

Analyse statistique des données du réseau RINBIO : détermination d'une réponse universelle de capteur



© Ifremer

RINBIO : Récupération poche à moules



Analyse statistique des données du réseau RINBIO : détermination d'une réponse universelle de capteur

Numéro d'identification du rapport : RST.DOP/LER-PAC/10-14 Diffusion : libre : <input type="checkbox"/> restreinte : <input checked="" type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/>		date de publication : 09/10 nombre de pages : 95 bibliographie : oui illustration(s) : oui langue du rapport : Français
Validé par : Bruno Andral Adresse électronique : bruno.andral@ifremer.fr		
Titre de l'article : Analyse statistique des données du réseau RINBIO : détermination d'une réponse universelle de capteur		
Convention n° 2009-097 Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>		
Auteur(s) principal(aux) : Marc BOUCHOUCHA Bruno ANDRAL	Organisme / Direction / Service, laboratoire Ifremer / DOP / LER-PAC Ifremer / DOP / LER-PAC	
Collaborateurs : Christophe RAVEL, Eric EMERY, Yoann BALDI	Ifremer / DOP / LER-PAC	
Destinataire : Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse		
Résumé <p>La mesure des contaminants chimiques directement dans la colonne d'eau est coûteuse, difficilement interprétable et peu applicable à de nombreux échantillons prélevés le long d'un important linéaire côtier. Pour surmonter ces difficultés, les contaminants peuvent être mesurés dans la chair de bioaccumulateurs naturels tels les moules. Depuis 1996, le réseau RINBIO évalue les niveaux de contamination chimique à l'échelle de la façade méditerranéenne en utilisant une technique de caging de moules. Or, les caractéristiques du capteur représenté par les moules varient en fonction du milieu et notamment de ses capacités trophiques.</p> <p>L'objectif de l'étude était de déterminer statistiquement la réponse de ce capteur à partir de jeux de données disponibles depuis 1996 pour permettre d'évaluer les concentrations en contaminants dans la colonne d'eau quelle que soit la croissance des coquillages et donc de les comparer.</p> <p>Les résultats obtenus ont permis de mettre en place des modèles de capteur simples, fiables, applicables à grande échelle et stables dans le temps pour 14 substances chimiques. La comparaison des résultats fournis par les modèles de capteur et la méthode d'ajustement des données montre la cohérence de la démarche entreprise avec ce qui était réalisé jusqu'à présent, tout en soulignant deux avancées majeures : la possibilité de comparer les années entre elles et donc de déterminer des tendances et l'applicabilité systématique de la méthode. Après une expérience <i>in situ</i> d'étalonnage du capteur, ils pourront servir à l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau pour la DCE.</p>		
Mots-clés : DCE, RINBIO, contamination chimique, moules.		

sommaire

INTRODUCTION.....	9
1. MATERIEL ET METHODES	11
1.1. DONNEES.....	11
1.2. ECRITURE DU MODELE.....	13
1.3. DEFINITION DE DEUX GROUPES DE SITES	14
1.4. DETERMINATION DE LA REPONSE DE CAPTEUR	14
1.5. CALCUL DES INDICATEURS DE SUR ET SOUS-CONTAMINATION	15
2. RESULTATS	17
2.1. MODELE DE CAPTEUR	17
2.2. INTERPRETATION DES DONNEES	19
2.2.1. <i>Cadmium</i>	21
2.2.2. <i>Mercur</i> e	26
2.2.3. <i>Zinc</i>	31
2.2.4. <i>Cuivre</i>	36
2.2.5. <i>Plomb</i>	41
2.2.6. <i>Nickel</i>	46
2.2.7. <i>Chrome</i>	51
2.2.8. <i>Arsenic</i>	56
2.2.9. <i>Polychlorobiphényles (PCB)</i>	61
2.2.10. <i>DDT et ses métabolites (DDD, DDE)</i>	70
2.2.11. <i>Fluoranthène</i>	75
3. DISCUSSION ET PERSPECTIVES.....	81
3.1. LE MODELE DE CAPTEUR.....	81
3.2. RELATION ENTRE LA METHODE D'AJUSTEMENT ET LE MODELE DE CAPTEUR	81
3.3. PERSPECTIVES D'UTILISATION DES MODELES DE CAPTEURS POUR REpondre AUX OBJECTIFS DE LA DCE	83
CONCLUSION.....	85
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	87
ANNEXE 1 : DETAILS DES PROCEDURES D'OPTIMISATION ET DE REGRESSION.	89
ANNEXE 2 : COEFFICIENTS DE REGRESSION ENTRE LA CONCENTRATION DANS LES MOULES ET LES PARAMETRES DE CAPTEUR	91

Introduction

Depuis 1996, l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse et l'Ifremer collaborent pour évaluer la contamination chimique à l'échelle de la façade méditerranéenne. Compte tenu du coût analytique, des difficultés techniques et d'interprétation des mesures directes des contaminants dans l'eau, cette évaluation est opérée à travers l'utilisation de cages à moules (Andral *et al.*, 2004). Elle repose sur l'hypothèse que le contenu en contaminants dans la chair de moules reflète la concentration en contaminants biodisponibles dans l'eau (George et Coombs, 1977 ; Cossa, 1988 ; Casas, 2006 ; Casas, 2008). Ce contenu résulte d'un pseudo-équilibre, entre la concentration dans l'organisme et son environnement, dépendant des processus d'absorption, d'excrétion et d'accumulation (Borchardt, 1983 ; Cossa, 1989). Cette hypothèse a été validée pour les substances chimiques hydrophobes, caractérisées par un coefficient de partage n-octanol – eau supérieur à 3.

L'utilisation des bio-capteurs permet de s'affranchir de certaines difficultés techniques liées à la mesure de substances chimiques en milieu marin. Le phénomène de bio-accumulation couvrant une période de plusieurs mois, les fluctuations journalières sont lissées. En outre, le niveau en contaminant, plus élevé dans la chair des bivalves que dans l'eau, est plus aisé à mesurer.

Cependant, bien que les concentrations mesurées dans les tissus dépendent de la biodisponibilité des contaminants, le facteur de bio-accumulation est lié à la croissance des individus durant leur période d'immersion et donc à la capacité trophique des différents milieux (Andral *et al.*, 2004). Ainsi, les caractéristiques du capteur que représente la station de moules varient en fonction du milieu d'utilisation. La comparaison de concentrations brutes dans les tissus des mollusques issus de zones trophiques différentes n'est donc pas possible directement et un ajustement des données est nécessaire (Andral *et al.*, 2004). Cette technique, largement décrite dans la littérature et utilisée jusqu'à présent pour l'interprétation des résultats RINBIO (Andral et Tomasino, 2007), n'est exploitable que lorsqu'une relation linéaire existe entre la concentration en contaminant dans les moules et l'indice de condition de ces dernières. En outre, elle ne permet en aucun cas de comparaisons inter-annuelles.

A partir des résultats des campagnes RINBIO opérées entre 1996 et 2006, l'objectif de la présente étude est de proposer une nouvelle méthode de traitement des données brutes, utilisable de manière systématique et permettant d'appréhender de manière statistique les tendances annuelles de contamination chimique à l'échelle de la façade méditerranéenne.

1. Matériel et méthodes

Le protocole expérimental utilisé dans le cadre du réseau RINBIO a été décrit dans les précédents rapports remis à l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse (Andral et Tomasino, 2007) ainsi que dans la littérature (Andral *et al.*, 1998 ; Andral *et al.*, 2001 ; Andral *et al.*, 2004). Dans le présent rapport, l'accent sera essentiellement mis sur la présentation de la méthode de traitement statistique des données, les résultats obtenus et leur utilisation pour la mise en œuvre en routine du réseau RINBIO.

1.1. Données

Les données de quatre (n=4) campagnes RINBIO ont été utilisées : 1998, 2000, 2003 et 2006. 158 (N=158) sites répartis le long de la façade méditerranéenne ont été suivis. Pour chaque site, les paramètres biométriques (Tableau 1) ont été mesurés.

<i>Paramètre</i>	<i>Description</i>
Poids sec (ps)	Poids de chair (en g) après séchage pendant 48h à l'étuve
Indice de condition (I)	Poids sec de chair divisé par poids sec de coquille
Pourcentage de matières grasses (mg)	Pourcentage de matières grasses contenu dans la chair
Indicateur du milieu (M)	Milieu d'étude : mer ouverte ou lagune

Tableau 1 : paramètres biométriques suivis au cours des campagnes RINBIO

Certains polluants ont été exclus du traitement selon deux critères : le nombre de valeurs supérieures au seuil de détection analytique doit être supérieur à 10 et le contaminant doit être mesuré sur les 4 campagnes. Actuellement, parmi les 43 substances mesurées par le réseau RINBIO, 14 correspondent à ces deux critères : le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn), l'arsenic (As), le DDT et ses métabolites DDE et DDD, les polychlorobiphényles (PCB – C138 et C153) et le fluoranthène (FluoT) (Tableau 2). Cette liste sera allongée avec la prise en compte des données de la campagne RINBIO 2009.

Remarque : Les données de la campagne de 1996 n'ont pas pu être exploitées. En effet, les paramètres biométriques nécessaires à la détermination d'un modèle de capteur (notamment l'indice de condition) ont été calculés a posteriori et leur fiabilité n'est pas suffisante pour cette étude.

Par ailleurs, il a été choisi dans cette phase de l'étude de ne conserver que les sites pour lesquels les niveaux de contamination mesurés dans la moule sont supérieurs au seuil de détection analytique. Les autres seront intégrés à l'étude dans une phase ultérieure.

Substance mesurée pour le réseau RINBIO	Substance des annexes IX et X Prise en compte dans l'étude de la DCE statistique	
Acénaphthène		
Acénaphthylène		
Anthracène	X	
Benzo (a) anthracène		
Benzo (a) pyrène	X	
Benzo (b) fluoranthène	X	
Benzo (g,h,i) périlène	X	
Benzo (k) fluoranthène	X	
Chrysène		
Dibenzo (a,h) anthracène		
Fluoranthène	X	X
Fluorène		
Indéno (1,2,3-cd) pyrène	X	
Naphtalène	X	
Phénanthrène		
Pyrène		
Arsenic		X
alpha-HCH	X	
beta-HCH	X	
DDD pp'	X	X
DDE pp'	X	X
DDT pp'	X	X
gamma-HCH (Lindane)	X	
PCB 101		
PCB 105		
PCB 118		
PCB 138		X
PCB 153		X
PCB 156		
PCB 180		
PCB 205		
PCB 207		
PCB 28		
PCB 31		
PCB 52		
Nickel	X	X
Cuivre		X
Zinc		X
Argent		
Cadmium	X	X
Plomb	X	X
Chrome		X
Mercure	X	X

Tableau 2 : Liste des substances prises en compte dans le réseau RINBIO

1.2. Ecriture du modèle

L'objectif de la présente étude est de déterminer une relation entre la concentration en contaminant dans le milieu et dans la moule. Pour cela, un modèle de capteur a été établi. Ce modèle est décrit ci-dessous.

La littérature (Goldberg, 1975) et les études précédentes ont mis en évidence que la concentration en contaminants dans la chair des mollusques, à l'équilibre, dépend à la fois de la concentration dans l'eau et du biocapteur. Le capteur est lui-même influencé par les caractéristiques du lot initial de moules et par le milieu (Figure 1).

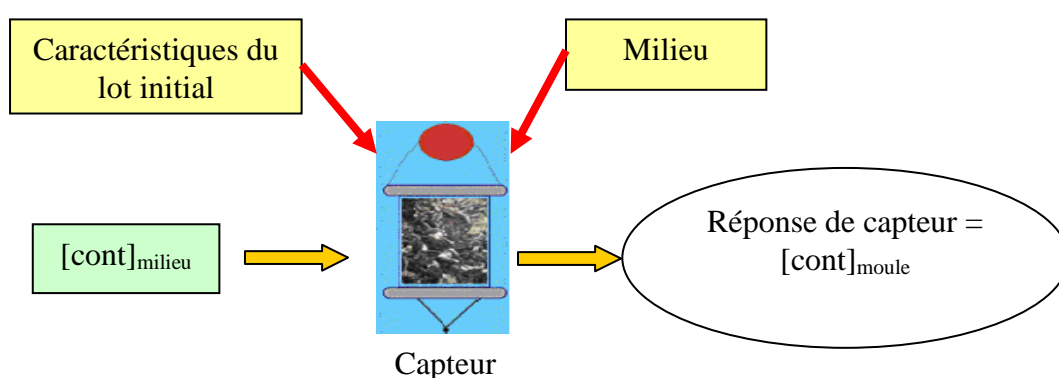


Figure 1 : Schématisation du modèle de capteur

Avec $[cont]_{milieu}$ la concentration en contaminant dans le milieu $[cont]_{moule}$ la concentration en contaminant dans la moule.

L'étude menée se base sur le postulat de l'existence d'une loi de proportionnalité entre la concentration mesurée et la concentration dans le milieu de la forme :

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

avec k le site, t l'année de 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 coefficients et $\bar{\Phi}^{(k)}(t)$ vecteur des paramètres du capteur¹ (Tableau 1).

La vérification de ce postulat se fait par identification aux données.

¹ L'ensemble des paramètres de capteur décrits dans le tableau 1 ont été pris en compte dans le modèle. Par ailleurs, l'ensemble des interactions possibles a été testé. Les essais ont montré de fortes corrélations entre les facteurs ainsi construits. Pour cette raison, les seuls facteurs conservés sont : $\{I, I^2, ps, mg, M, Ixmg, Ixps, mgxps\}$

Remarque : la concentration dans le biote dépend des caractéristiques du lot initial. Or, dans le protocole RINBIO, l'ensemble des moules utilisées pour une même campagne provient d'un lot unique. Ainsi, seule l'année de la campagne a une influence sur les caractéristiques du lot initial. Cette influence est prise en compte dans le modèle à travers la variable t .

Dans le cas général, à partir de l'égalité (I), il n'est pas possible de chiffrer par identification le vecteur des coefficients $\bar{\alpha}$ puisque l'inconnue $X^{(k)}(t)$ apparaît dans le membre de droite. L'équation ne peut donc pas être résolue directement.

Cependant, elle peut devenir exploitable dans le cadre d'un sous-échantillon particulier. Sa résolution se base alors sur le fait qu'une majorité de sites se trouve soumis à une concentration quasi identique en contaminant dans l'eau. Ce niveau de contamination, appelé iso-contamination et noté X^0 dans la suite du rapport, est propre à chaque campagne. Il peut s'apparenter à son bruit de fond.

1.3. Définition de deux groupes de sites

Pour pouvoir résoudre l'équation (I), deux groupes de sites ont été définis :

- ✓ Le **groupe 1** constitué des sites soumis à l'iso-contamination (X^0) pour lesquels $X^{(k)} \approx X^0$, permettant de mettre en évidence l'effet du capteur,
- ✓ Le **groupe 2** formé par les sites en situation de sur ou sous-contamination ($X^{(k)} \gg X^0$ ou $X^{(k)} \ll X^0$).

L'appartenance à l'un ou l'autre de ces groupes n'est pas une notion fixe. Elle est caractérisée par un poids statistique $w^{(k)}$ variant entre 0 et 1. Plus le poids d'un site est proche de 1, plus son degré d'appartenance au groupe 1 est important. Ainsi, $w^{(k)} \approx 1$ si $X^{(k)}(t) \approx X^0(t)$ et $w^{(k)} \ll 1$ si $X^{(k)}(t) \gg X^0(t)$.

Ce poids statistique est donné par un algorithme de régression robuste.

1.4. Détermination de la réponse de capteur

En se cantonnant donc aux stations du groupe 1, il est possible de déterminer les niveaux d'iso-contamination $X^0(t)$ en même temps que la réponse du capteur F , en expliquant le rapport des concentrations :

$$\frac{C^{(k)}(t)}{X^0(t)} = F[\bar{\alpha}, \bar{\Phi}^{(k)}(t)] + \epsilon^{(k)}(t) \quad (\text{II})$$

avec k le site, t l'année de la campagne, $C^{(k)}(t)$ concentration dans le coquillage à la date t , $X^0(t)$ le niveau d'iso-contamination pour l'année t , F réponse de capteur de forme paramétrique simple, $\vec{\alpha}$ vecteur des coefficients et $\vec{\Phi}^{(k)}(t)$ vecteur des paramètres du capteur et $\epsilon^{(k)}(t)$ facteur de bruit faisant la différence entre la réponse effective et la réponse prédite du capteur.

Pour effectuer les identifications, une procédure d'optimisation dans laquelle s'inscrit une régression robuste est utilisée. L'imbrication de ces outils simples est appliquée itérativement à la maximisation d'une fonction d'objectif $O[X^0(t), \vec{\alpha}]$ intégrant les rapports signal/bruit relatifs à chaque campagne. Ces étapes, synthétisées en annexe 1, permettent de calculer les valeurs de $X^0(t)$ et $\vec{\alpha}$. La réponse de capteur $F[\vec{\alpha}, \vec{\Phi}^{(k)}(t)]$ pour chacun des contaminants en découle.

Une fois la réponse de capteur connue, la concentration dans le milieu pour le site (k) s'en déduit simplement en faisant le rapport :

$$X^{(k)}(t) = \frac{C^{(k)}(t)}{F[\vec{\alpha}, \vec{\Phi}^{(k)}(t)]} \quad (\text{III})$$

Ainsi, à partir des sites du groupe 1, il est possible de calculer la concentration $X^{(k)}(t)$ en contaminant dans l'eau à partir de la concentration $C^{(k)}(t)$ dans la chair des moules.

Remarque : la résolution de l'équation (II) dans le cas particulier des sites du groupe I permet d'accéder à la forme de la dépendance de la réponse du capteur aux paramètres dits « de capteur » $\vec{\Phi}^{(k)}(t)$, mais pas au niveau de celle-ci. Ainsi, à partir de l'équation (III), il est possible de connaître la valeur de $X^{(k)}(t)$ à une constante près.

Compte tenu de la remarque ci-dessus, la valeur de $X^{(k)}(t)$ n'est connue qu'à une constante près. Pour évaluer la concentration exacte dans le milieu, une étape d'étalonnage du capteur est nécessaire.

1.5. Calcul des indicateurs de sur et sous-contamination

Afin de faciliter l'interprétation des résultats, il a été choisi de les présenter sous forme d'écart relatif entre le niveau de contamination dans l'eau et le niveau d'iso-contamination associé.

Ces écarts, notés $K^{(k)}(t)$, sont construits pour chaque site (k) et chaque campagne (t) selon l'équation :

$$K^{(k)}(t) = \frac{X^{(k)}(t) - X^0(t)}{X^0(t)} \quad (\text{IV})$$

En s'affranchissant du niveau de contamination $X^0(t)$ de la campagne à la date t, cet indicateur permet des comparaisons inter-campagnes et inter-polluants. Les résultats fournis n'ont pas d'unité.

2. Résultats

Un modèle de capteur a été établi pour chacun des 14 contaminants étudiés.

L'objectif de cette partie n'est pas de détailler les données obtenues par site et contaminant mais de présenter le type de résultats accessibles avec ces modèles de capteur. En effet, avec l'introduction des données 2009 et la poursuite des travaux sur le développement des modèles, ces résultats pourront varier légèrement. Leur interprétation ultérieure sera donc plus fiable. Cependant, ils peuvent d'ores et déjà être comparés aux résultats présentés par Andral et Tomasino (2007).

2.1. Modèle de capteur

Le Tableau 3 fournit les valeurs des coefficients de la régression entre les concentrations dans les moules et les paramètres de capteur pour les 14 contaminants. Ces résultats sont présentés sous forme graphique dans l'annexe 2. Les histogrammes permettent de visualiser l'importance relative de chaque paramètre de capteur pour chacune des régressions. A ce stade de l'étude, les résultats n'ont pas été analysés finement. Les modèles doivent être affinés pour que l'interprétation des coefficients de régression ait plus de sens. Il est cependant noté que les paramètres de capteur ayant les influences les plus importantes sont l'indice de condition, l'indicateur de milieu (mer ou lagune) et l'indice de condition au carré.

Les résultats obtenus pour le rapport signal/bruit sont présentés dans la dernière colonne du Tableau 3 (colonne RSB). Ils mettent en évidence l'effet capteur des stations de moules pour les 14 substances testées. Pour le zinc, ce rapport dépasse 90, ce qui est exceptionnel. Le capteur est donc très fiable pour ce métal. Les valeurs minimums ont été obtenues pour le chrome, le DDE, le DDD, le congénère 138 (PCB), le congénère 153 (PCB) et le fluoranthène. Cependant, le rapport reste correct. Ainsi, même s'il est bruité, le bio-capteur est fiable et il est possible de conclure à un effet capteur quantifiable des cages à moules.

