurs molécules et métaux sont suivis dans le cadre du RINBIO (métaux lourds, PCBs, DDTs, HAP) et appartiennent à la liste des substances des annexes IX et X traitées dans le paragraphe précédent.

Synthétiquement les résultats bruts obtenus sur 15 stations pour l'ensemble des composés montrent que :

- On retrouve les composés du DDT, les PCBs et HAPs sur l'ensemble des stations avec les concentrations les plus élevées dans la petite rade de Toulon.
- A l'exception du Baryum, que l'on ne retrouve que sur l'étang de Berre, tous les métaux et métalloïdes mesurés en sus du RINBIO se retrouvent dans l'ensemble des échantillons, sans identification de pic particulier.
- En ce qui concerne les autres pesticides organochlorés (Endrine, Dieldrine ...), les niveaux sont relativement bas avec des pics relatifs en Endosulfan dans l'étang de Berre et dans la petite rade de Toulon et en Dieldrine à la station Banyuls.
- Les composés organiques de l'étain sont présents sur toutes les stations avec un pic significatif dans la petite rade de Toulon.

- Les phtalates (DEHP) donnent des résultats supérieurs à la limite de détection sur la grande majorité des stations avec des pics significatifs à la station de l'étang de Thau et dans les stations mer de Bastia, Porto-Vecchio et Ajaccio (figure 20).
- Le pentachlorophénol présente des pics significatifs aux stations Berre, Fréjus Ouest, Ajaccio et Porto Vecchio (figure 21).
- Les composés de l'Heptachlore se retrouvent sur quelques stations mais à des niveaux proches de la limite de détection.
- La procymidone a été détectée à des valeurs de 2 à 4 fois supérieures à la limite de détection dans les stations d'Agde, Saint Mandrier et petite rade de Toulon (figure 22).