Polluant	ϕ_0	ϕ_I	ϕ_{mg}	ϕ_{ps}	ϕ_M	ϕ_{I^2}	$\phi_I \phi_{mg}$	$\phi_I \phi_{ps}$	$\phi_{mg} \phi_{ps}$	R^2	RSB
CD	0.0e+00	4.6e-02	2.9e-02	1.7e-02	7.7e-02	7.8e-03	-4.5e-03	-1.7e-03	0.0e+00	9.8e-01	5.4e+01
CR	8.0e-01	0.0e+00	2.1e-02	0.0e+00	1.2e-01	0.0e+00	0.0e+00	0.0e+00	0.0e+00	8.3e-02	8.6e+00
CU	4.9e-01	1.1e-01	0.0e+00	1.1e-02	-6.9e-02	-4.4e-03	0.0e+00	-2.8e-03	7.4e-04	3.5e-01	7.0e+01
HG	-2.6e-01	2.1e-01	0.0e+00	1.6e-02	0.0e+00	-5.4e-03	0.0e+00	-3.9e-03	0.0e+00	7.4e-01	4.4e+01
NI	1.6e+00	-1.5e-01	-3.6e-02	0.0e+00	-1.3e-01	1.5e-02	0.0e+00	-2.7e-03	1.5e-03	6.7e-01	2.6e+01
PB	-4.1e-01	2.4e-01	0.0e+00	2.8e-02	1.8e-01	-9.4e-03	0.0e+00	-3.5e-03	0.0e+00	5.1e-01	2.3e+01
ZN	1.6e-01	1.5e-01	-1.8e-02	0.0e+00	-2.6e-02	-2.4e-03	0.0e+00	-2.2e-03	1.2e-03	8.4e-01	9.1e+01
AS	-5.2e-01	2.4e-01	5.2e-02	2.6e-02	1.4e-01	-7.3e-03	-5.0e-03	-4.0e-03	0.0e+00	5.4e-01	3.3e+01
DDE	3.3e-01	8.0e+00	0.0e+00	0.0e+00	-5.8e-01	0.0e+00	0.0e+00	0.0e+00	0.0e+00	5.1e-01	5.2e+00
DDT	0.0e+00	0.0e+00	8.2e-02	1.4e-01	1.6e-01	0.0e+00	0.0e+00	-2.0e-01	-6.7e-03	9.3e-01	1.6e+01
DDD	2.7e-01	0.0e+00	0.0e+00	0.0e+00	-1.5e-01	3.0e+01	0.0e+00	0.0e+00	2.5e-03	6.1e-01	7.9e+00
C138	0.0e+00	7.3e+00	0.0e+00	0.0e+00	0.0e+00	4.5e+01	0.0e+00	-7.4e-01	2.5e-03	8.8e-01	7.6e+00
C153	0.0e+00	0.0e+00	0.0e+00	6.9e-02	-1.0e-01	5.9e+01	9.9e-01	-8.3e-01	-6.0e-03	8.8e-01	7.6e+00
FluoT	4.2e-01	0.0e+00	1.8e-01	0.0e+00	-1.6e-01	-1.2e+01	0.0e+00	4.0e-01	-1.3e-02	2.6e-01	6.7e+00

Tableau 3 : Valeurs des coefficients de la régression

2.2. Interprétation des données

Grâce aux modèles de capteur, une relation est établie entre la concentration dans le biote et la concentration dans le milieu pour toutes les substances étudiées. En se basant sur la relation (IV), les niveaux de contamination de chaque site peuvent donc être comparés chaque année par rapport au niveau d'iso-contamination.

Les graphiques suivants présentent les résultats obtenus par contaminant et par année. Le niveau d'iso-contamination de la campagne correspond à l'axe des abscisses. Les stations lagunaires et les stations côtières sont représentées respectivement en vert et bleu. Les points atypiques, dits de « levier », sont représentés en rose. Ces points n'ayant pas participé à l'élaboration de la réponse de capteur, l'interprétation des résultats obtenus doit donc être prudente. Les limites de normalité sont indiquées par des traits horizontaux, respectivement rouge et orange pour les limites supérieures et inférieures.

Pour améliorer la lisibilité des graphiques, seuls les codes des stations ont été reportés. Le Tableau 4 fait le lien entre les codes et les noms des stations.

Remarque : *les descriptions faites pour chacun des contaminants sont directement issues du rapport RINBIO 2006 (Andral et Tomasino, 2007). Elles permettent au lecteur de mieux comprendre l'origine et la toxicité des contaminants chimiques. Par ailleurs, les conclusions obtenues à la lecture des résultats sont comparées à celles de ce rapport. Les résultats ne sont pas interprétés dans le présent rapport. Seule une description en est faite.*

Code	Nom station	Code	Nom station	Code	Nom station	Code	Nom station	Code	Nom station
01A	Banyuls	11B	Etg Prévost	20A	Cortiou	28C	Ile St Honorat	41A03	Iles Lavezzi
01B	Port Vendres	11C	Etg Ingrill	20A0	Cortiou 2	29A	Antibes	42A	Figari
02A	St Cyprien	11E	Etg Prévost 2	20A03	Cortiou (2003)	29B	Apt Nice	43B0	Propriano
02A0	Argeles	11F	Etg La Peyrade	20B	Cassis	29C0	Nice	43C	Sartène
02B	Cannet Plage	11G	Etg Pierre blanche	20C	Ile plane	29C03	Villefranche	44A0	Ajaccio Sud
02C	Barcarès	11H	Etg Grec	21A	La Ciotat	29D	Emb Var	45A	Sagone Nord
04A	Etg Salses	12A	Etg Méjean	21A0	La Ciotat 2	29E	Antibes 2	45B	Cargèse
04B	Etg Leucate	12B	Etg Or	21B	Bandol	29F	Nice ville	45C	Cargèse 2
04C	Etg Leucate Anse Roquette	12D	Etg Or Ouest	21C	Sicié	29G	Port de Nice	46A	Porto
05A	Etg La Palme	12E	Etg Or Est	21E	Ile Embiez	30A	Menton	47A	Galéria
06A	Etg Bages Sud	12F	Etg Arnel 1	21F	Cap Canaille	30B0	Beaulieu	48A	Calvi
06B	Etg Bages Nord	12G	Etg Arnel 2	22A	St Mandrier	30C	Cap d'Ail	48B	Ile Rousse
06C	Etg Ayrolle	12H	Etg Arnel 3	22B	Toulon gde rade	31A	Pino	48C	Revellata
06D	Etg Gruissan	12I	Etg Méjean ouest	22C	Toulon petite rade	31B	Meria	48D	Calvi 2
06F	Etg Bages grau	13A	Etg Ponant	22E	Carqueiranne	31C	Centuri	49A0	Liscu
07A	Port La Nouvelle	14A	Etg Vaccarès	23A	Giens	31D	Meria (2006)	50A	St Florent
07B	Narbonne	15A	Stes-Maries	23B03	Hyères Est	32A0	Bastia Sud	50B	Nonza
07C	Agde	15B	Emb Rhône	23B2	Hyères Ouest (23B2 - 2000)	32A03	Bastia Sud 2	50C	Nonza
07D	Valras	15C	Rhône	23B3	Hyères Ouest (23B3 - 2000)	32B	Fium Alto	50D	Omèta di Capo
07D1	Valras 1	16A	Fos 1	23C	Port Cros	32C	Emb Golo	MC1	Monaco 1
07D2	Valras 2 (2000)	16A03	Plage Napoléon	23D	Ile Levant (2006)	32D	Poggio-Mezzana	MC2	Monaco 2
07E	Valras 2 (2003)	16B	Fos 2	23F	Porquerolles	34A	Alistro	MC3	Monaco 3
07G	Agde 2	16C	Carteau	23G	Hyères Ouest (2003)	34B	Fium Orbu		
08A	Marseillan	16D	Port de Bouc	23H	Ile Levant (2003)	34C	Tavignano		
08B	Sète	17A	Etg Berre	24A	Lavandou	34D	Solenzara		
09A	Etg Thau Sud	17B	Etg Berre (2003)	24B	Cavalaire	35A	Etg Diana		
09B	Etg Thau Nord	17C	Etg Berre Sud	25A	Pampelone	36A	Etg Urbino		
10A	Aresquiers	18A	Carry	26A	St Tropez	37A	Etg Palo		
10A0	Frontignan	18B	Planier	26B	Les Issambres	38A	Cavu		
10B	Grau du roi	19A	Marseille Nord	27A	Fréjus Ouest	39A	Porto Vecchio		
10C	Palavas	19B	Marseille Sud	27B	Fréjus Est	40A0	Sant'Amanza		
10D	Montpellier	19C	Marseille jetée	28A0	Cannes Ouest	40B	Santa Giulia		
11A	Etg de Vic	19D	CQEL 13	28B0	Cannes Est	41A0	Bonifacio		

Tableau 4 : Codes et noms des stations échantillonnées dans le cadre du réseau RINBIO pour les campagnes de 1998, 2000, 2003 et 2006.

2.2.1. Cadmium

Le cadmium n'existe pas à l'état natif, 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.

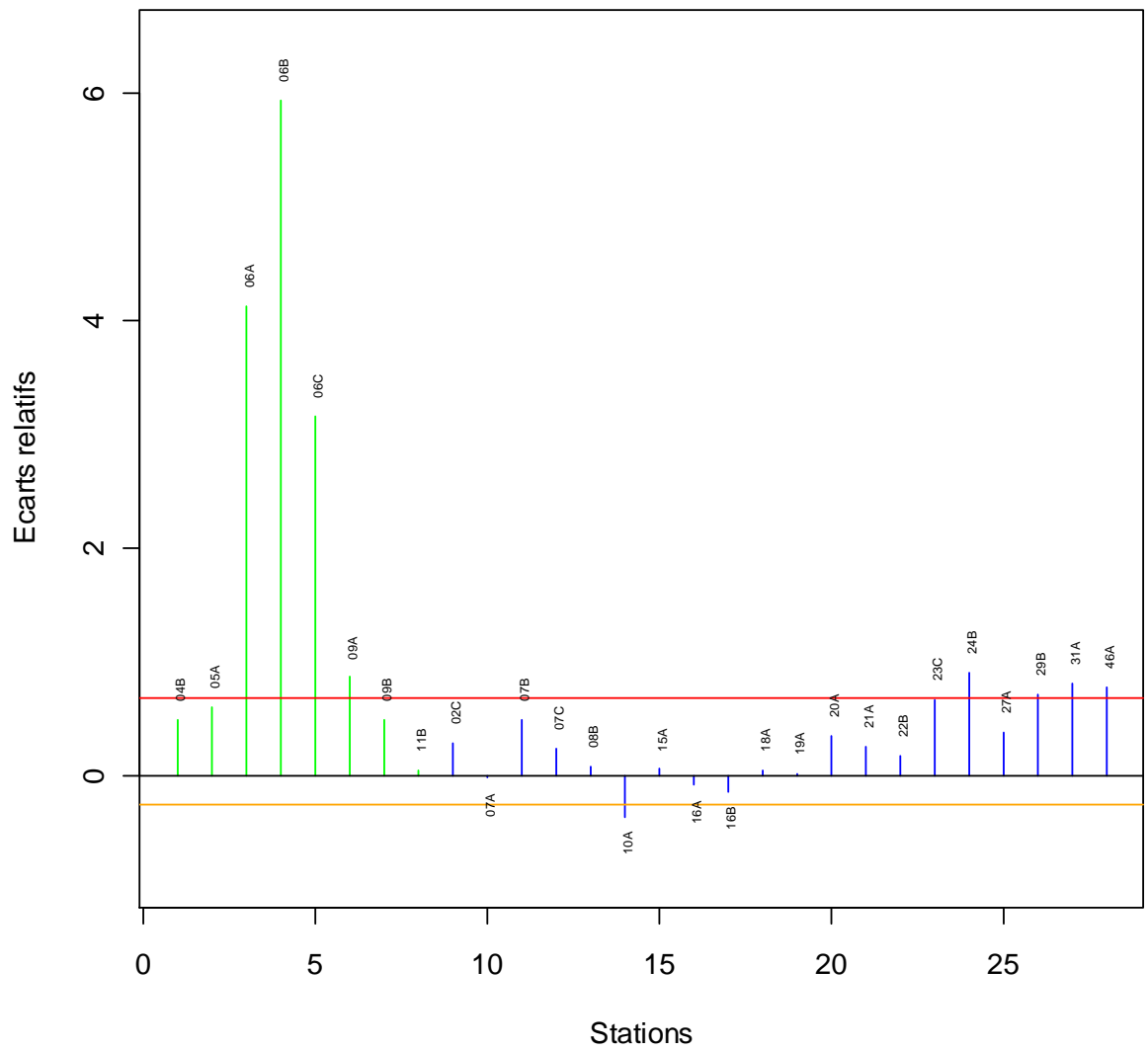
Le renforcement des réglementations de l'usage du cadmium et l'arrêt de certaines activités notoirement polluantes se sont traduits par une baisse générale des niveaux de présence observés.

Comme l'indiquent les graphiques ci-dessous, seuls l'étang de Bages quelle que soit l'année, l'étang d'Ayrolle en 1998 et la station de Fréjus Ouest en 2006 montrent un niveau de contamination supérieur aux autres stations.

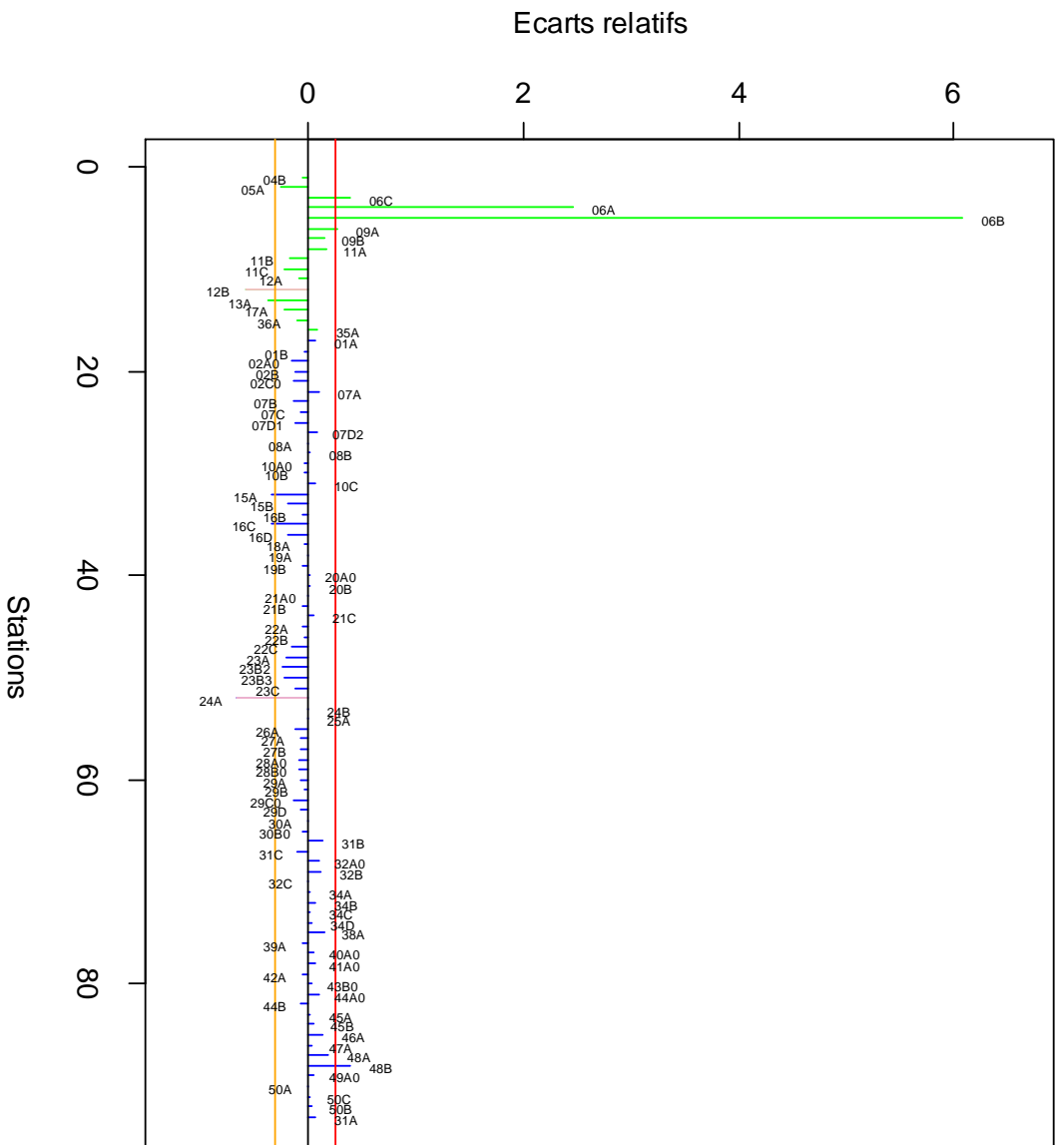
Les résultats obtenus pour Fréjus Ouest mettent en évidence une variabilité inexplicée de la concentration en cadmium pour cette station.

Tous ces résultats sont en cohérence avec les observations d'Andral et Tomasino (2007).

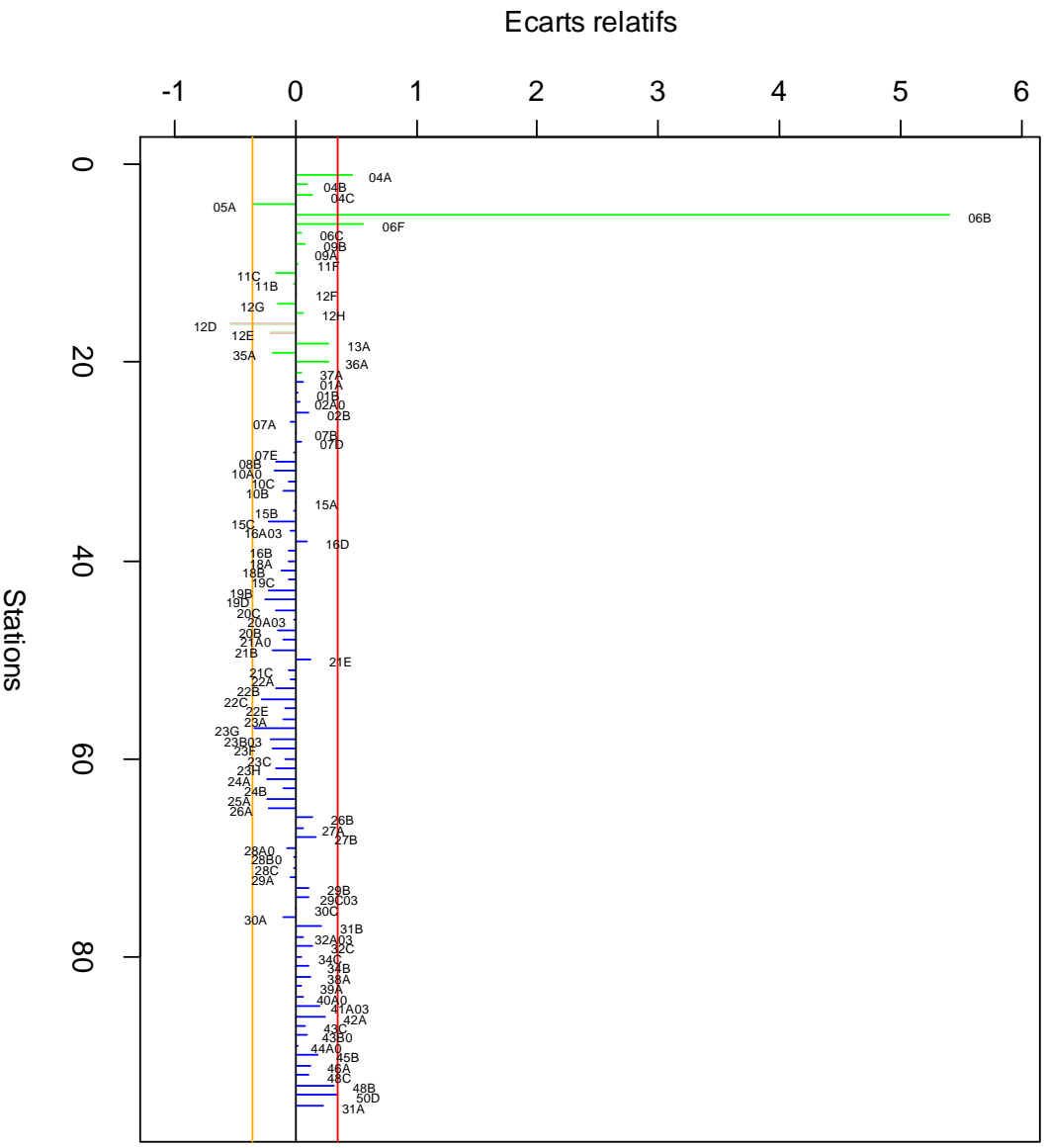
Polluant: CD , Année 1998



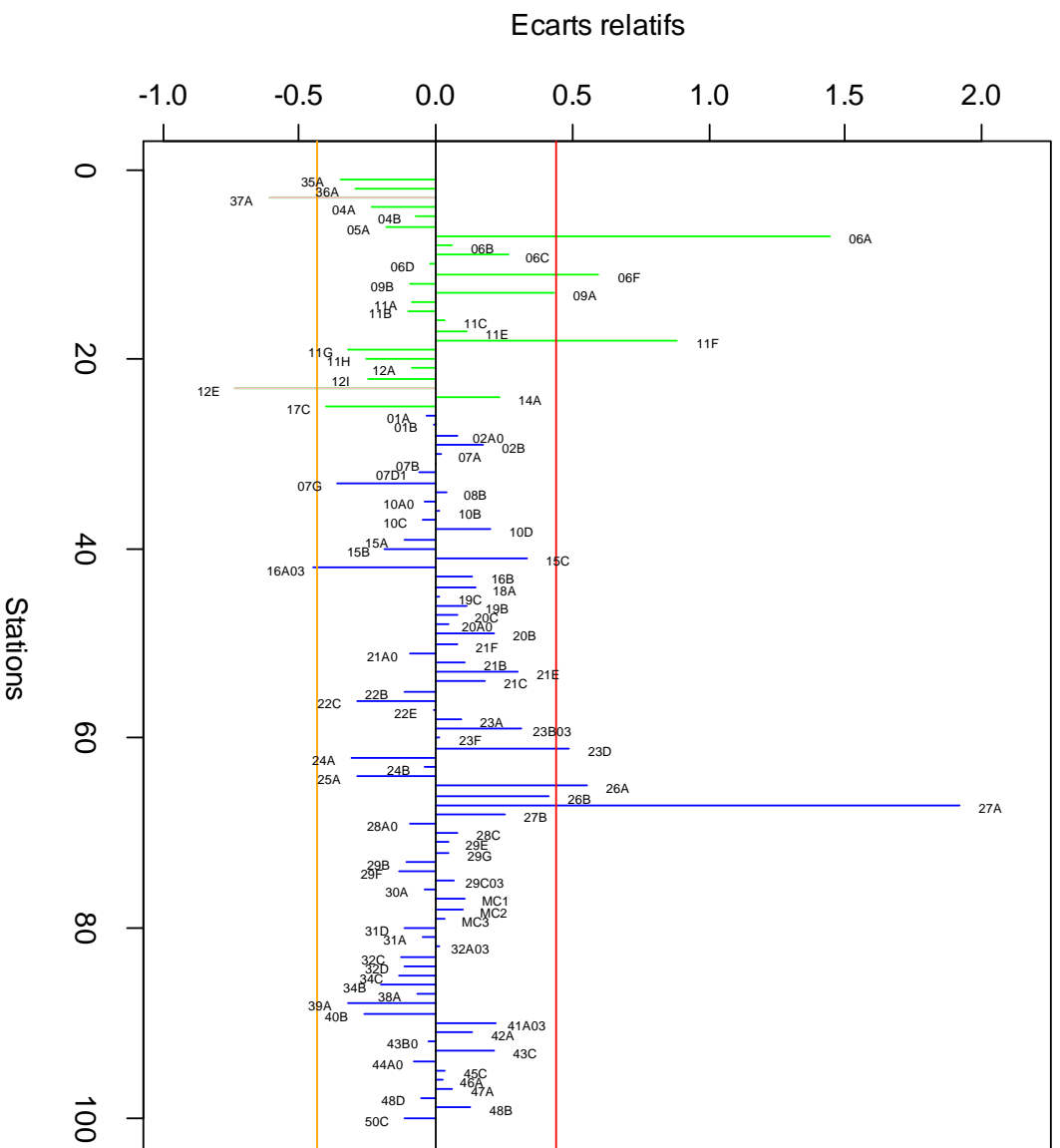
Polluant: CD , Année 2000



Polluant: CD, Année 2003



Polluant: CD, Année 2006



2.2.2. Mercure

Seul métal volatil, le mercure, naturel ou anthropique, peut être transporté en grande quantité 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.

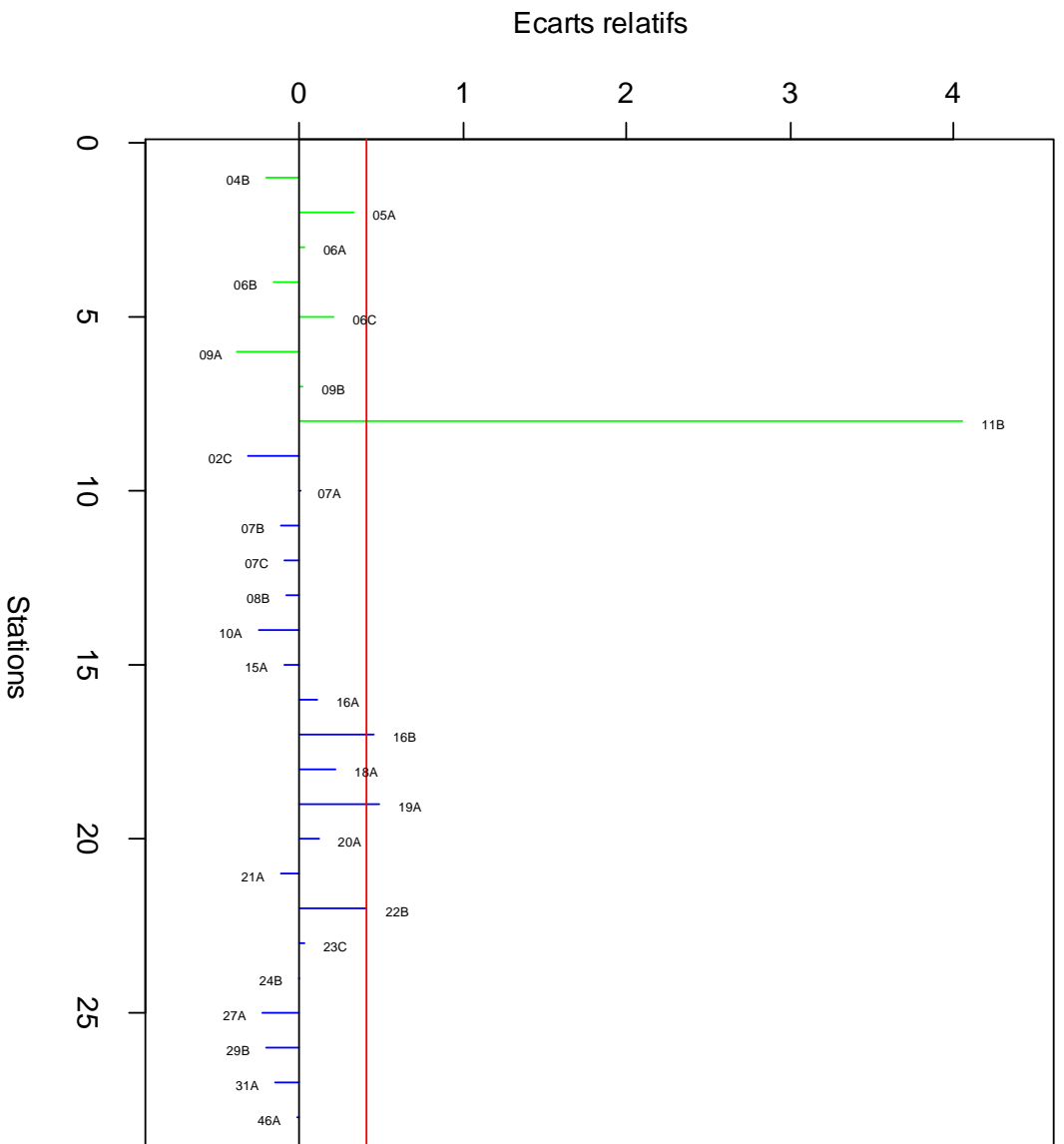
Les composés du mercure connaissent de nombreux emplois : industrie chimique, agriculture (fongicide), traitement du bois, explosif d'amorçage, peintures, piles ou batteries, plastiques et caoutchoucs. Le mercure pur est utilisé sous forme métallique, comme électrode dans la fabrication de la soude et 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).

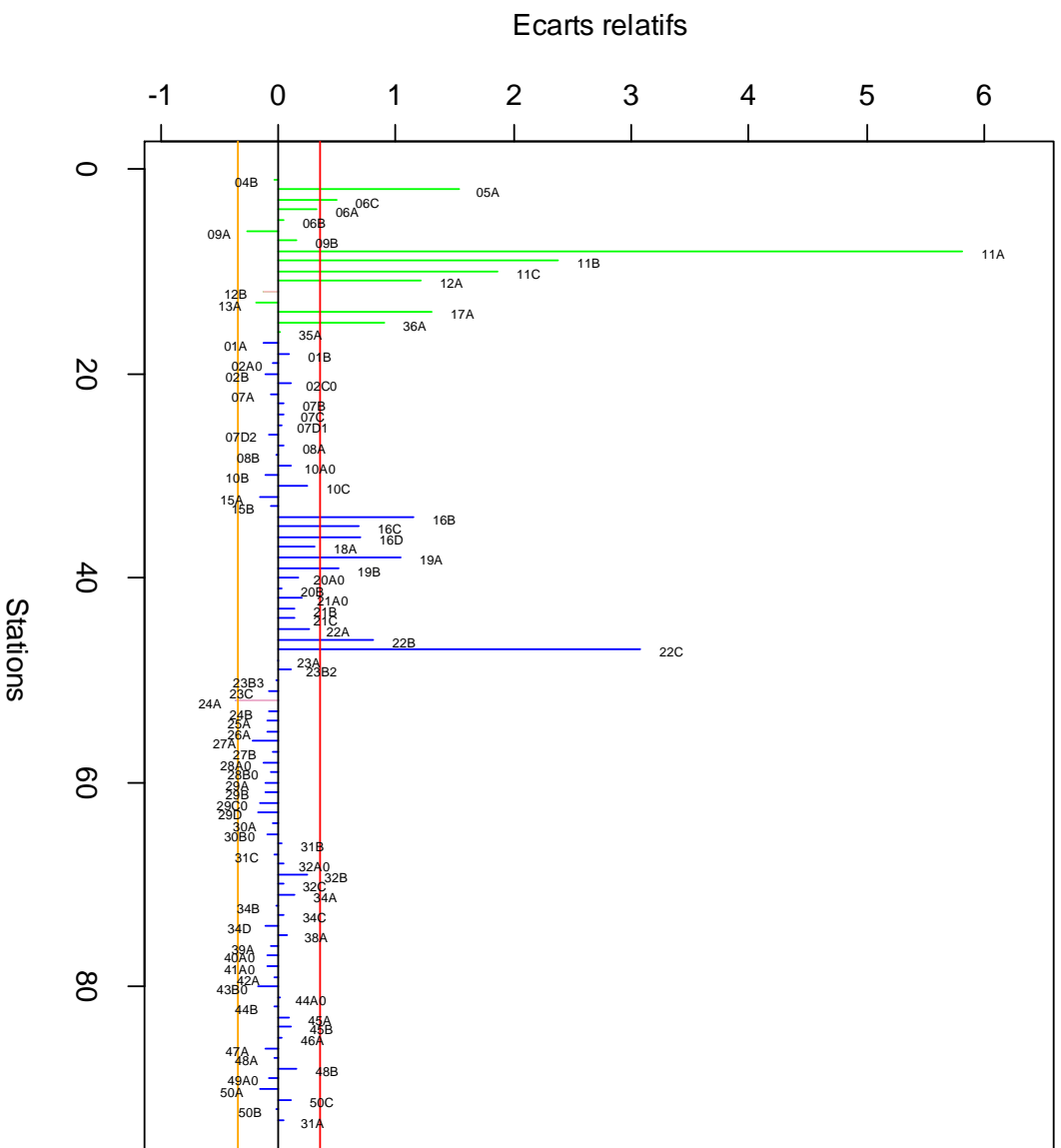
Les résultats obtenus montrent un pic de contamination des étangs du complexe palavasien en 1998 et 2000. Ce pic ne se retrouve pas en 2003 et est marqué en 2006 pour l'étang de Vic. Un écart relatif élevé est également observé pour les étangs de Palo et Urbino en 2006. L'étang de Palo en 2006 étant un point de « levier », cette interprétation doit cependant être prudente.

Par ailleurs, les stations autour de Toulon sont significativement contaminées. Les niveaux de contamination des secteurs de Fos et Marseille, importants en 2000, montrent une tendance à la baisse et se rapprochent du niveau d'iso-contamination.

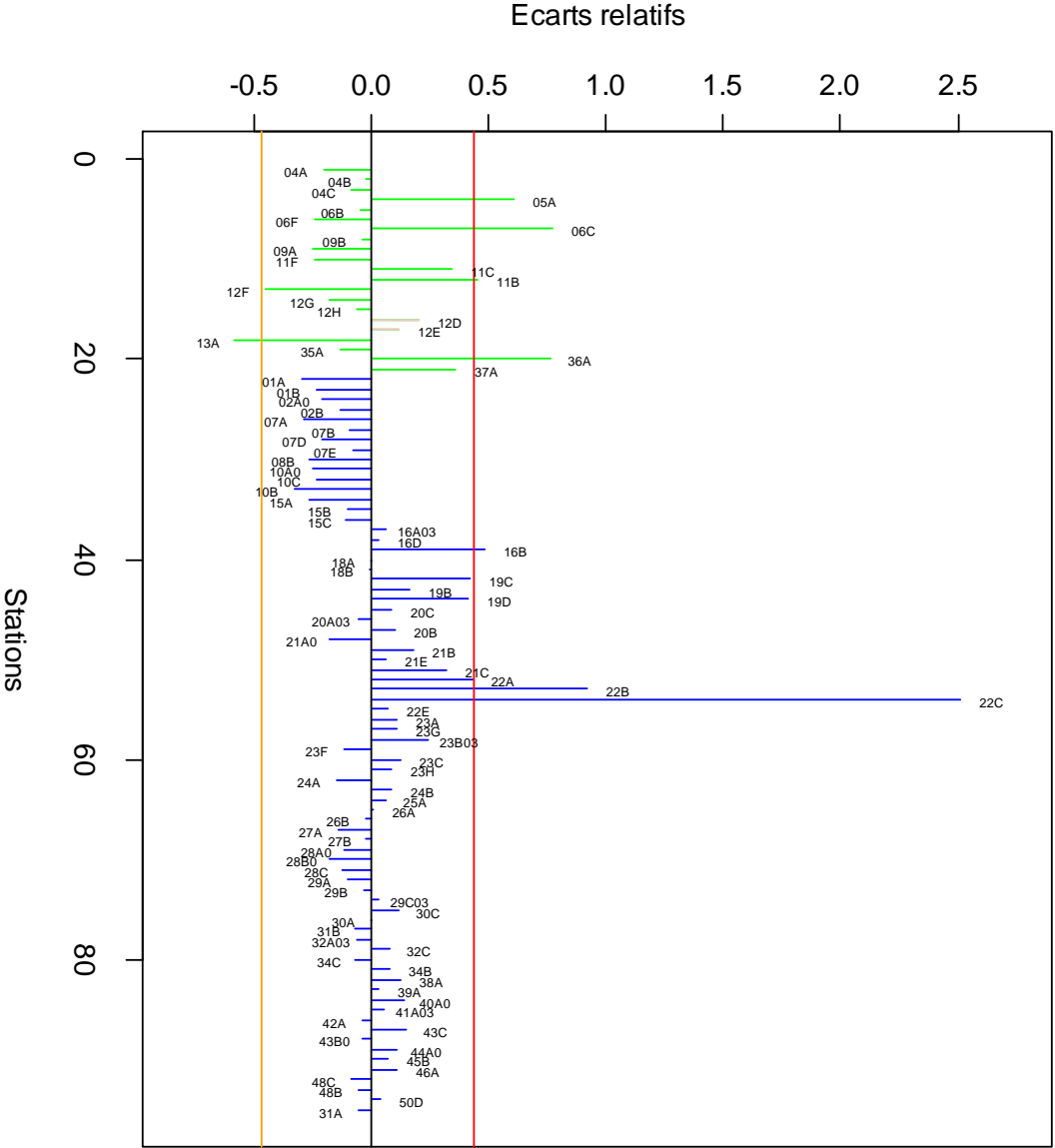
Polluant: Hg, Année 1998



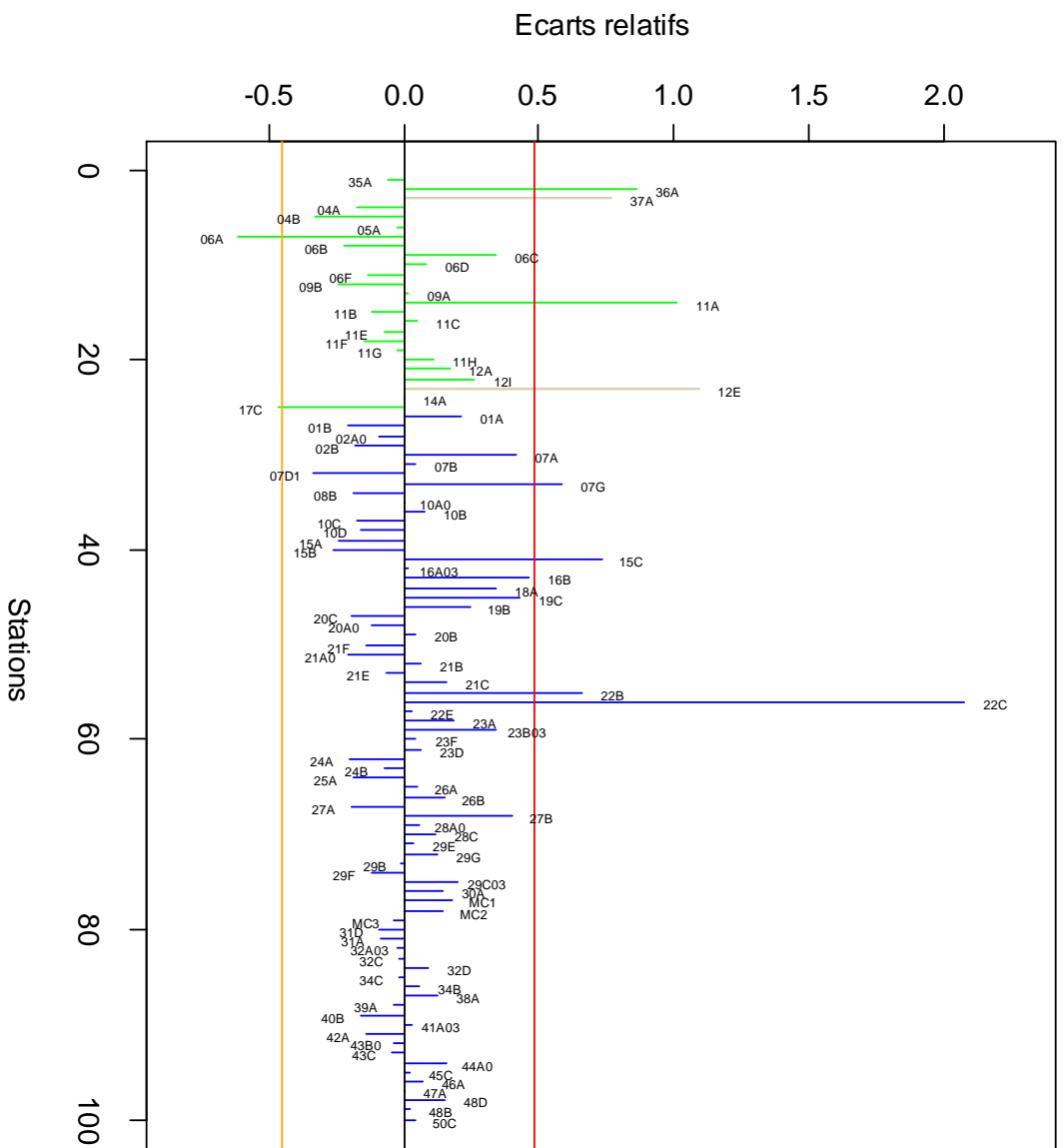
Polluant: HG, Année 2000



Polluant: HG , Année 2003



Polluant: HG , Année 2006



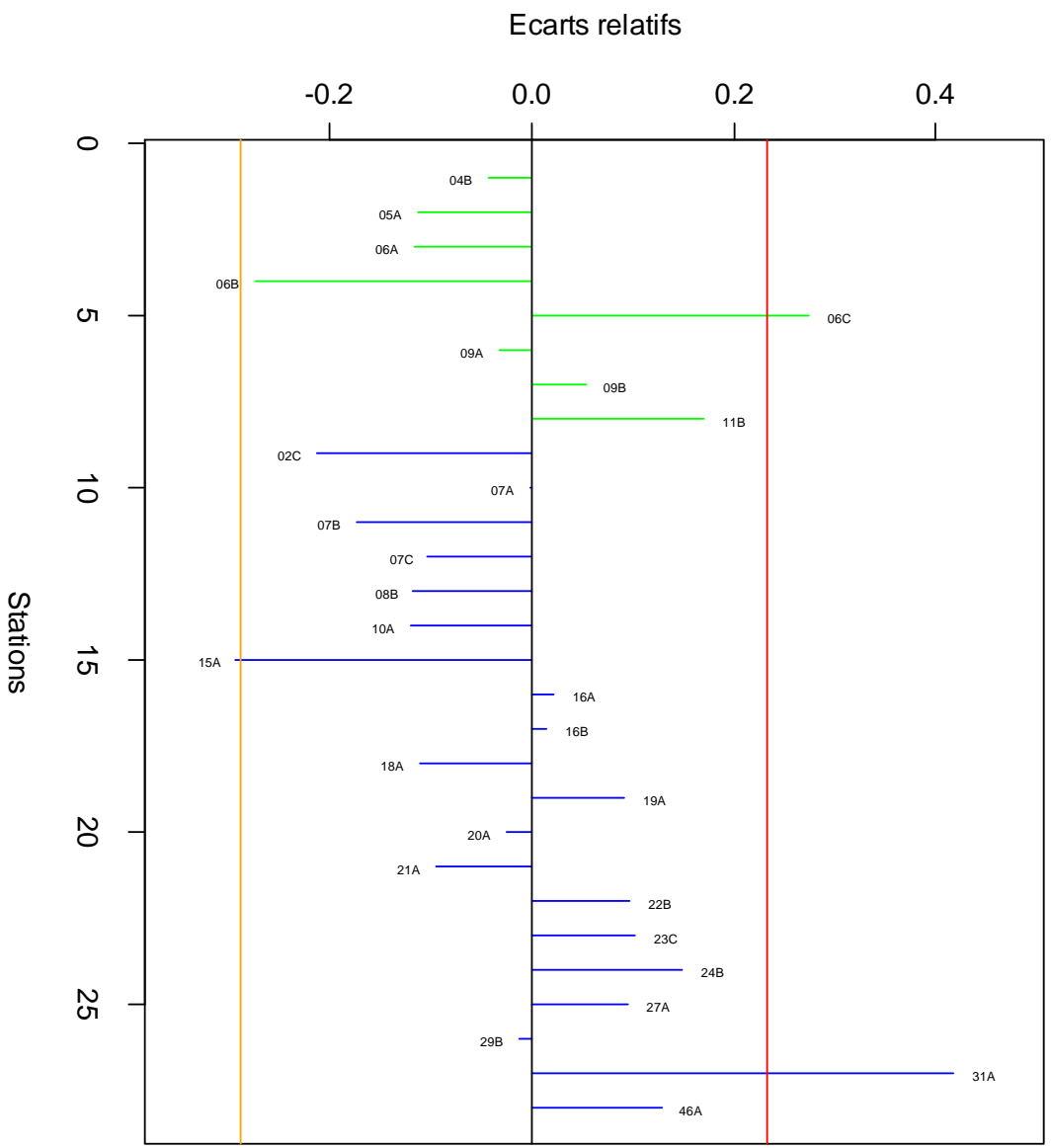
2.2.3. Zinc

Le zinc est un oligo-élément indispensable au développement de la vie. Les usages du zinc sont multiples : peintures antisalissures, produits pharmaceutiques et phytosanitaires, conduits d'évacuation des eaux pluviales (gouttières, tuyaux de descente, etc.) et piles.