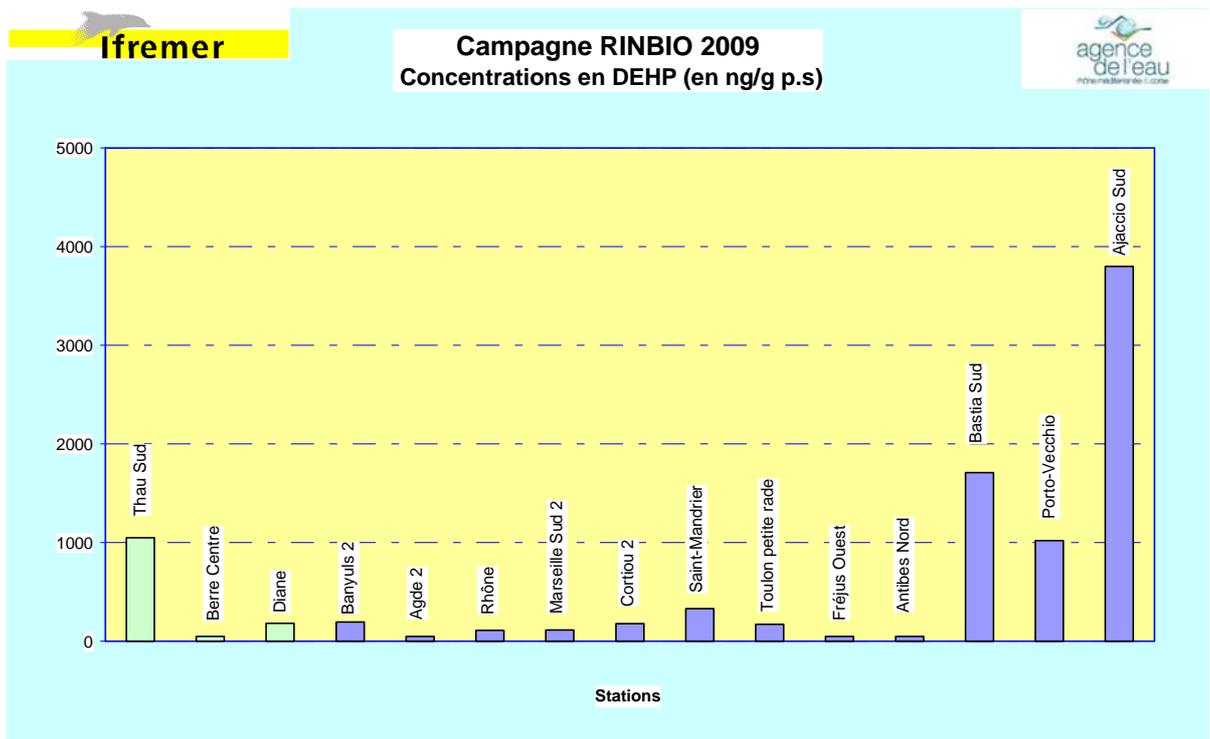


Figure 20 : RINBIO 2009 –Contaminants annexe IV- Contamination par la DEHP). En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

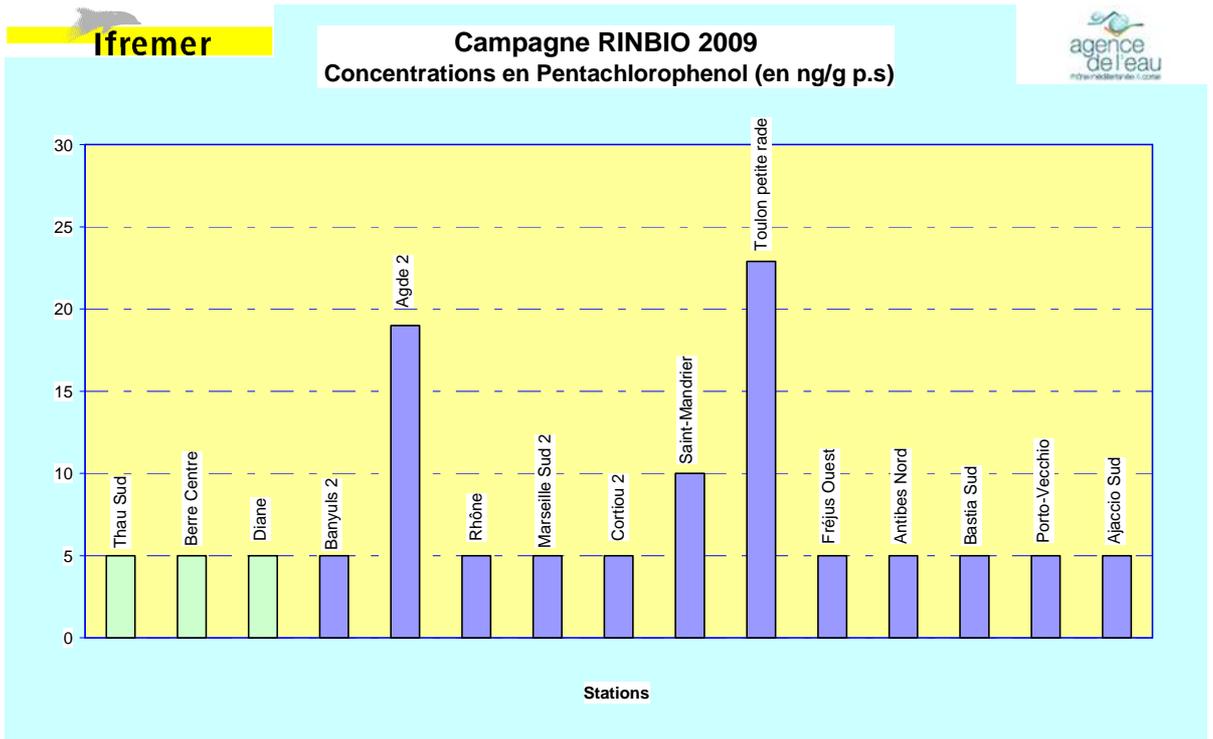


Figure 21 : RINBIO 2009 –Contaminants annexe IV- Contamination par Le Pentachlorophenol. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