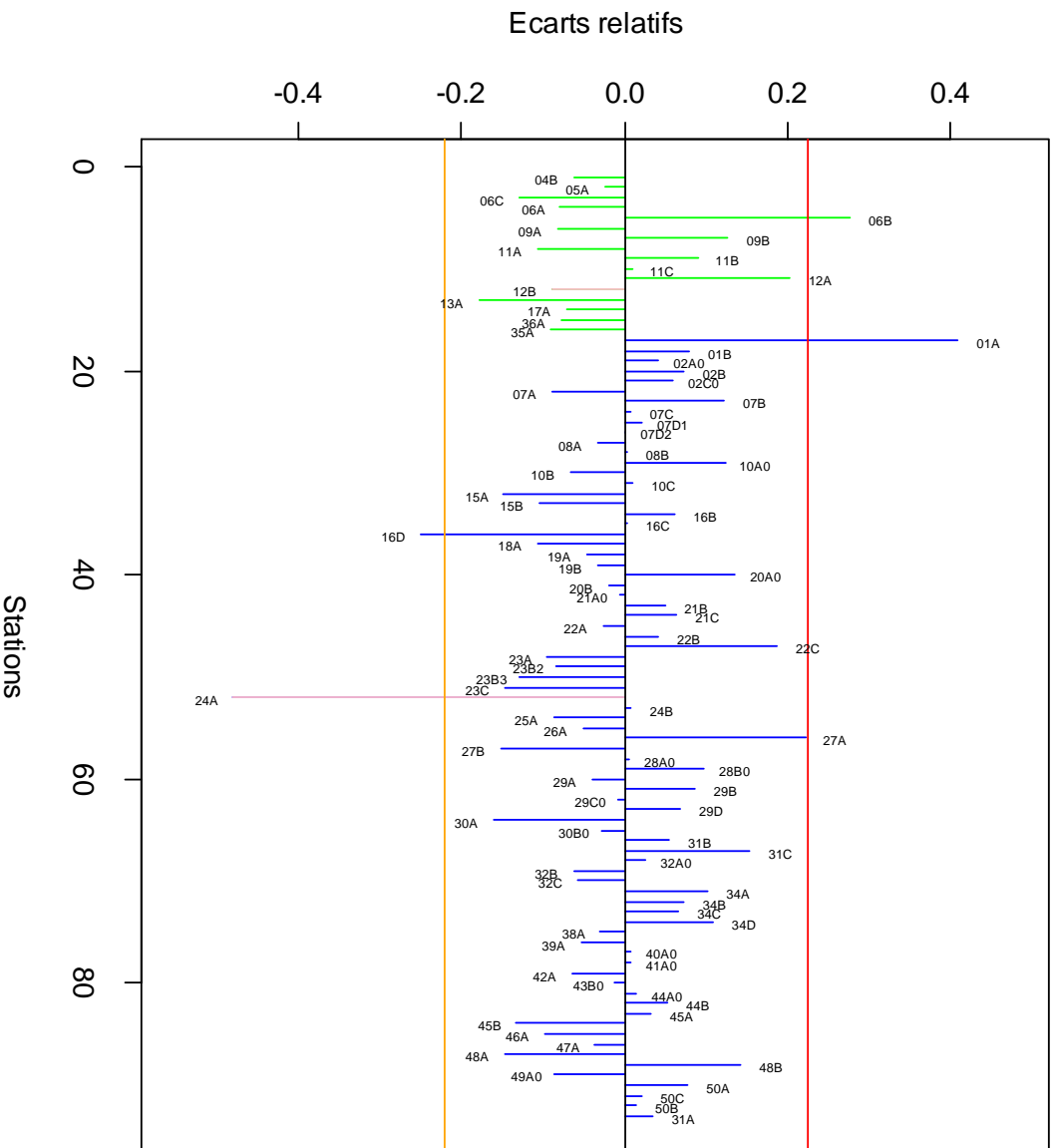
Une grande partie des apports en zinc dans l'environnement est imputable à la métallurgie, à la combustion des bois et des charbons, mais aussi aux épandages de certains engrais phosphatés où il est présent en quantités significatives comme impureté. Sa toxicité pour les organismes aquatiques n'en fait pas un contaminant prioritaire, bien qu'il agisse à de fortes concentrations sur la reproduction des huîtres et la croissance des larves.

Les résultats obtenus pour le zinc ne montrent pas de pic significatif de contamination. Seuls les étangs de Bages en 2003, La Peyrade et le site du Rhône en 2006 présentent une contamination plus importante. Ce dernier résultat n'est pas observé par Andral et Tomasino (2007).

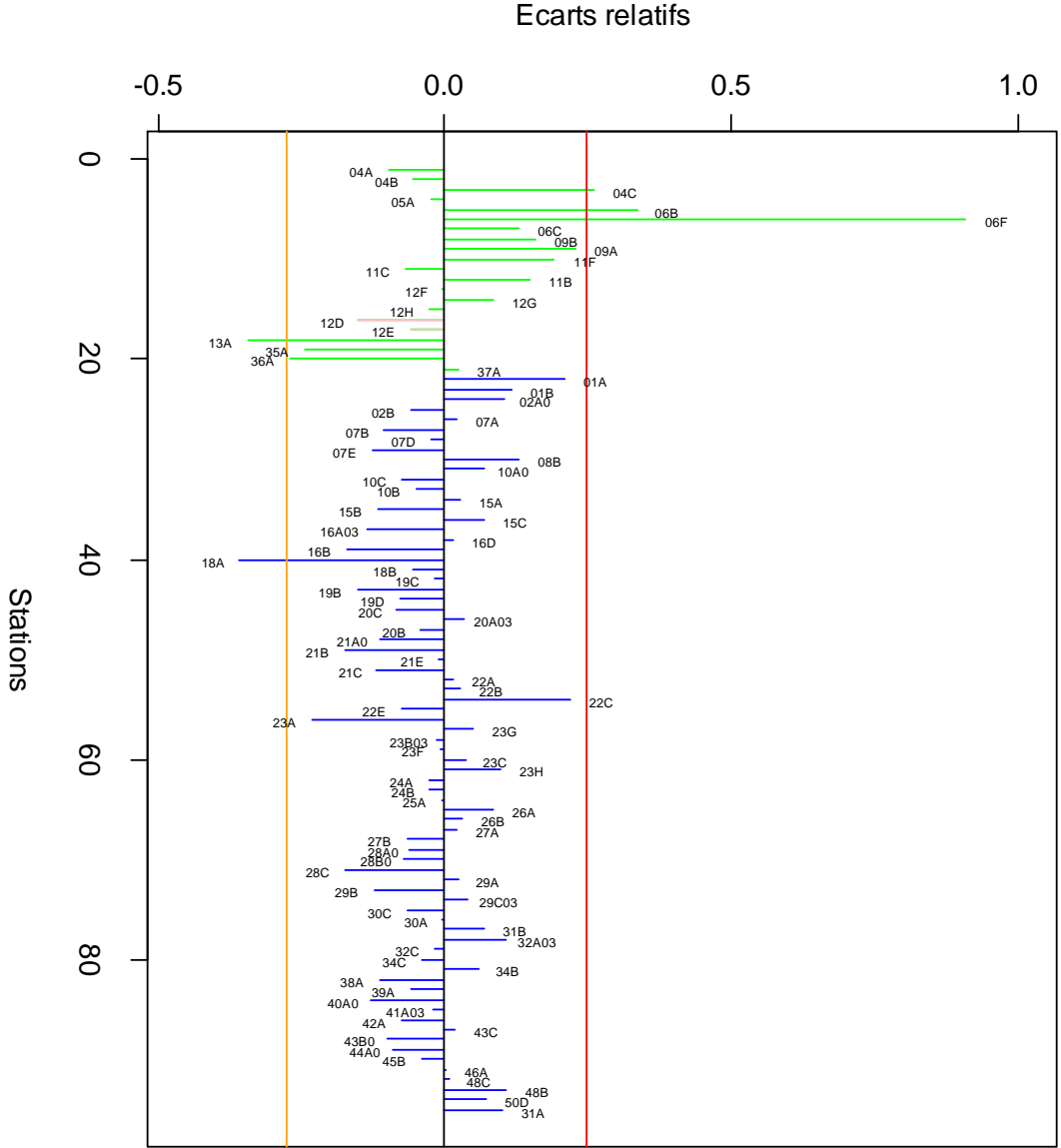
Polluant: ZN , Année 1998



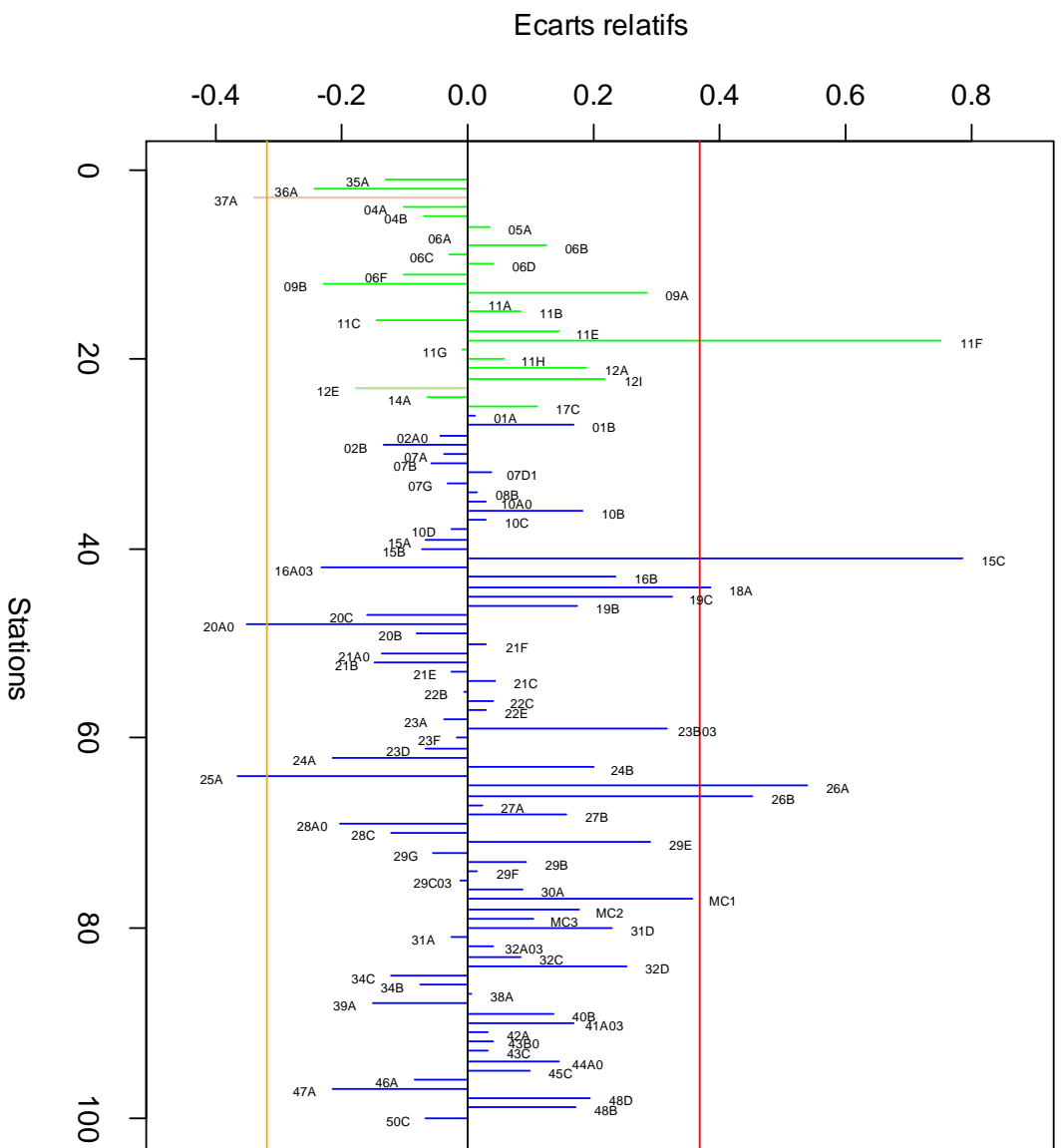
Polluant: ZN, Année 2000



Polluant: ZN , Année 2003



Polluant: ZN , Année 2006



2.2.4. 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).

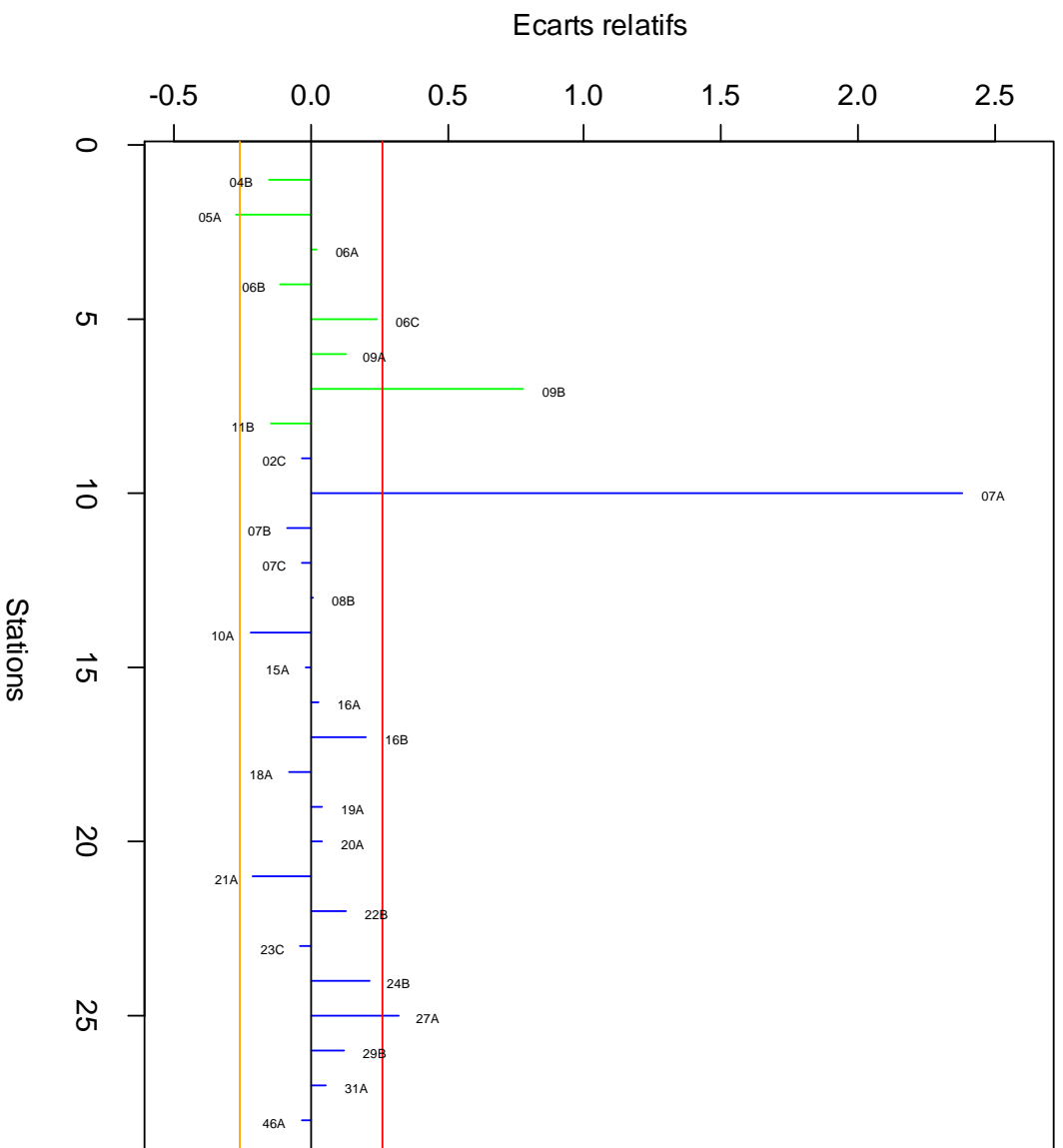
Il agit sur le développement embryonnaire des bivalves et sur la croissance du phytoplancton. Toutefois les bivalves constituent de mauvais indicateurs pour le cuivre car ils le régulent autour de 6 - 7 µg/g.

Comme pour Andral et Tomasino (2007), les résultats obtenus pour le cuivre montrent une forte homogénéité autour du niveau d'iso-contamination. Seules quelques stations se démarquent.

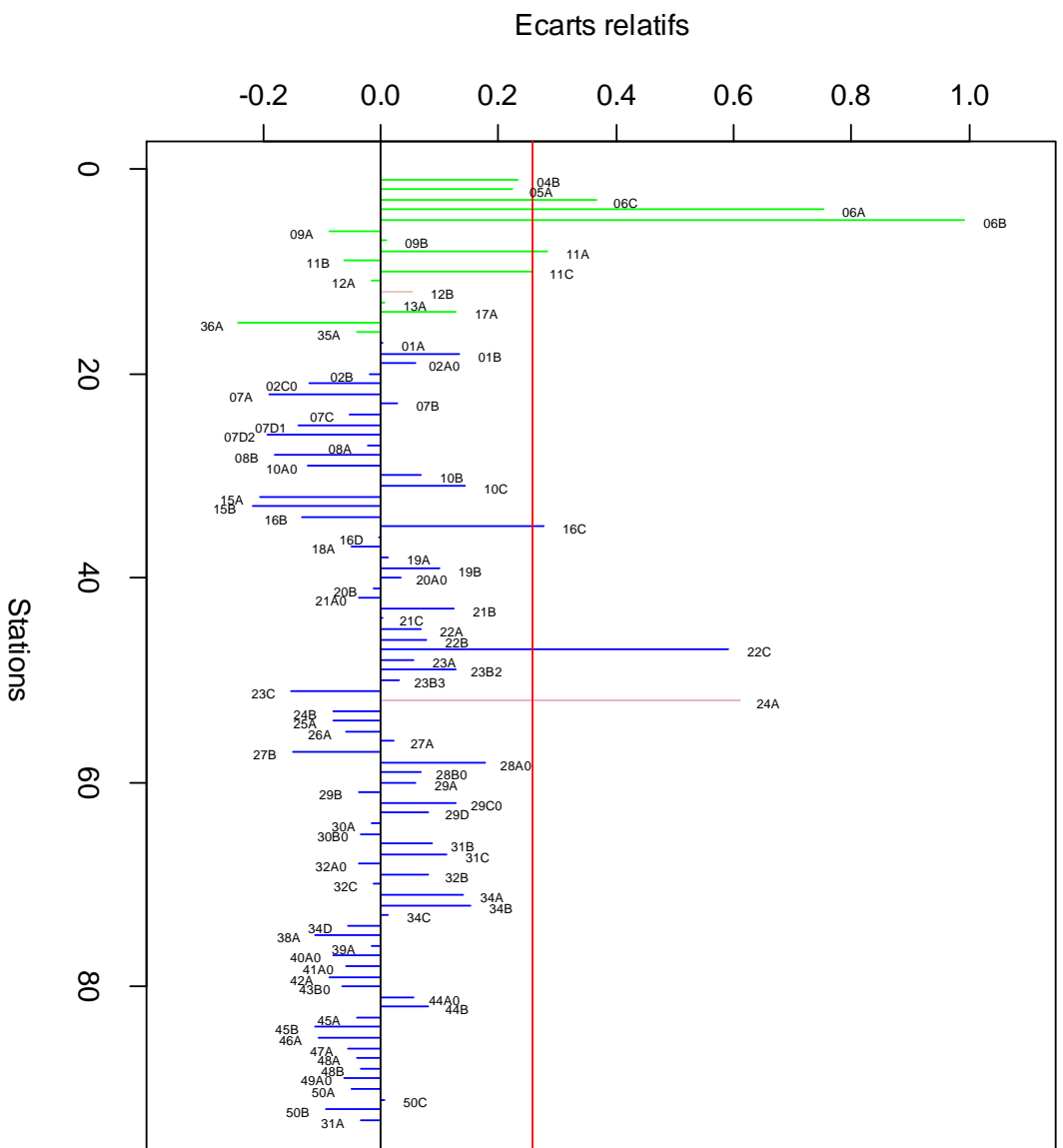
Pour les stations en mer ouverte, nous retrouvons un pic pour Port La Nouvelle en 1998, Toulon petite rade et le Lavandou en 2000 (attention, il s'agit d'un point de « levier ») et Fréjus Ouest en 2006.

Pour les stations lagunaires, nous retrouvons une contamination pour l'étang de Bages en 2000 et 2003, l'étang de l'Or en 2003 (point de « levier ») et l'étang de La Palme en 2006.

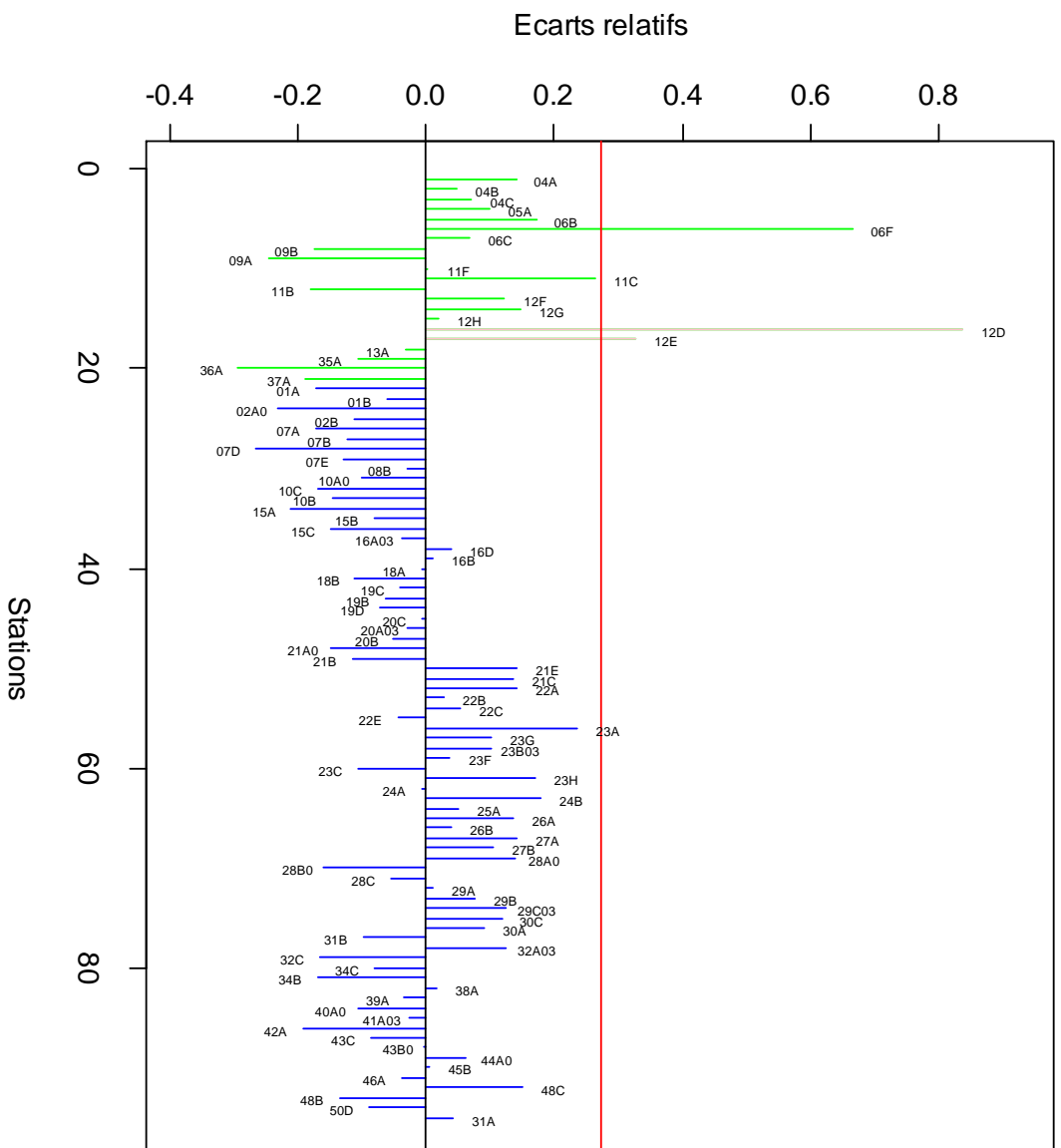
Polluant: CU , Année 1998



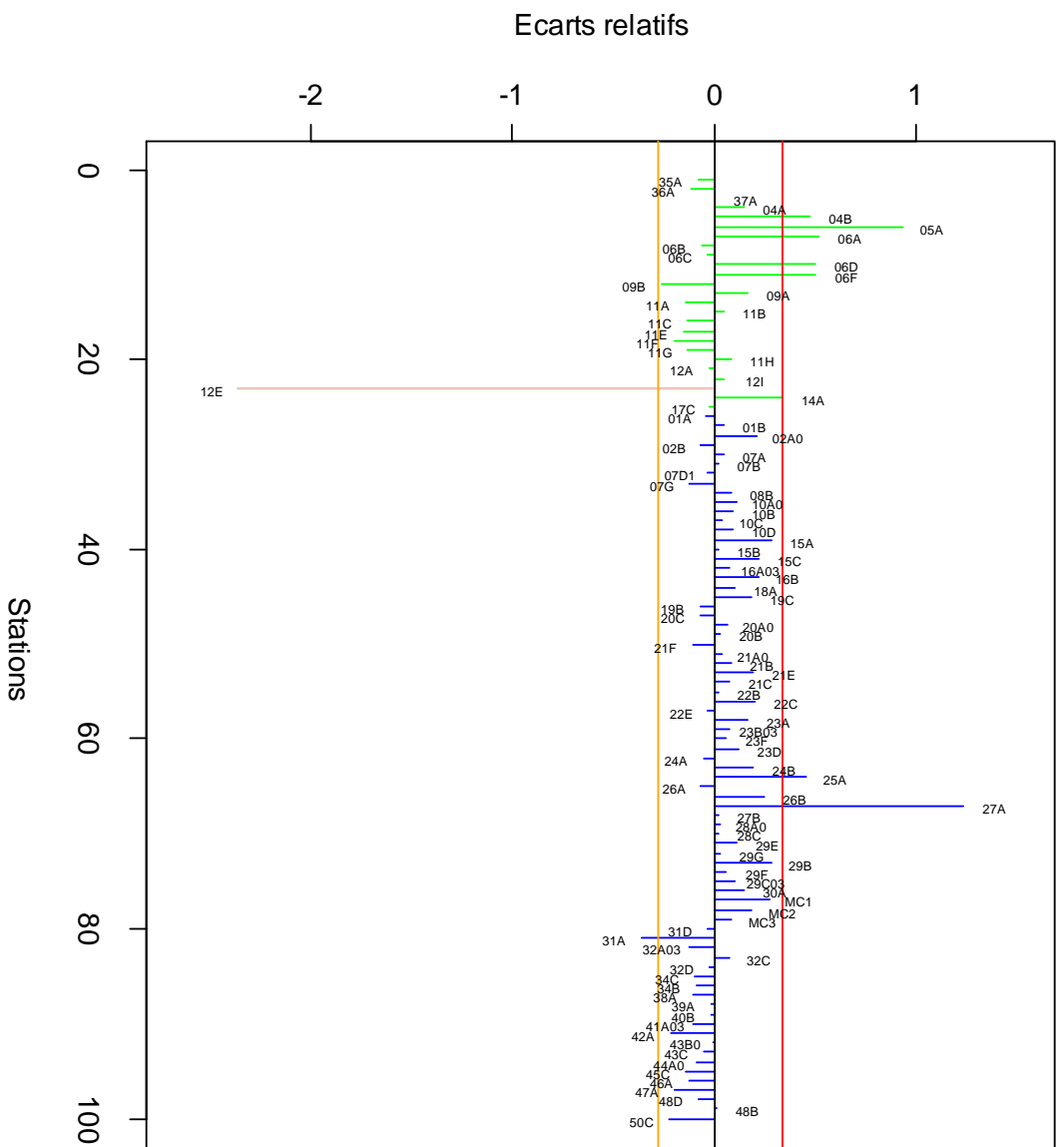
Polluant: CU , Année 2000



Polluant: CU , Année 2003



Polluant: CU , Année 2006



2.2.5. Plomb

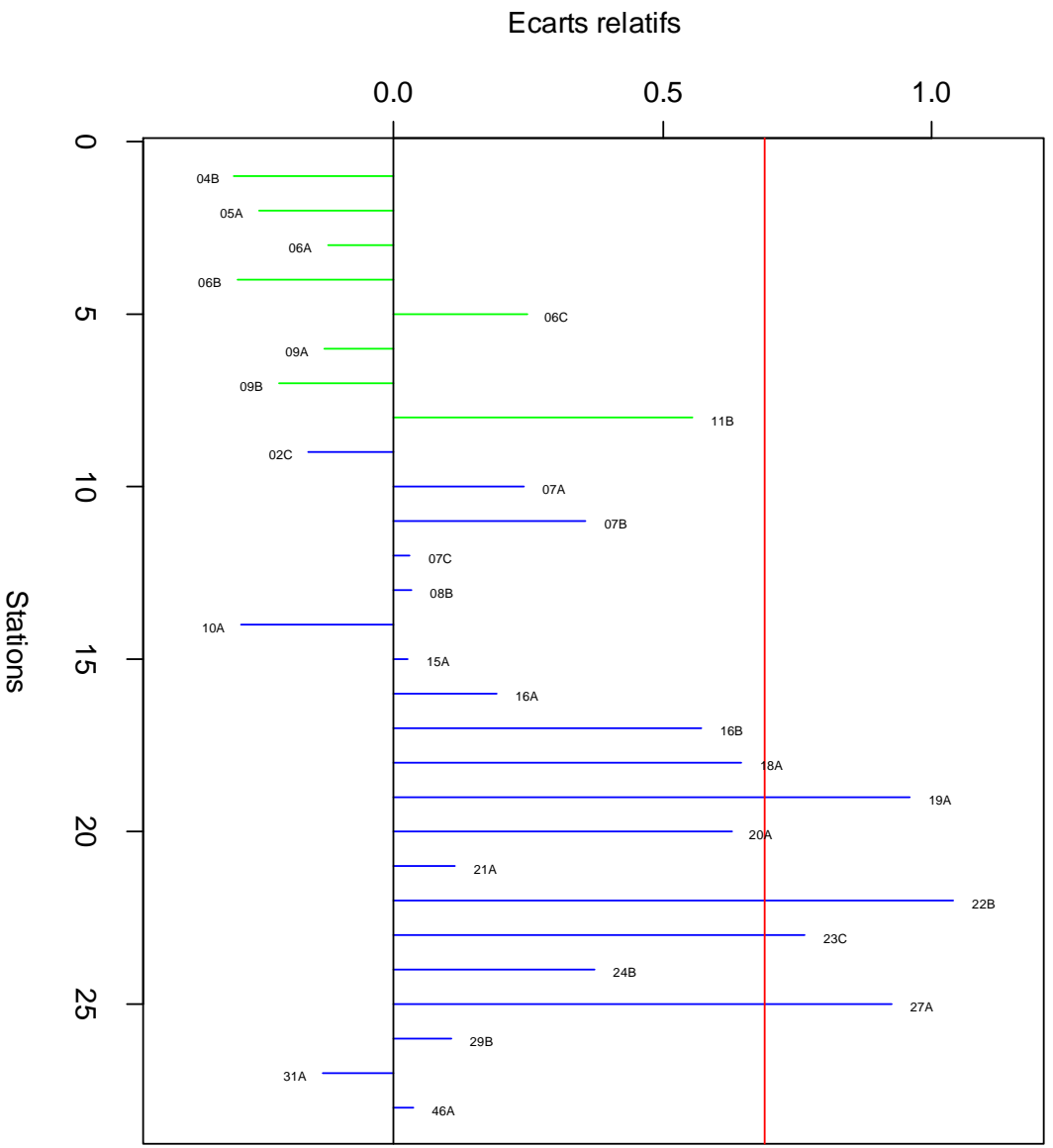
Rarement disponible à l'état natif le plomb est présent dans de nombreux minerais, notamment la galène (PbS). Utilisé pour la fabrication d'accumulateurs et comme antidétonant dans les carburants, il arrive majoritairement en milieu marin par les apports atmosphériques.

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.

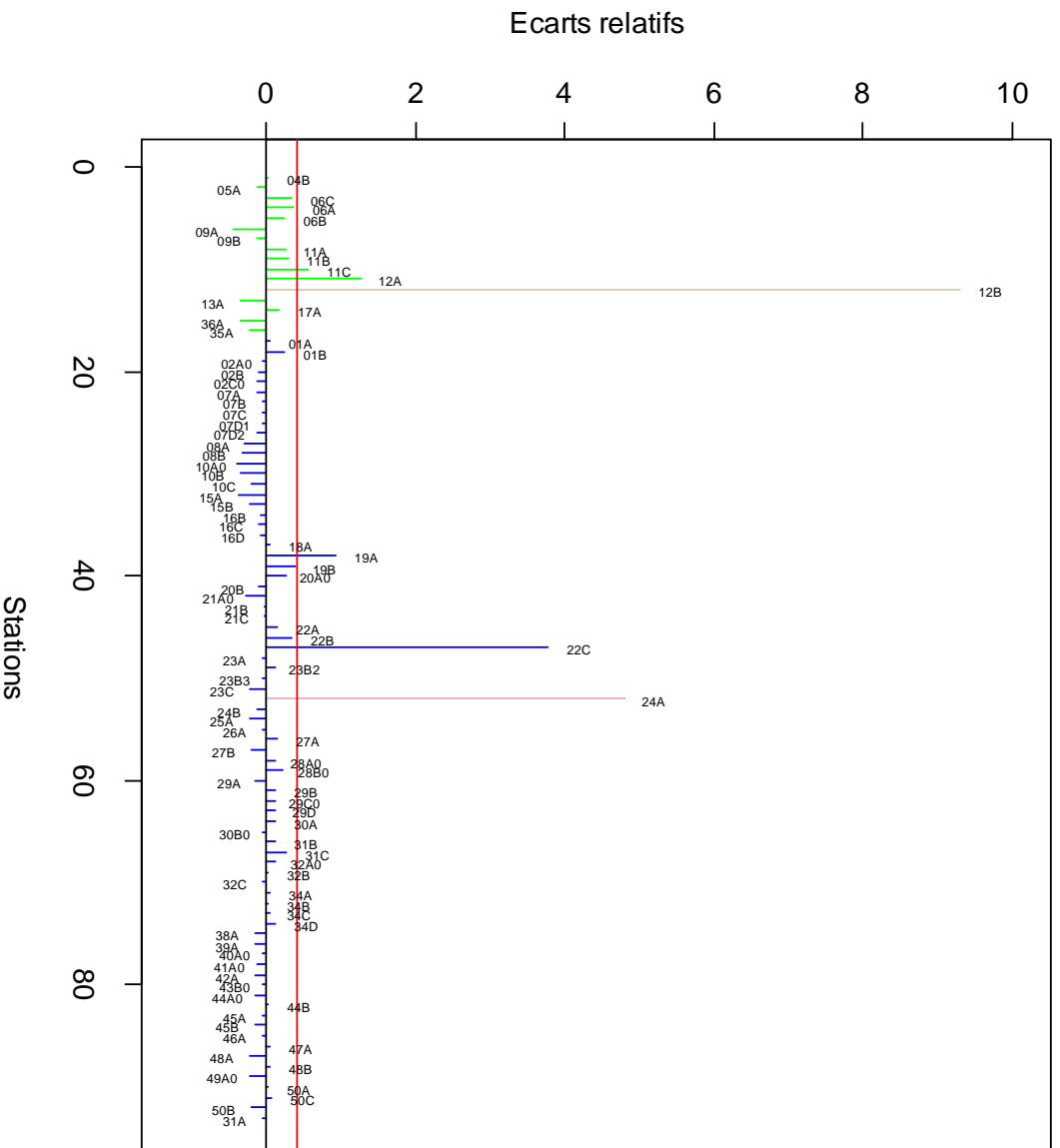
Comme pour le cuivre, les résultats pour le plomb sont relativement homogènes autour du niveau d'iso-contamination. Cette constatation avait déjà été faite par Andral et Tomasino (2007).

Des pics très importants de contamination sont observés pour l'étang de l'Or en 2000 (point de « levier ») et 2003, l'étang de La Peyrade en 2003 et 2006. Dans une moindre mesure la petite rade de Toulon en 1998, 2000, 2003 et 2006 ainsi que le Lavandou en 2000 (point de « levier ») présentent des contaminations significativement supérieures à la moyenne.

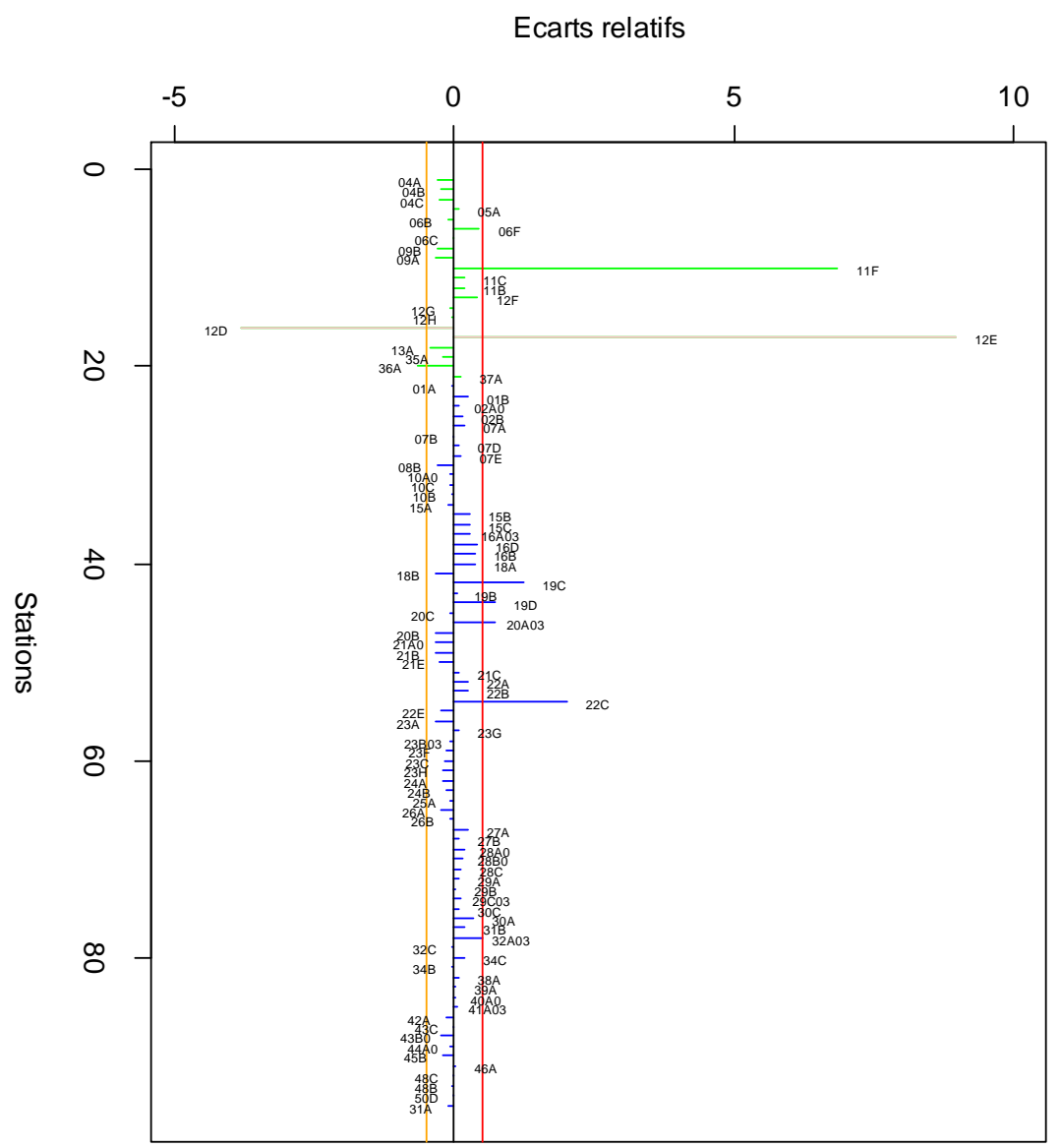
Polluant: PB , Année 1998



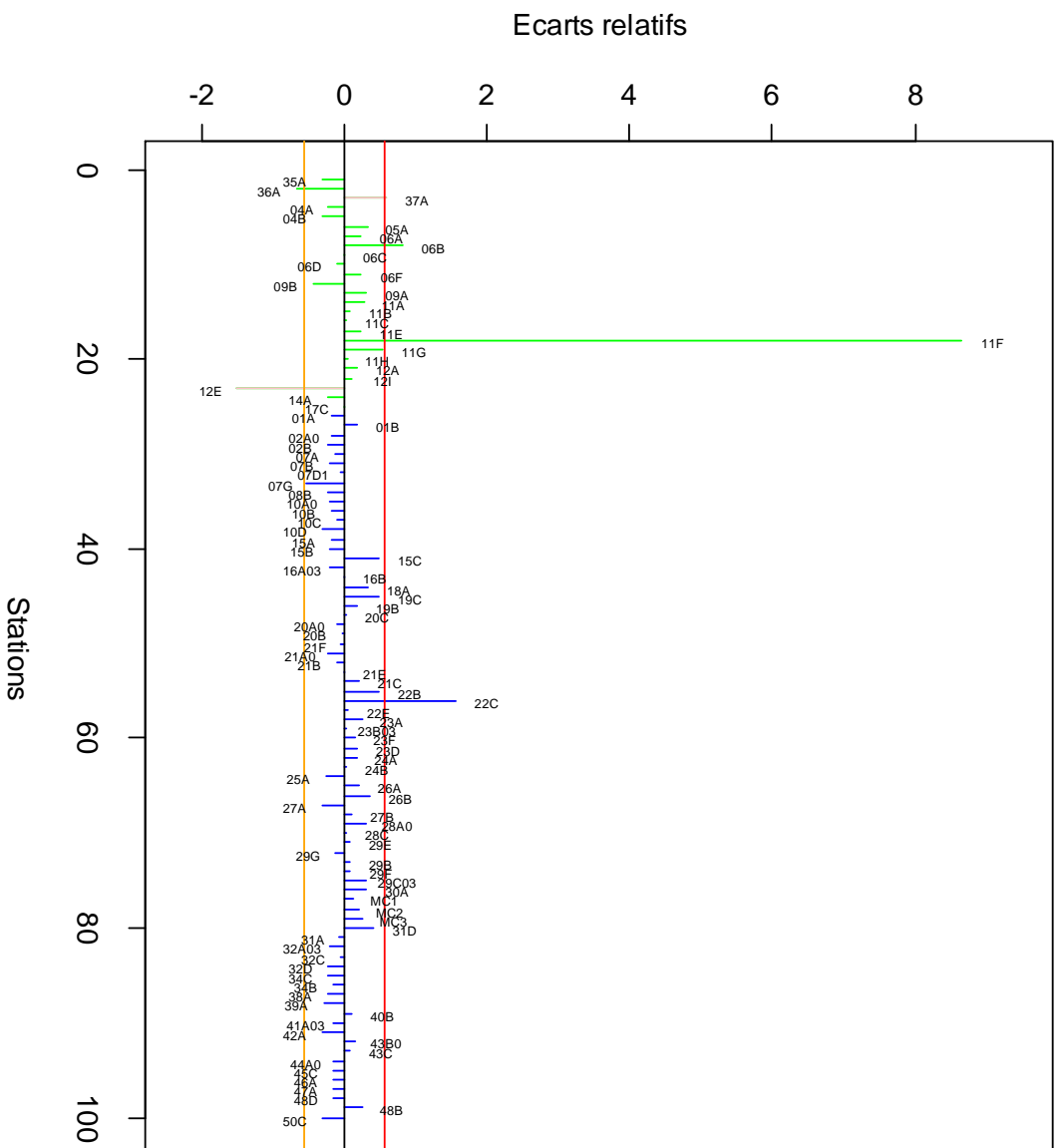
Polluant: PB, Année 2000



Polluant: PB , Année 2003



Polluant: PB , Année 2006



2.2.6. Nickel

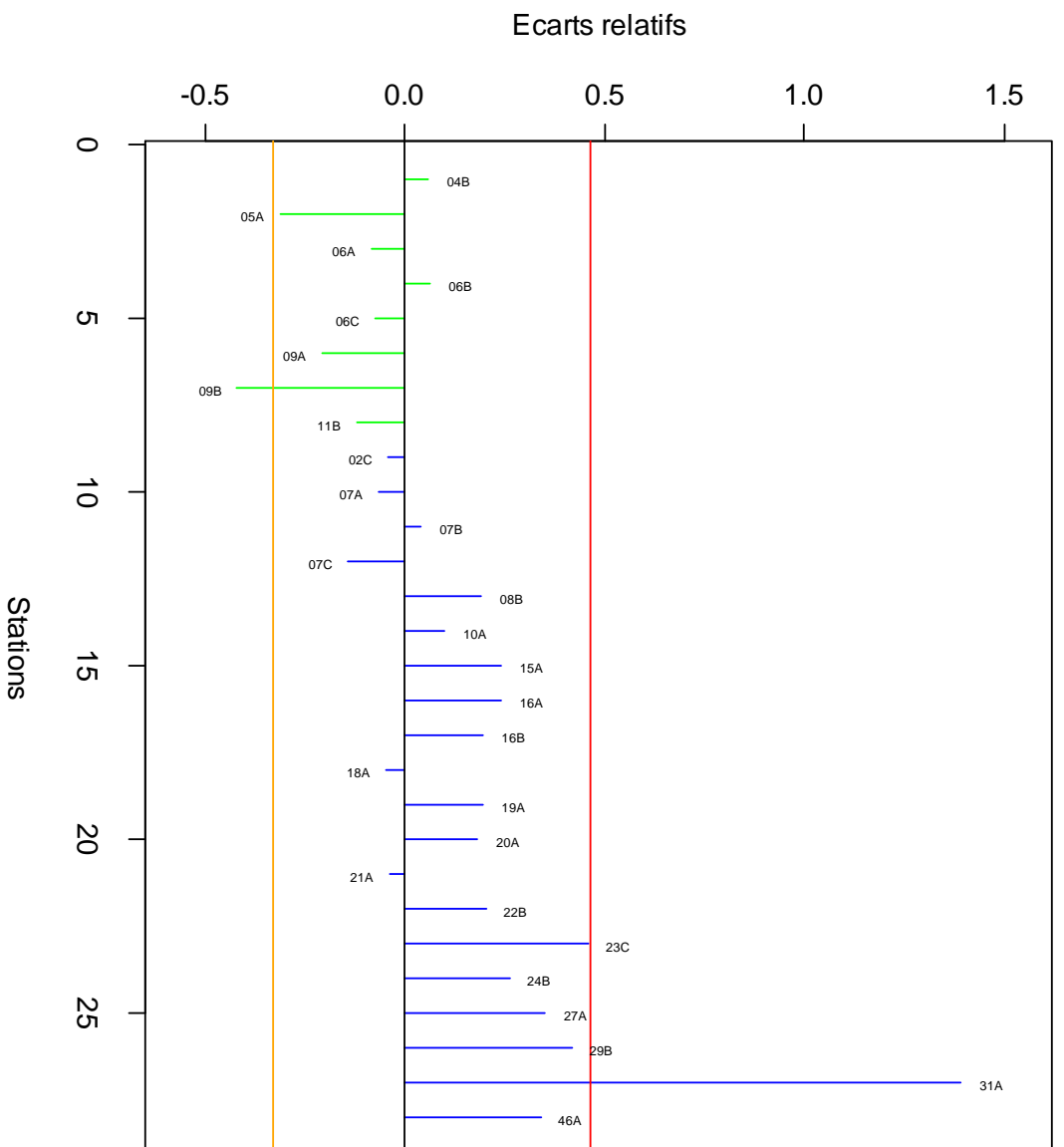
L'introduction de nickel d'origine anthropique vers l'atmosphère provient principalement de l'utilisation des combustibles fossiles et de la production de métaux non ferreux. L'activité volcanique et l'érosion éolienne constituent également des flux naturels vers l'atmosphère.