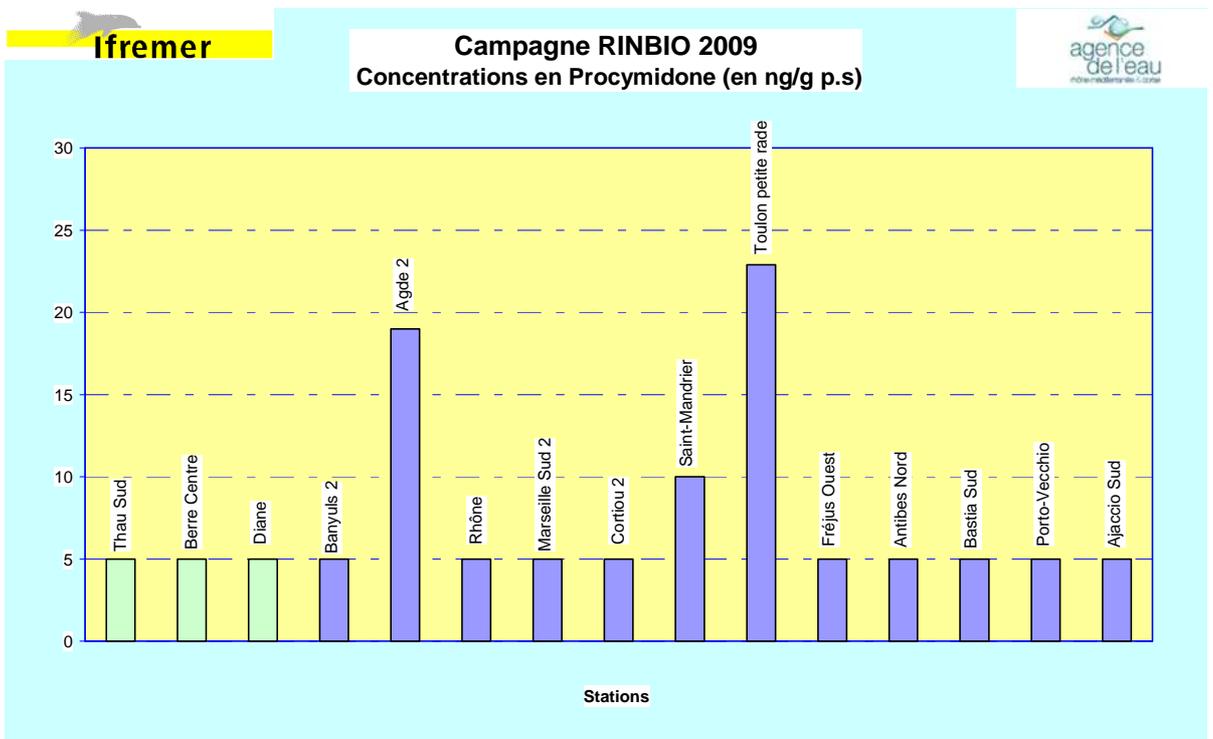


Figure 22 : RINBIO 2009 –Contaminants annexe IV- Contamination par la Procymidone. En vert les stations lagunaires, en bleu les stations mer.

## 9. Conclusions

Les travaux réalisés dans le cadre du réseau RINBIO entre 1996 et 2009 et les études associées ont permis d'atteindre les objectifs fixés lors de l'étude de faisabilité du réseau et de développer l'outil station artificielles de moules pour le suivi de la contamination chimique à l'échelle du littoral méditerranéen français.

La logistique, la structure des mouillages, les opérations de pose et de relève, principalement en mer, ont été particulièrement améliorées et permettent d'optimiser les coûts inhérents à un tel réseau, avec des taux de récupération des mouillages exceptionnels. Les choix concernant les conditions de mises en œuvre des transplants (sélection du lot de moule, état physiologique des lots, période de pose...) sont indispensables à la validité des résultats et permettent d'opérer selon des protocoles standardisés.

La corrélation forte et significative entre l'indice de condition et la concentration tissulaire de certains contaminants, permet à l'échelle du réseau, d'ajuster les résultats et de les comparer entre eux.

Sur la base de cette expérience unique dans le domaine de la surveillance, le programme MYTILOS a permis de dresser pour la première fois une carte de la contamination chimique à l'échelle de la Méditerranée Occidentale (trois façades continentales, îles Baléares, Sicile, Sardaigne, Corse et Maghreb) avec le soutien du programme INTERREG III B / MEDOCC, du PNUE/PAM - MEDPOL et de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse. La technique a également été en Méditerranée orientale dans le cadre des programmes MYTIMED, MYTIAD et MYTIOR. L'ensemble de la Méditerranée devrait être couvert d'ici 2012, ce qui constituera le premier jeu de donnée disponible dans le champ moyen à l'échelle de toute la Méditerranée obtenu avec la même technique et les mêmes méthodes analytiques.

La campagne 2009 du RINBIO a également atteint les objectifs qui lui étaient fixés, en permettant à l'échelle des masses d'eau retenues au titre du contrôle de surveillance de la Directive Cadre Eau d'évaluer les niveaux des molécules bioaccumulables des annexes IX et X de la DCE. Cette campagne a également permis d'acquérir de la donnée sur les pesticides et molécules pertinentes de l'annexe IV de la DCE.

Ce premier bilan va servir de base au développement d'outils permettant d'améliorer la méthode et d'optimiser la significativité des résultats, notamment la conversion des concentrations mesurées dans la chair de moule en concentration dans l'eau. Sur ce point les travaux de modélisation réalisés dans le cadre du développement du réseau ont déjà montré pour certaines molécules la fiabilité de cet outil.

Un modèle de capteur a été développé récemment (cf 6.1) avec les molécules couramment recherchées dans le réseau RINBIO. Il devrait permettre de calculer, à partir de la concentration dans la moule, une concentration équivalente en contaminant dans le milieu, avec un degré d'incertitude. L'objectif poursuivi est d'étendre ces modèles à l'ensemble des molécules prioritaires de la DCE. En effet, la Directive fille de la DCE (2008/105/EC) offre la possibilité de mesurer les concentrations en contaminants dans le biote pour évaluer la qualité chimique des masses d'eau. Grâce à une étape d'étalonnage (en milieu naturel) et au développement de nouveaux modèles, la comparaison des données dans la moule et des  $NQ_{Eau}$  pourra être réalisée.



## 10. Bibliographie

Andral B., F. Galgani., C. Tomasino., C. Blottière., A. Scarpato., J. Benedicto., S. Deudero., A. Cento., M. Calvo., S. Benbrahim., M. Boulmahdid and C. Sammari., 2010. Chemical contamination baseline in the Western basin of Mediterranean Sea based on transplanted mussels: the MYTILOS project. *Arch Environ Contam Toxicol*. DOI 10.1007/s00244-010-9599.

Andral B., Stanisière J. Y., Sauzade D., Damier E., Thébault H., Galgani F., Boissery P., 2004. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin*. 49. 704-712.

Andral B., Stanisière J.Y., Thébault H., Boissery P., 2001. Surveillance des niveaux de contamination chimique et radiologique en Méditerranée basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules. Conférence au 36ème congrès de la CIESM, Monaco 2001, volume 36 (1), 107-108.

Andral B., 2001. Surveillance et contrôle de la contamination marine du littoral méditerranéen à l'aide de bio-accumulateurs. Séminaire International projet Interreg IIC. Barcelone, 28-29-30 novembre 2001.