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.

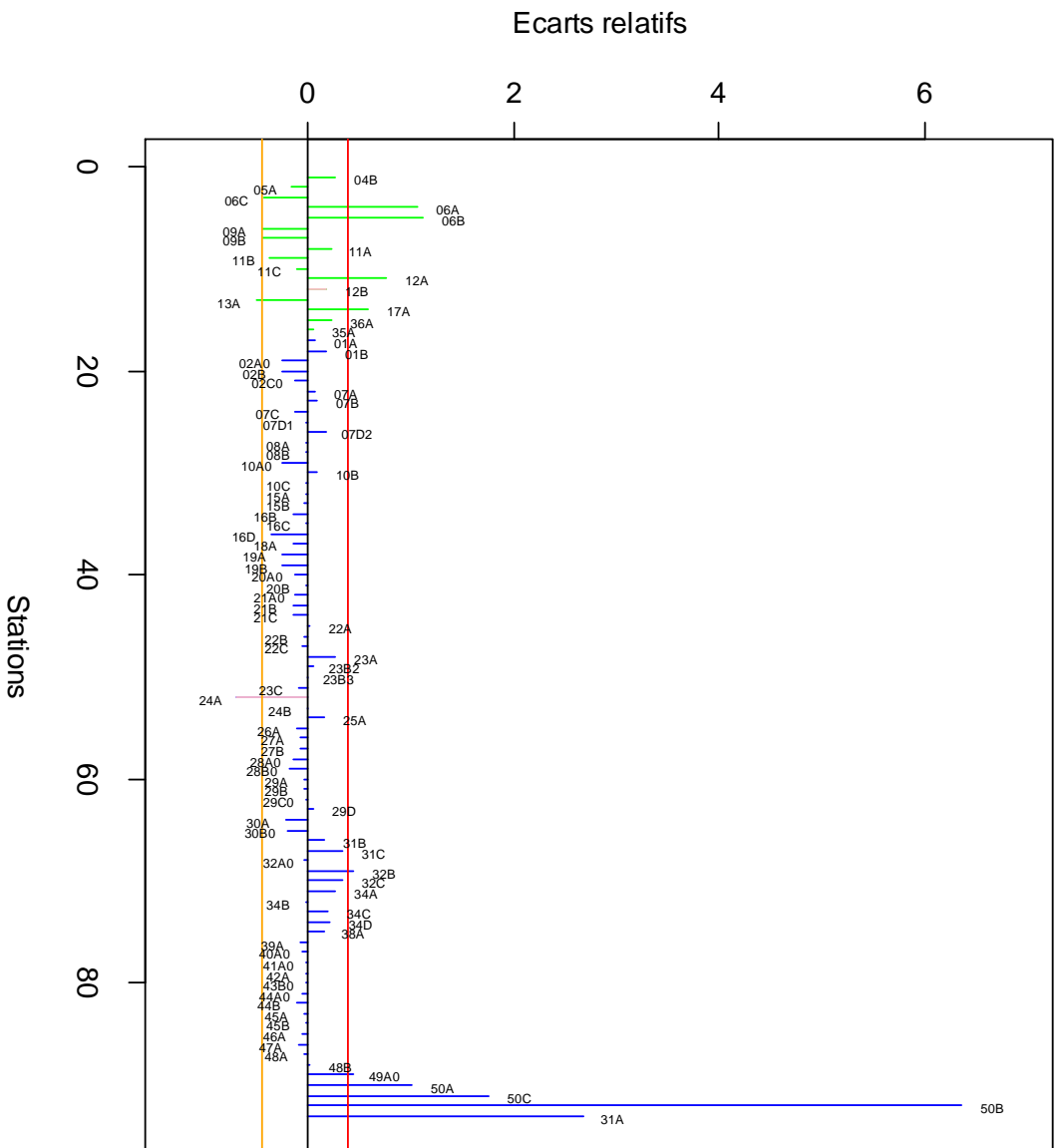
Faiblement bio-accumulable, des effets sur le développement embryonnaire d'invertébrés marins ont cependant été observés.

Les résultats obtenus pour le nickel sont variables dans le temps et peu homogènes à l'échelle de la façade. Ainsi, certains pics de contamination observés en Corse en 1998, 2000 et 2003 ne se retrouvent pas en 2006. Andral et Tomasino (2007) proposent comme explication à ce phénomène l'absence de conditions climatiques extrêmes durant la période de stabulation des moules pour les années concernées. En revanche, des stations peu contaminées durant les 3 premières campagnes comme Fréjus Ouest, présentent des pics en 2006.

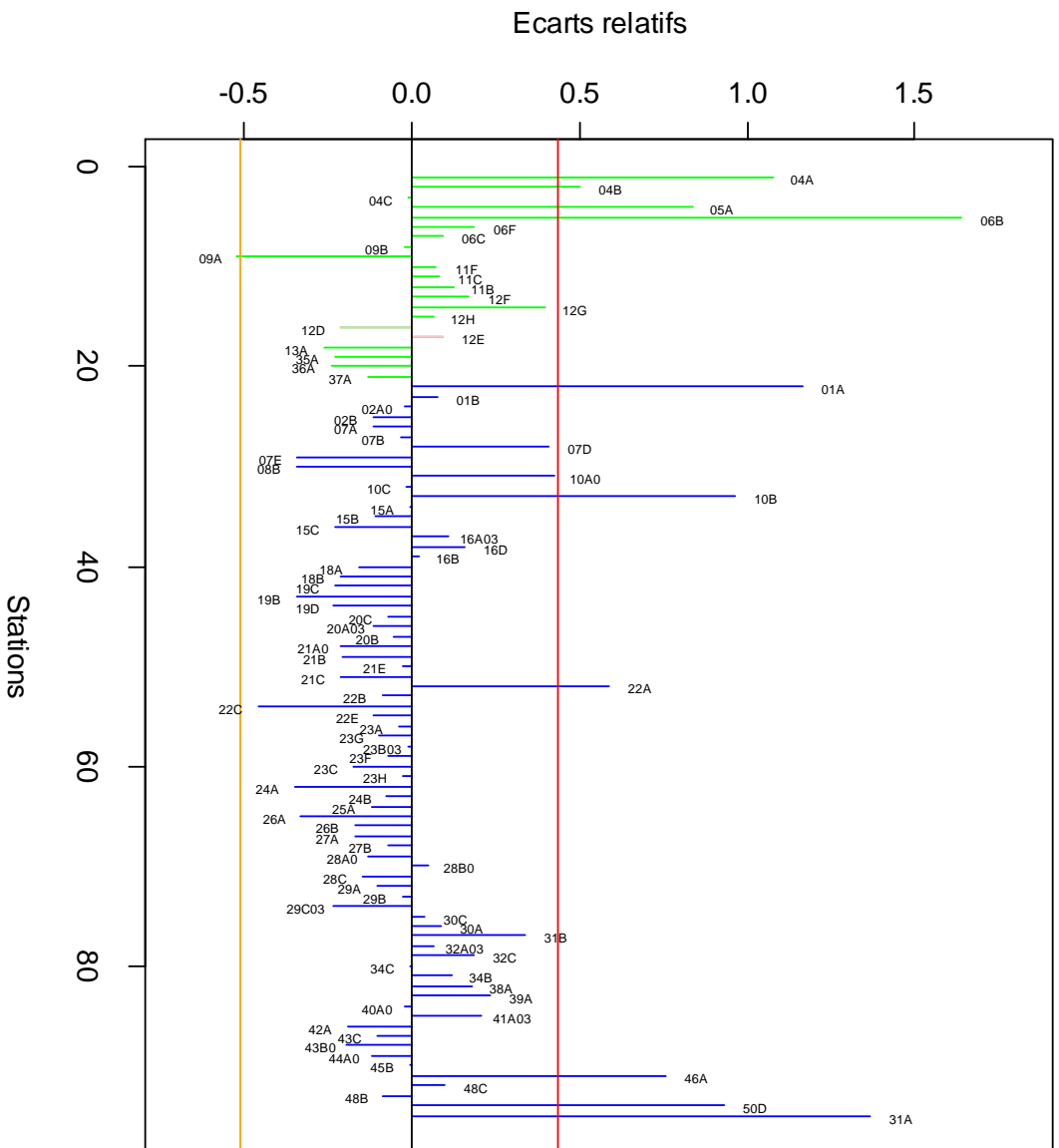
Polluant: NI, Année 1998



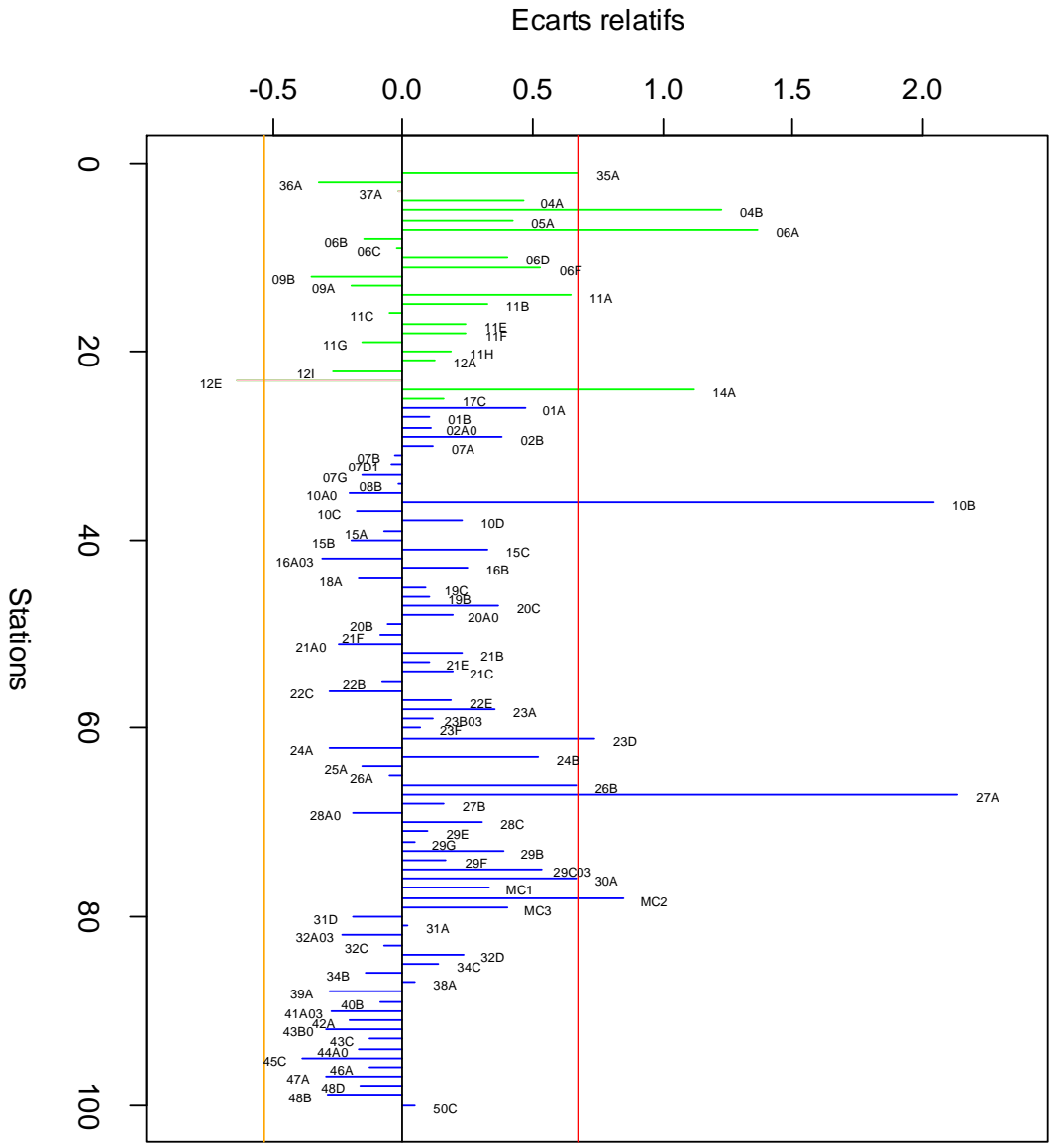
Polluant: NI, Année 2000



Polluant: NI, Année 2003



Polluant: NI, Année 2006



2.2.7. 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. Sa stabilité est cependant limitée en milieu naturel.

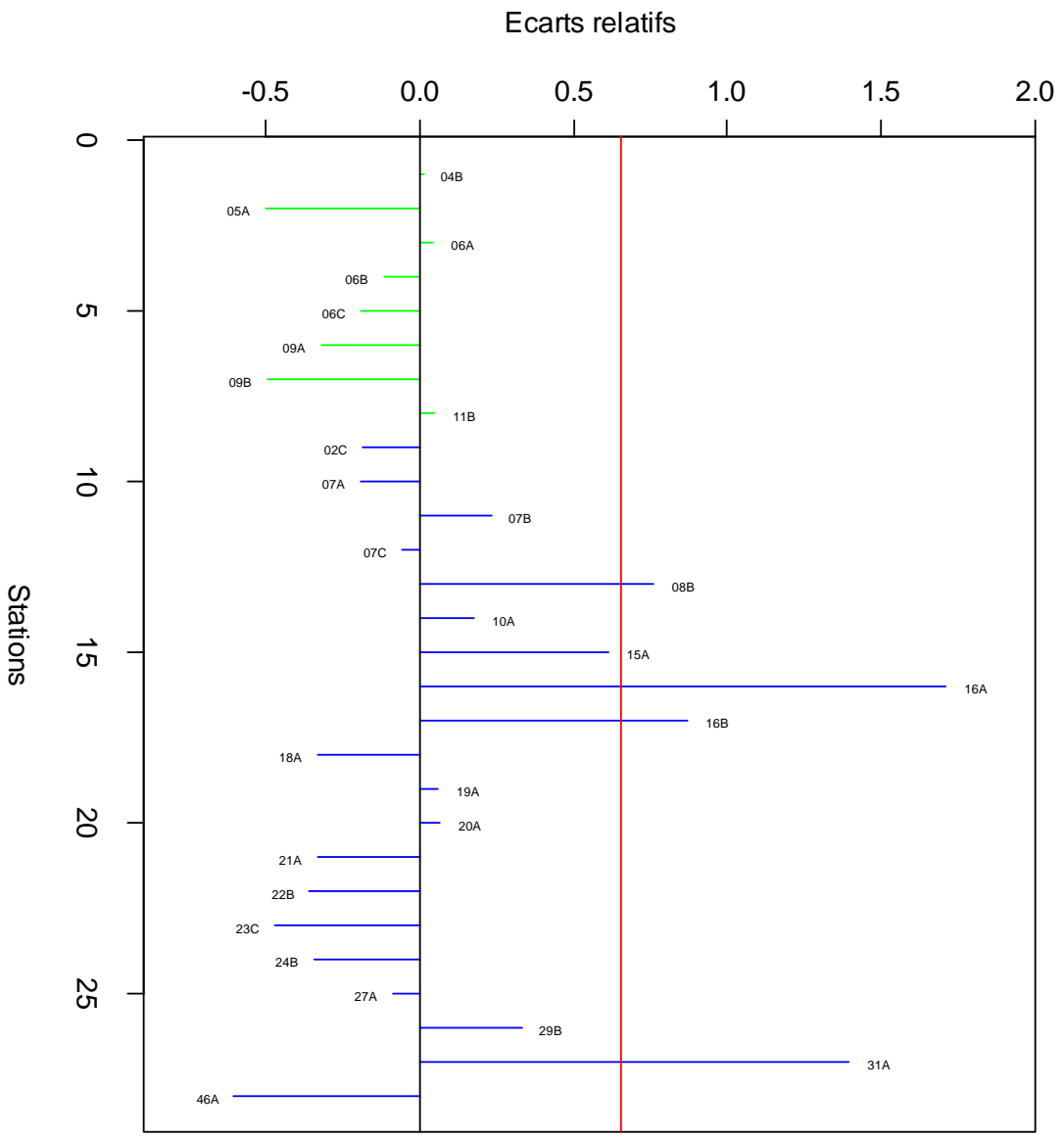
Comme pour le nickel, les résultats obtenus mettent en évidence une hétérogénéité spatiale et temporelle.

Le pic de contamination observé à la station de Pino pour les 3 premières campagnes ne se retrouve pas en 2006 ; probablement à cause des conditions climatiques clémentes cette année qui n'ont pas favorisé la remise en suspension des contaminants (Andral et Tomasino, 2007).

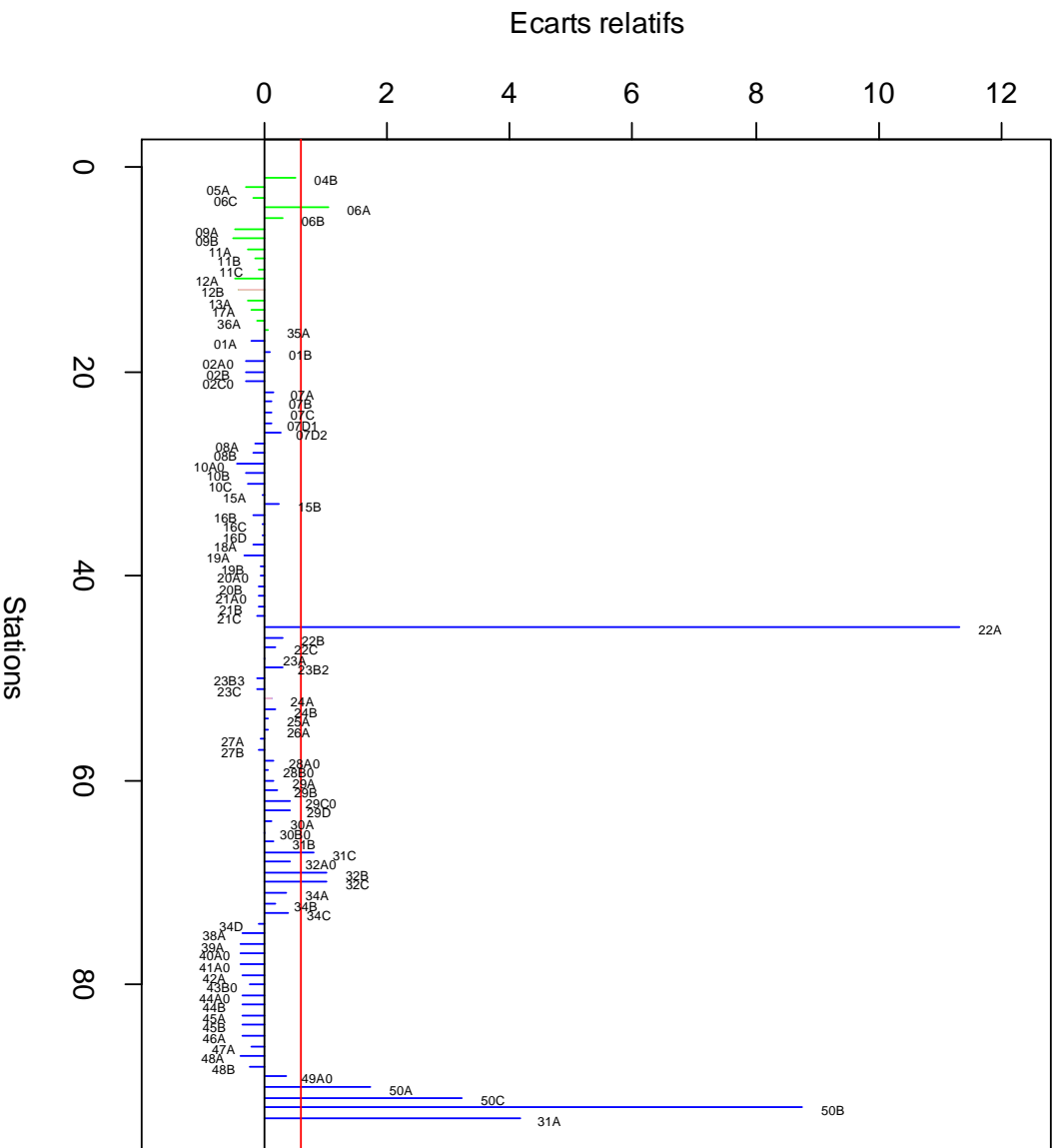
Par ailleurs, la contamination du site de Saint-Mandrier en 2000 ne se retrouve pas les années suivantes. En outre, un pic est observé aux Embiez en 2006.