Andral B., Stanisière J.Y., 2000. Transplants de moules : approche méthodologique pour la surveillance spatio-temporelle de la qualité des milieux littoraux. Le Réseau Intégrateurs Biologiques en Méditerranée. 25<sup>ème</sup> anniversaire du RNO.

Andral B., Stanisière J. Y., Sauzade D., Henocque Y., Thébault H., 1999. Coastal environment monitoring through mussel caging: a mussel watch à la carte. Colloque franco – japonais, Tokyo, 6 – 7 février 1999.

Andral B., Stanisière J. Y., Sauzade D., Henocque Y., Thébault H., Boissery P., 1998. Etude des niveaux de contamination chimique en Méditerranée basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules. Rapport du 35<sup>ème</sup> congrès de la CIESM, Dubrovnik, 1998, volume 35 (1), 224-225.

Andral B., Stanisière J. Y., Sauzade D., 1998. Approche de la contamination chimique dans la zone de dilution des apports le long de la façade méditerranéenne française. Colloque CIRMED, Marseille, octobre 1998.

Casas S., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen, Thèse de doctorat. Université du Sud-Toulon-Var (France): 314 pp.  
<http://www.ifremer.fr/docelec/notice/2005/notice356.htm>

Casas S. et Bacher C., 2006. Modelling trace metal (Hg and Pb) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, applied to environmental monitoring. *Journal of Sea Research* 56: 168-181.

Casas S., Gonzalez J.L., Andral B and Cossa D., 2008. Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*): impact of physiology. *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 27, No. 7, pp. 1543–1552, 2008.

Circulaire ministérielle DCE 2007/20, 2007. Document de cadrage pour la constitution et la mise en œuvre du programme de surveillance (contrôle de surveillance, contrôles opérationnels, contrôles d'enquête et contrôles additionnels) pour les eaux littorales (eaux côtières et eaux de transition).

Circulaire ministérielle DCE 2007/23, 2007. Document définissant les Normes de Qualité Environnementales provisoires (NQEp) des 41 substances impliquées dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau ainsi que des substances pertinentes du programme national de réduction des substances dangereuses dans l'eau.

Classe D. (2007) -RNO : Surveillance du milieu marin Edition 2006, 51 pp.

Commission Européenne, 2003. Technical guidance Document (TGD) on risk assessment of chemical substances following European regulations and directives. 2<sup>nd</sup> edition Ispra (Italy): European Chemicals Bureau (ECB); JRC-Ispra (VA). <http://ecb.jrc.it/tgdoc>.

Cossa D., Claisse D., Hatt J.C., Andral B., Stanisière J.Y., Buestel D., Bougrier S., 1998 De l'usage de la méthode des transplants de moule pour le suivi de la contamination chimique le long des côtes méditerranéennes françaises. Rapport Ifremer DEL/PC, RA 708, mars 1998.

Marchand M. et Tixier C., 2005. Analyse du risque chimique en milieu marin. L'approche méthodologique européenne. Editions de l'Ifremer / 126 pp.

## 11. Annexes

### Annexe 1 : méthodes et limites analytiques des substances analysées dans la campagne RINBIO 2009

Contaminant	Méthode analytique	Limite de détection
Alachlore	GC/ECD	10 µg/kg
Atrazine	GC/MS	20 µg/kg
Pentabromodiphényléther	GC/MS-NCI	10 µg/kg
Octabromodiphényléther	GC/MS-NCI	10 µg/kg
Décabromodiphényléther	GC/MS-NCI	25 µg/kg
Chloroalcanes C10-C13	GC/MS-NCI	100 µg/kg
Chlorfenvinphos	GC/MS	5 µg/kg
Ethylchlorpyrifos	GC/MS	2 µg/kg
Aldrine	GC/ECD	1 µg/kg
Dieldrine	GC/ECD	1 µg/kg
Endrine	GC/ECD	1 µg/kg
Isodrine	GC/ECD	1 µg/kg
DDT	GC/ECD	1 µg/kg
Di(2-ethylhexyl)phtalate	GC/MS	100 µg/kg
Diuron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Endosulfan	GC/ECD	1 µg/kg
Hexachlorobenzène	GC/ECD	1 µg/kg
Hexachlorobutadiène	GC/ECD	10 µg/kg
Lindane	GC/ECD	0,1 µg/kg
Isoproturon	LC/MS/MS	10 µg/kg
4-Nonylphénol	GC/MS	10 µg/kg
4-ter-octylphénol	GC/MS	10 µg/kg
Pentachlorobenzène	GC/ECD	10 µg/kg
Pentachlorophénol	GC/ECD	10 µg/kg
HAPs	GC/MS	1 à 10 µg/kg
PCBs	GC/ECD	0,2 à 1 µg/kg
Simazine	GC/MS	20 µg/kg
Tributylétain	GC/MS	2 µg/kg
Trichlorobenzène	Purge and trap/GC	10 µg/kg
Trifluraline	GC/MA	1 µg/kg
Mercure	Vapeur froide – fluorescence atomique	0,01 mg/kg
Cadmium	GFAAS	0,1 mg/kg
Plomb	GFAAS	0,1 mg/kg
Nickel	GFAAS	0,1 mg/kg
Arsenic	Hydrures – fluorescence atomique	0,1 mg/kg
Chrome	GFAAS	0,1 mg/kg
Cuivre	AAS	0,1 mg/kg
Zinc	AAS	0,1 mg/kg
Argent	GFAAS	0,1 mg/kg

Antimoine	Hydrures – fluorescence atomique	0,2 mg/kg
Baryum	ICP	5 mg/kg
Béryllium	ICP	0,1 mg/kg
Bore	ICP-MS	0,5 mg/kg
Cobalt	GFSSA	0,5mg/kg
Etain	GFAAS	0,2 mg/kg
Molybdène	GFAAS	0,1 mg/kg
Sélénium	Hydrures – fluorescence atomique	0,05 mg/kg
Tellure	Hydrures – fluorescence atomique	0,1 mg/kg
Titane	ICP	5 mg/kg
Vanadium	GFAAS	0,05 mg/kg
Métoxuron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Méthabenzthiazuron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Chlortoluron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Monolinuron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Métobromuron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Linuron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Néburon	LC/MS/MS	10 µg/kg
Chlorprophame	LC/MS/MS	10 µg/kg
Monuron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Fludioxonile	LC/MS/MS	10 µg/kg
Iprodione	LC/MS/MS	10 µg/kg
Cyprodinil	LC/MS/MS	10 µg/kg
Krésoxim-méthyl	LC/MS/MS	10 µg/kg
Fenoxycarbe	LC/MS/MS	10 µg/kg
Bentazone	LC/MS/MS	10 µg/kg
Fluroxypyr	LC/MS/MS	10 µg/kg
Trichlopyr	LC/MS/MS	10 µg/kg
Ioxynil	LC/MS/MS	10 µg/kg
2,4-D	LC/MS/MS	10 µg/kg
2,4-MCPA	LC/MS/MS	10 µg/kg
2,4-DP (Dichlorprop)	LC/MS/MS	10 µg/kg
MCPP (Mecoprop)	LC/MS/MS	10 µg/kg
2,4-DB	LC/MS/MS	10 µg/kg
2,4,5-T	LC/MS/MS	10 µg/kg
2,4,5-TP (Fenoprop)	LC/MS/MS	10 µg/kg
Bromoxynil	LC/MS/MS	10 µg/kg
2,4-MCPB	LC/MS/MS	10 µg/kg
Acétochlore	XP X 33-012	10 µg/kg
Procymidone	XP X 33-012	10 µg/kg
Heptachlore	GC/ECD	1 µg/kg
Heptachlore epoxy exo	GC/ECD	1 µg/kg
Heptachlore epoxy end	GC/ECD	1 µg/kg
Propyzamide	GC/ECD	10 µg/kg
Diflufénicanil	GC/ECD	10 µg/kg
Lambda-cyhalothrine	GC/ECD	10 µg/kg
Napropamide	LC/MS/MS	10 µg/kg