Enfin, pour les stations lagunaires nous constatons des niveaux importants de chrome pour les étangs de la Pierre Blanche, du Grec, de Leucate, de Bages, de Salses, du Prévost et de La Palme en 2006. Ces résultats ne se retrouvent pas dans les campagnes précédentes.

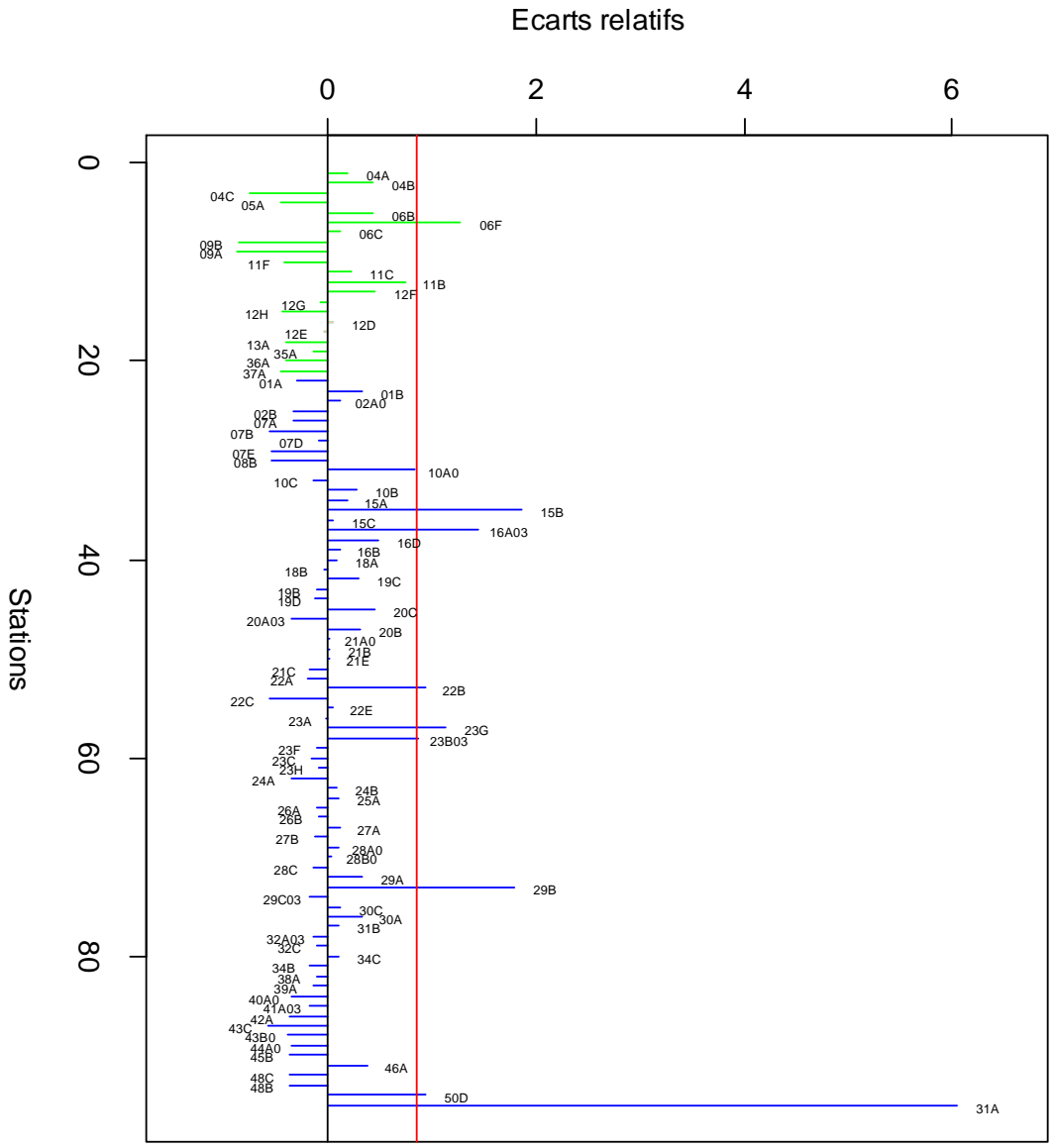
Polluant: CR, Année 1998



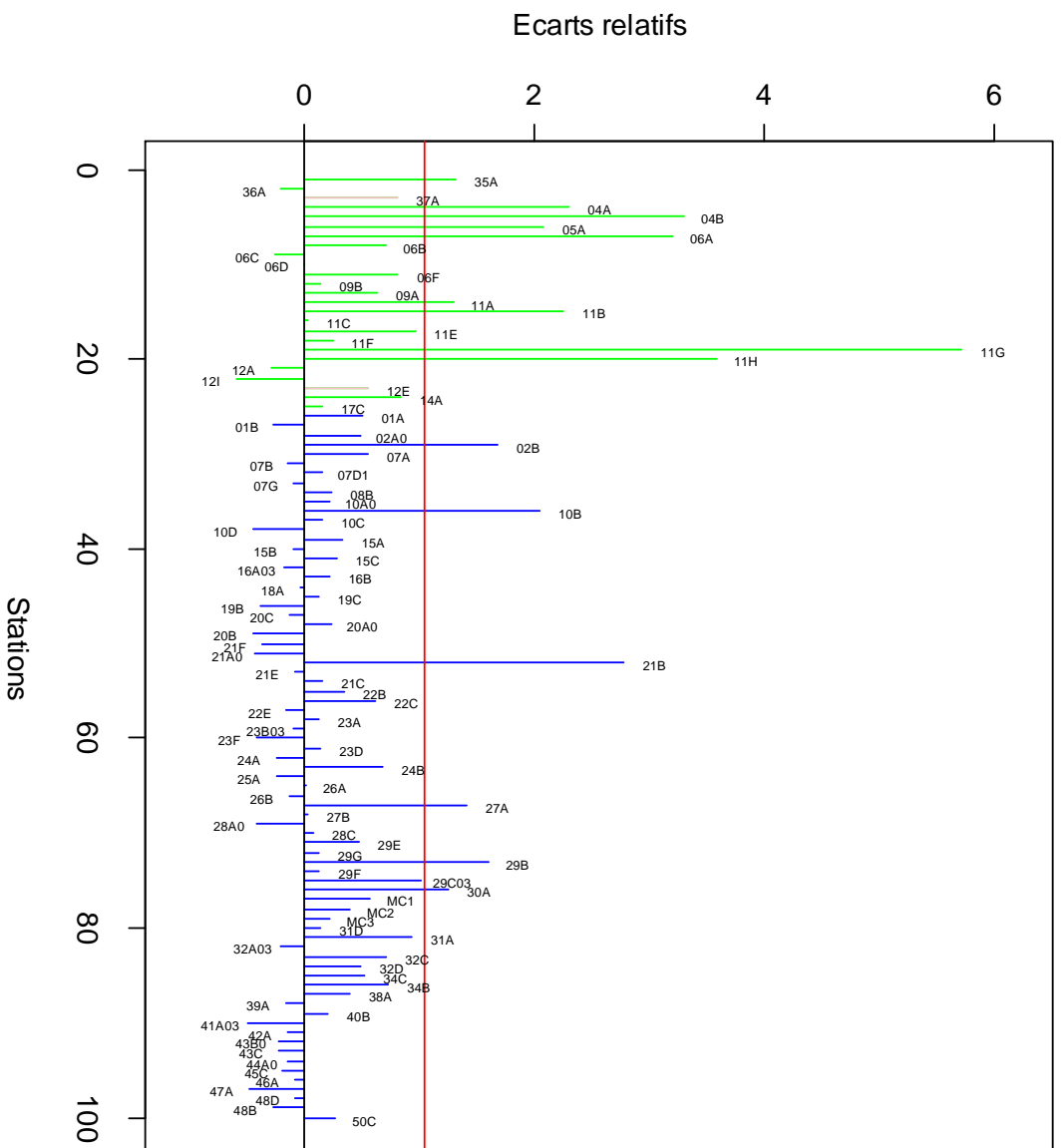
Polluant: CR, Année 2000



Polluant: CR, Année 2003



Polluant: CR , Année 2006



2.2.8. 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.

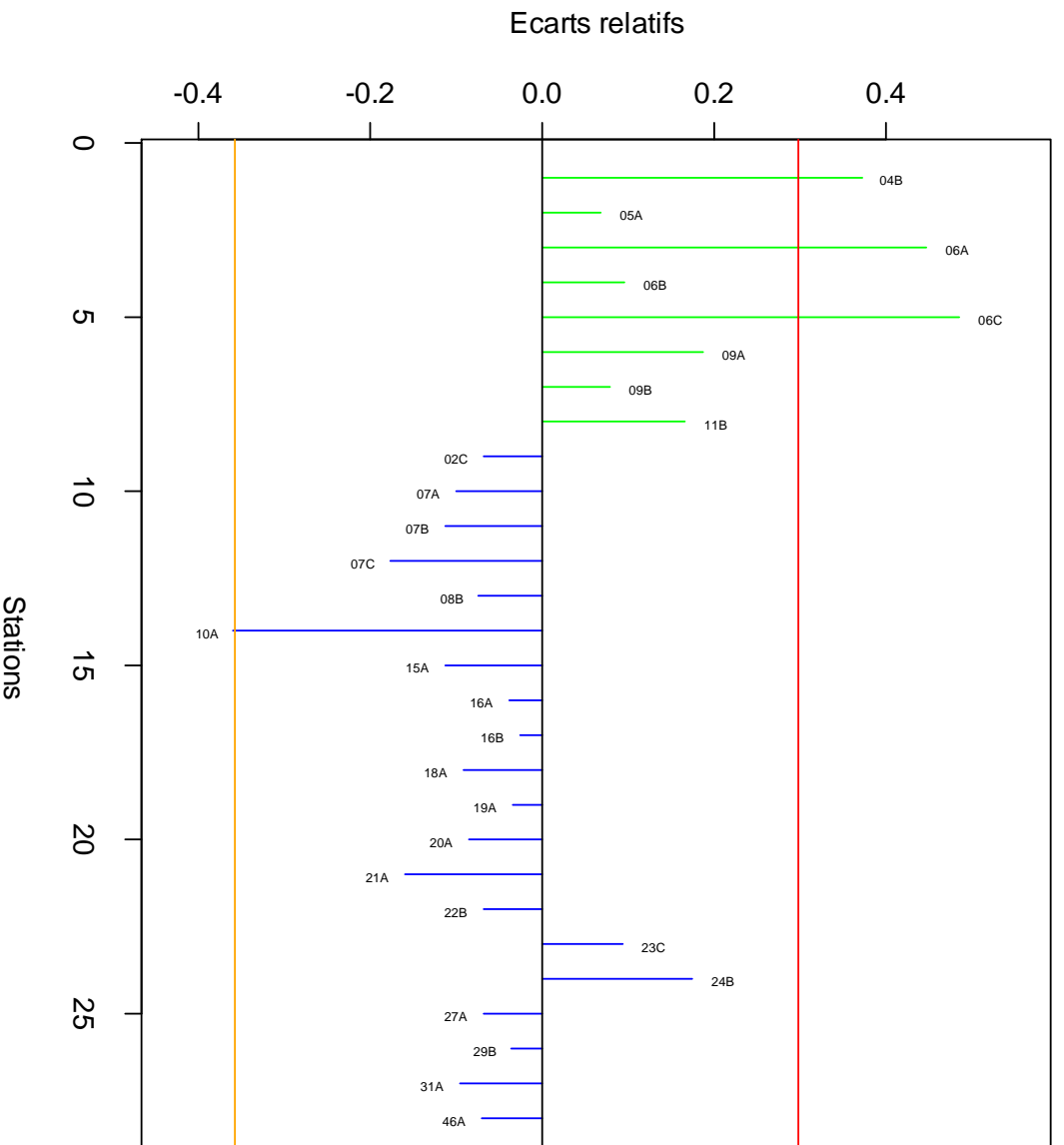
La toxicité de l'arsenic, liée à sa forme chimique, entraîne des effets sur la production primaire. Fortement bio-accumulable il n'entraîne pas d'effets irréversibles en bout de chaîne alimentaire, les formes organiques prédominantes étant très peu toxiques pour l'homme.

Comme Andral et Tomasino (2007), nous constatons que la distribution des résultats obtenus pour l'arsenic varie fortement entre les campagnes.

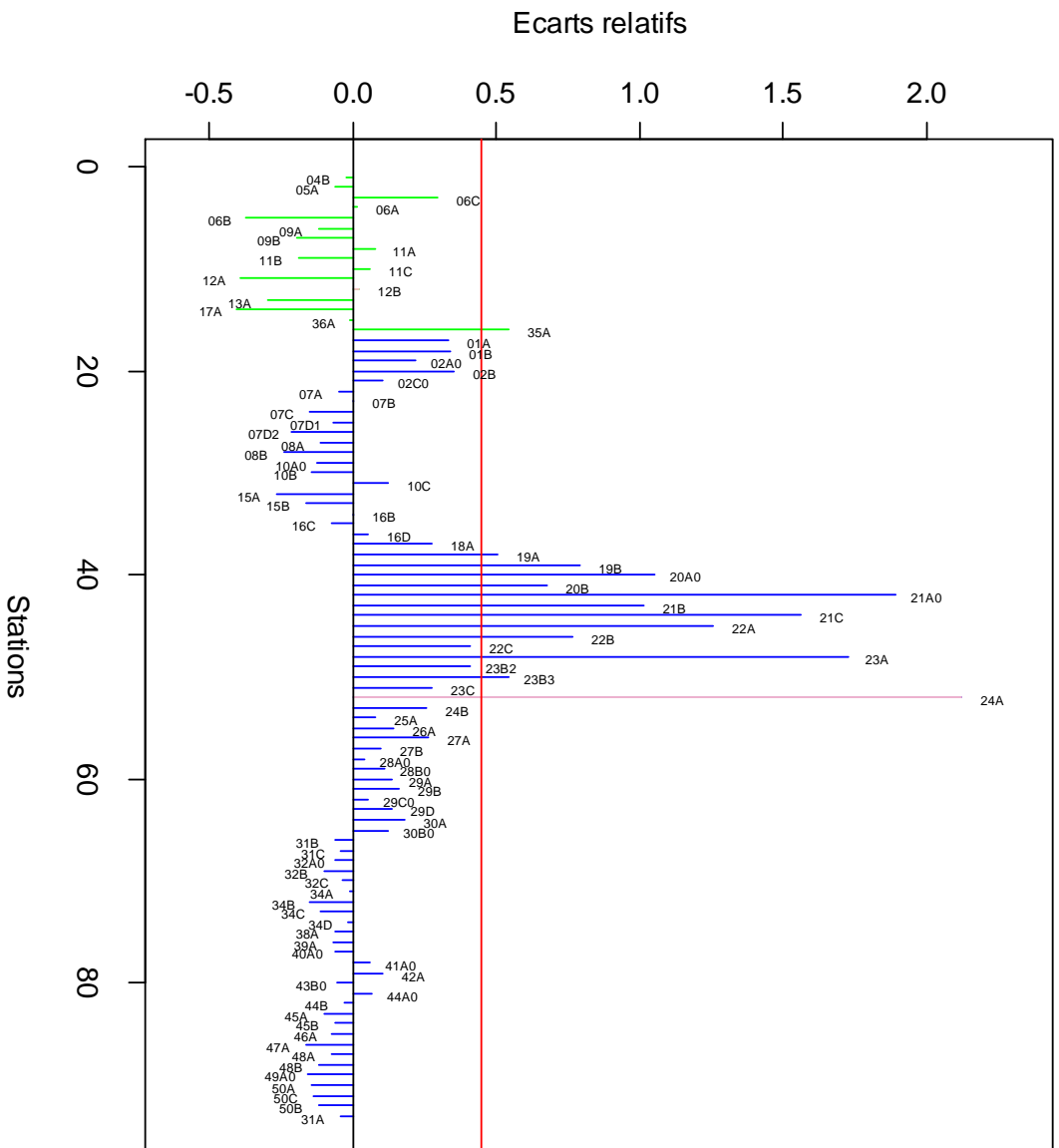
Pour les stations en mer, en 2000, les résultats maximums sont obtenus entre Marseille et Toulon. En 2006, ces maximums se retrouvent en Corse et aux Saintes-Maries-de-la-Mer.

Pour les stations en lagunes, les pics de contamination concernent l'étang de l'Or en 2003 (point de « levier), Leucate et Bages en 2006.