Tebutam	GC/MS	50 µg/kg
Terbutylazine	GC/MS	20 µg/kg
Chlormephos	GC/MS	50 µg/kg
Epoxyconazole	GC/MS	100 µg/kg
Flusilazole	GC/MS	20 µg/kg
Haxaconazole	GC/MS	100 µg/kg
Pendimethaline	GC/MS	5 µg/kg
Tebuconazole	GC/MS	100 µg/kg
Tetraconazole	GC/MS	100 µg/kg
Déséthyl atrazine	GC/MS	20 µg/kg
Terbutryne	GC/MS	1 µg/kg
Atrazine déisopropyl	GC/MS	20 µg/kg
Terbutylazine déséthyl	GC/MS	20 µg/kg
Phosphate de tributyle	GC/MS	10 µg/kg
Méthyl parathion	GC/MS	20 µg/kg
Méthyl Pyrimiphos	GC/MS	20 µg/kg
Ethyl parathion	GC/MS	20 µg/kg
Ethyl Pyrimiphos	GC/MS	20 µg/kg
Fenitrothion	GC/MS	20 µg/kg
Aclonifen	GC/MS	50 µg/kg
Monobutylétain	GC/MS	2 µg Sn/kg
Dibutylétain	GC/MS	2 µg Sn/kg
Tétrabutylétain	GC/MS	2 µg Sn/kg
Tripénylétain	GC/MS	2 µg Sn/kg
2-chlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
3-chlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
4-chlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,4- dichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,5- dichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,3- dichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,6- dichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
3,5- dichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
3,4- dichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,3,5- trichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,4,5- trichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,4,6- trichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,3,4- trichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
2,3,6- trichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
3,4,5- trichlorophénol	GC/MS	100 µg/kg
4-chloro-3-méthylphénol	GC/MS	100 µg/kg
2,5-dichloro nitrobenzène	GC/ECD	10 µg/kg
Benzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
Xylène o	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
Xylène m	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
Xylène p	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
Ethylbenzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
1,3-dichlorobenzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg

1,2-dichlorobenzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
1,4-dichlorobenzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
1,2,4-trichlorobenzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
Monochlorobenzène	Purge and trap/GC/MS	20 µg/kg
4-chlorotoluène	Purge and trap/GC/MS	20 µg/kg
3-chlorotoluène	Purge and trap/GC/MS	20 µg/kg
2-chlorotoluène	Purge and trap/GC/MS	20 µg/kg
1,3,5-trichlorobenzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
1,2,3-trichlorobenzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
Isopropylbenzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg
2,3-dichloro nitrobenzene	GC/ECD	10 µg/kg
2,4-dichloro nitrobenzene	GC/ECD	10 µg/kg
3,4-dichloro nitrobenzene	GC/ECD	10 µg/kg
1,2,4,5- tétrachlorobenzène	GC/ECD	10 µg/kg
2-méthyl fluoranthène	GC/MS	1 µg/kg
2-méthyl naphtalène	GC/MS	10 µg/kg
Biphényl	GC/MS	1 µg/kg

	RINBIO
	DCE- Annexes IX et X
	Communs RINBIO/DCE – Annexes IX et X
	Pesticides et substances pertinentes (Annexe IV)

GF : Four graphite  
 AAS : Spectrométrie d'absorption atomique  
 ICP : Torche à plasma  
 GC : Chromatographie en phase gazeuse  
 MS : Spectrométrie de masse  
 ECD : Détecteur à capture d'électron  
 LC : Chromatographie liquide  
 Ionisation chimique à ion négatif