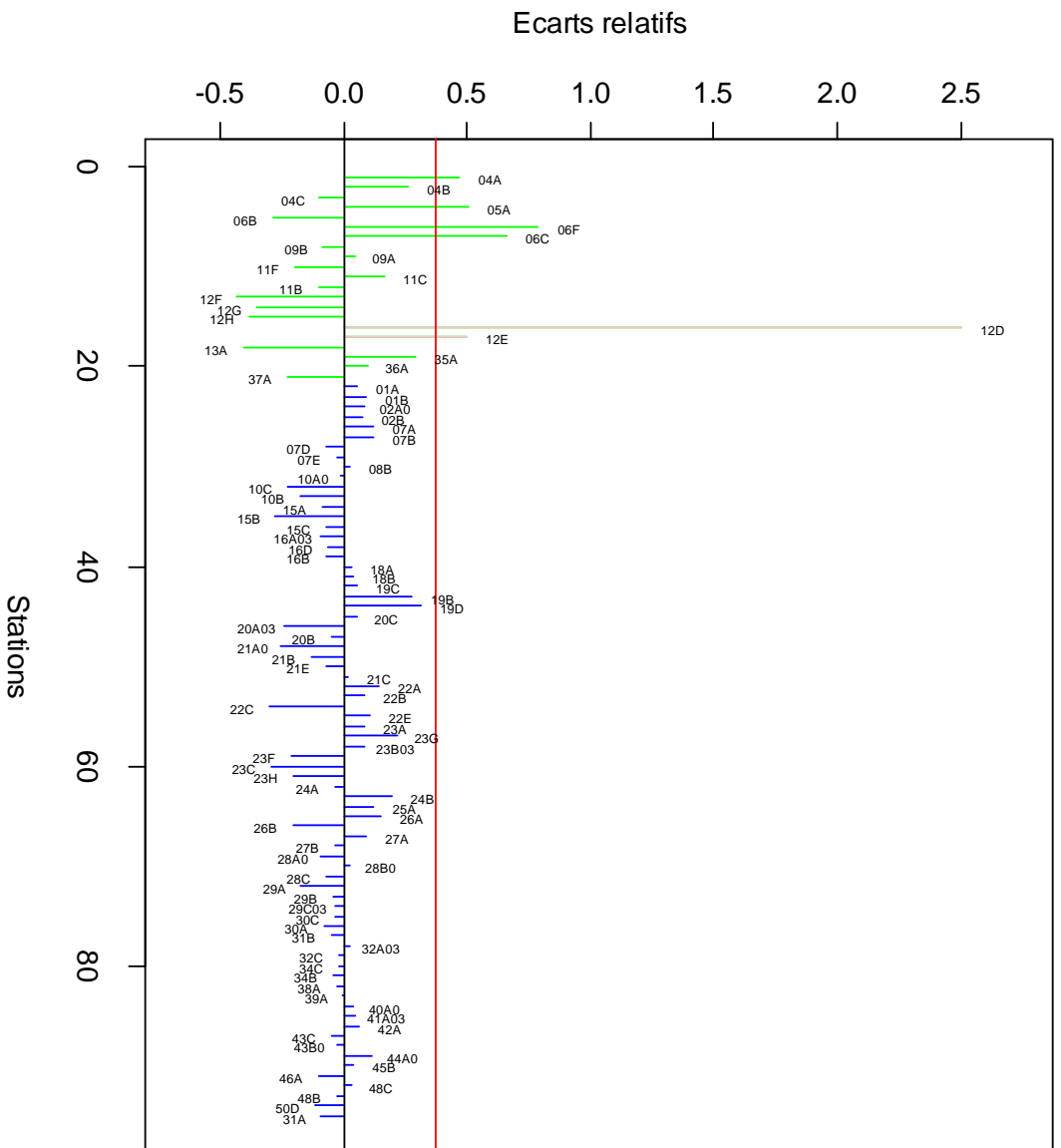
Polluant: AS , Année 1998



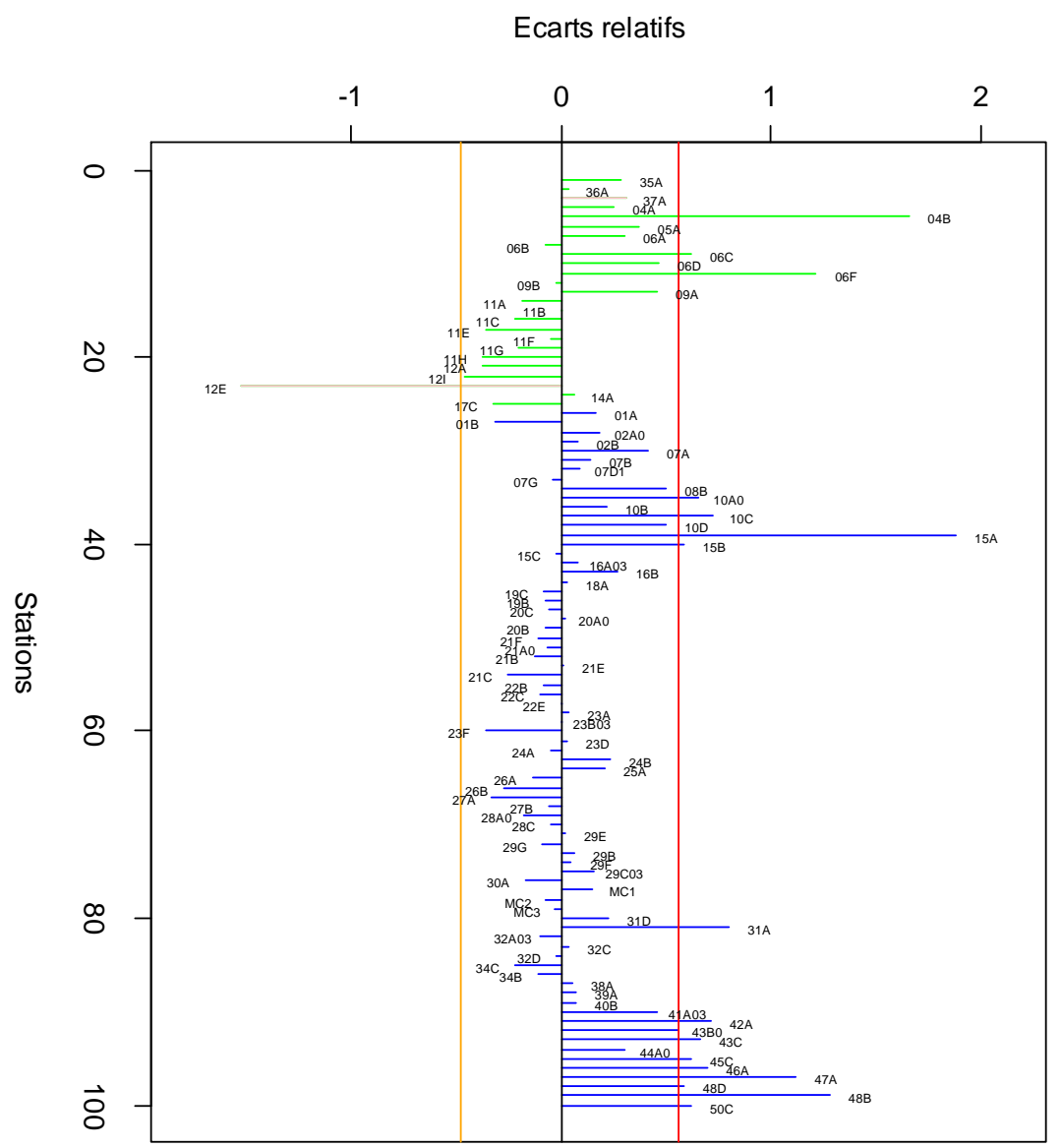
Polluant: AS , Année 2000



Polluant: AS , Année 2003



Polluant: AS , Année 2006



2.2.9. Polychlorobiphényles (PCB)

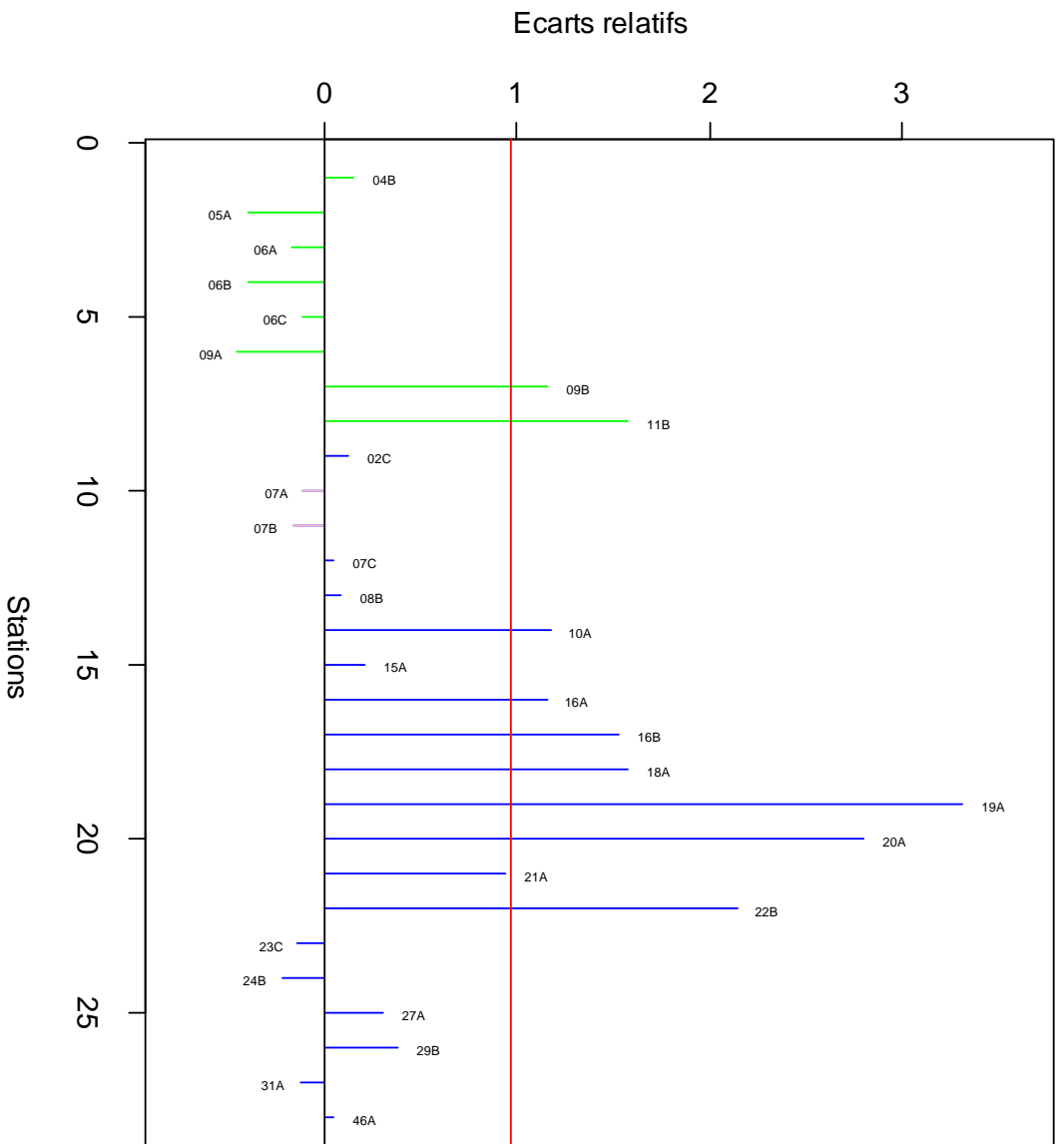
Les PCB sont des composés organochlorés comprenant plus de 200 congénères différents. La présence de résidus de PCB dans l'environnement résulte de leur importante utilisation comme fluides diélectriques, utilisations strictement réglementées depuis plusieurs années. En plus des pertes lors des remplissages 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 cancérigènes, chloro-acné, altération des fonctions reproductrices, etc.

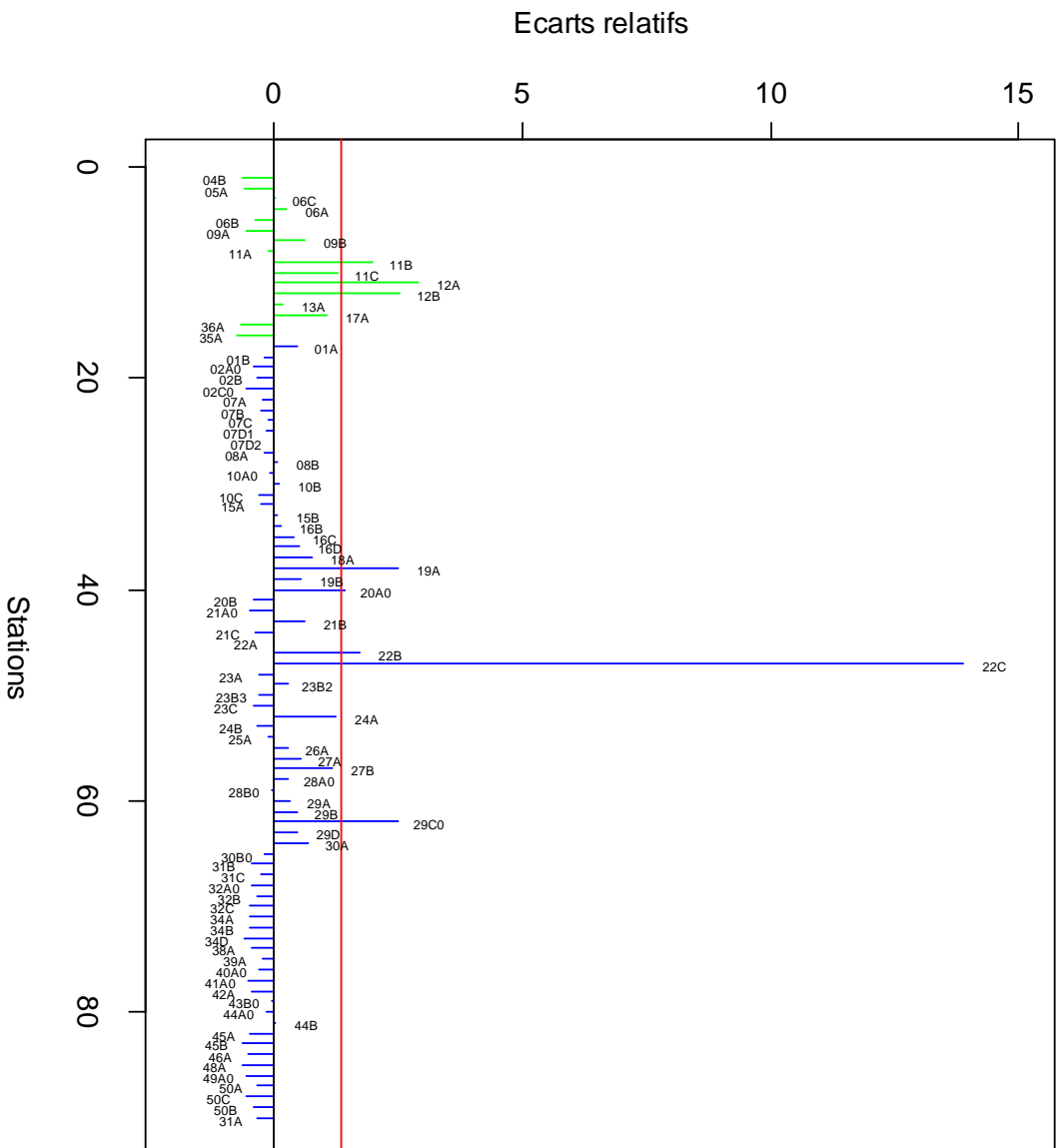
Sans entrer dans le détail de chaque station, les distributions des congénères 138 et 153 ont des comportements globalement identiques.

Parmi l'ensemble des pics de contamination observés, ceux de la rade de Toulon, de l'étang de La Peyrade (C153, 2003), de l'étang de l'Or (C138, 2003, 2006), de l'étang de Palo (C138, 2006) sont particulièrement marqués.

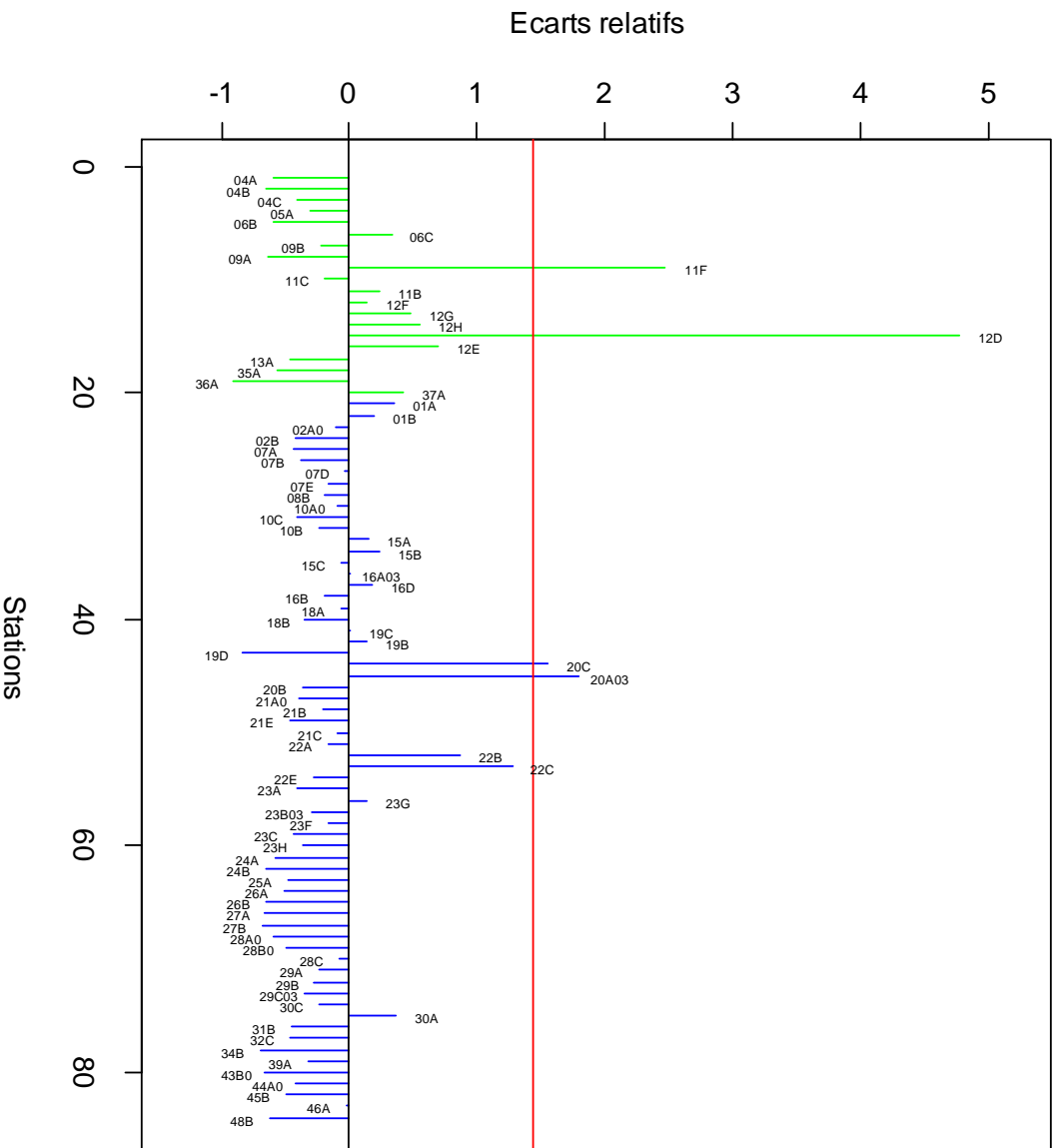
Polluant: C138 , Année 1998



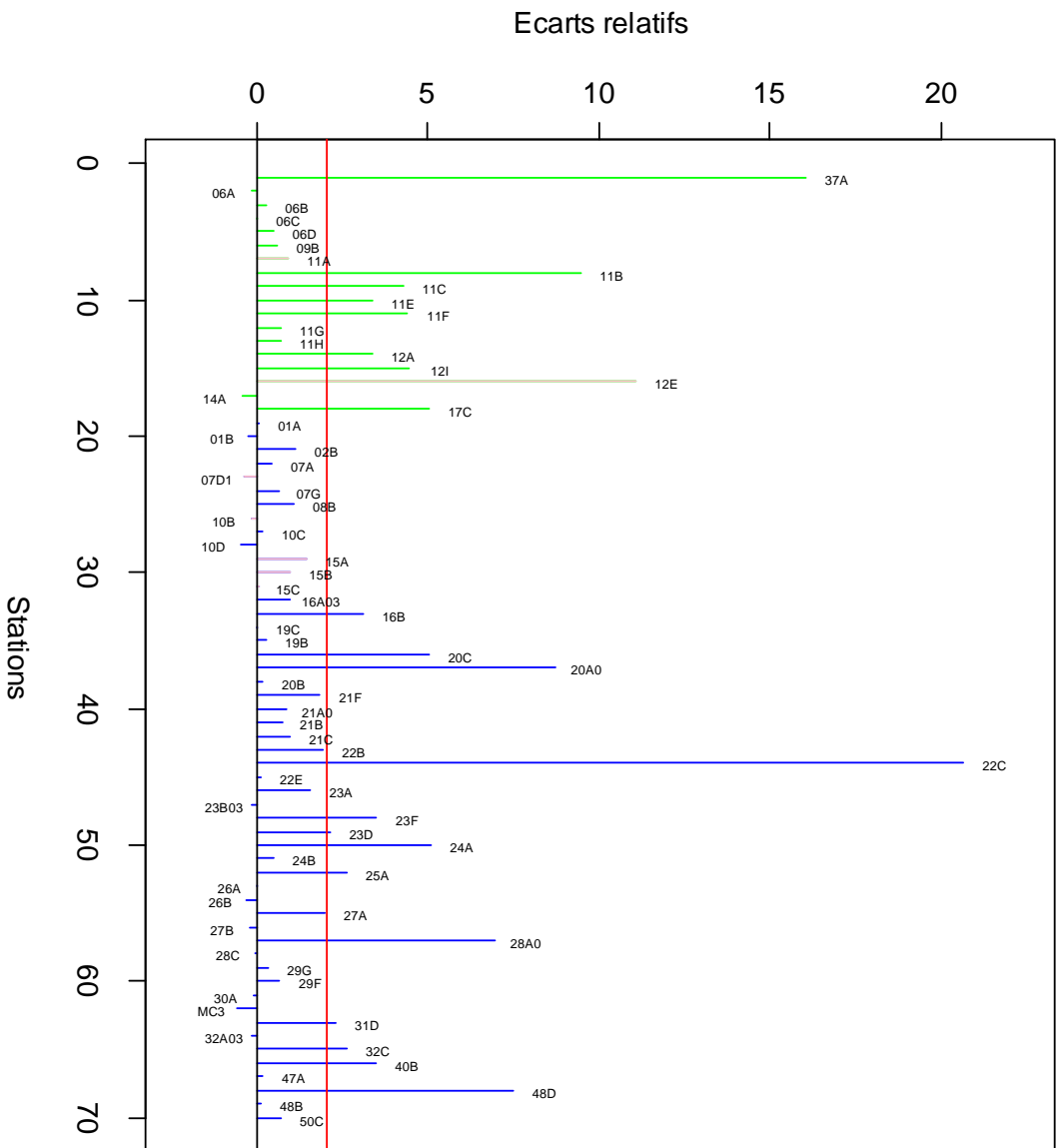
Polluant: C138 , Année 2000



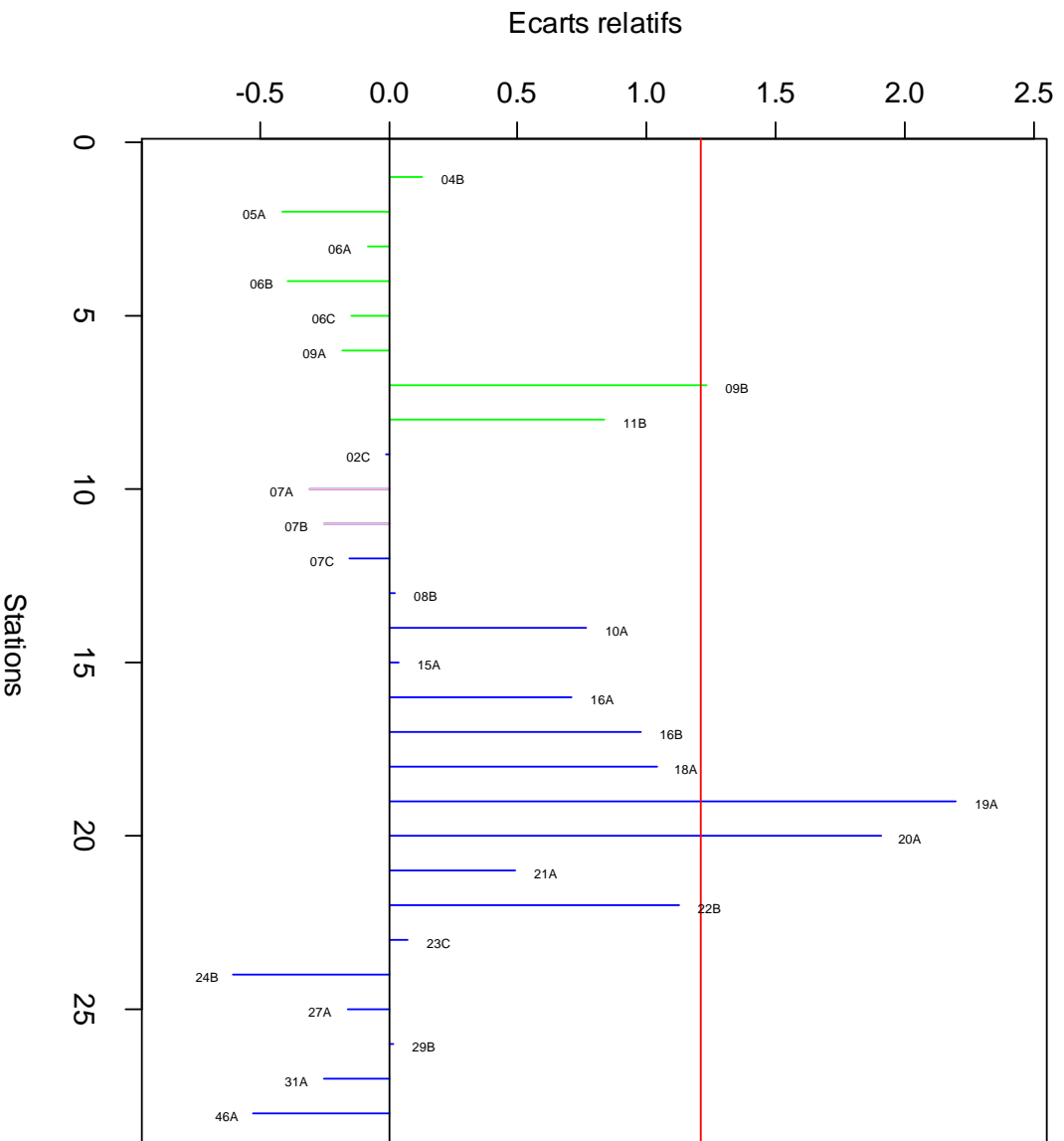
Polluant: C138 , Année 2003



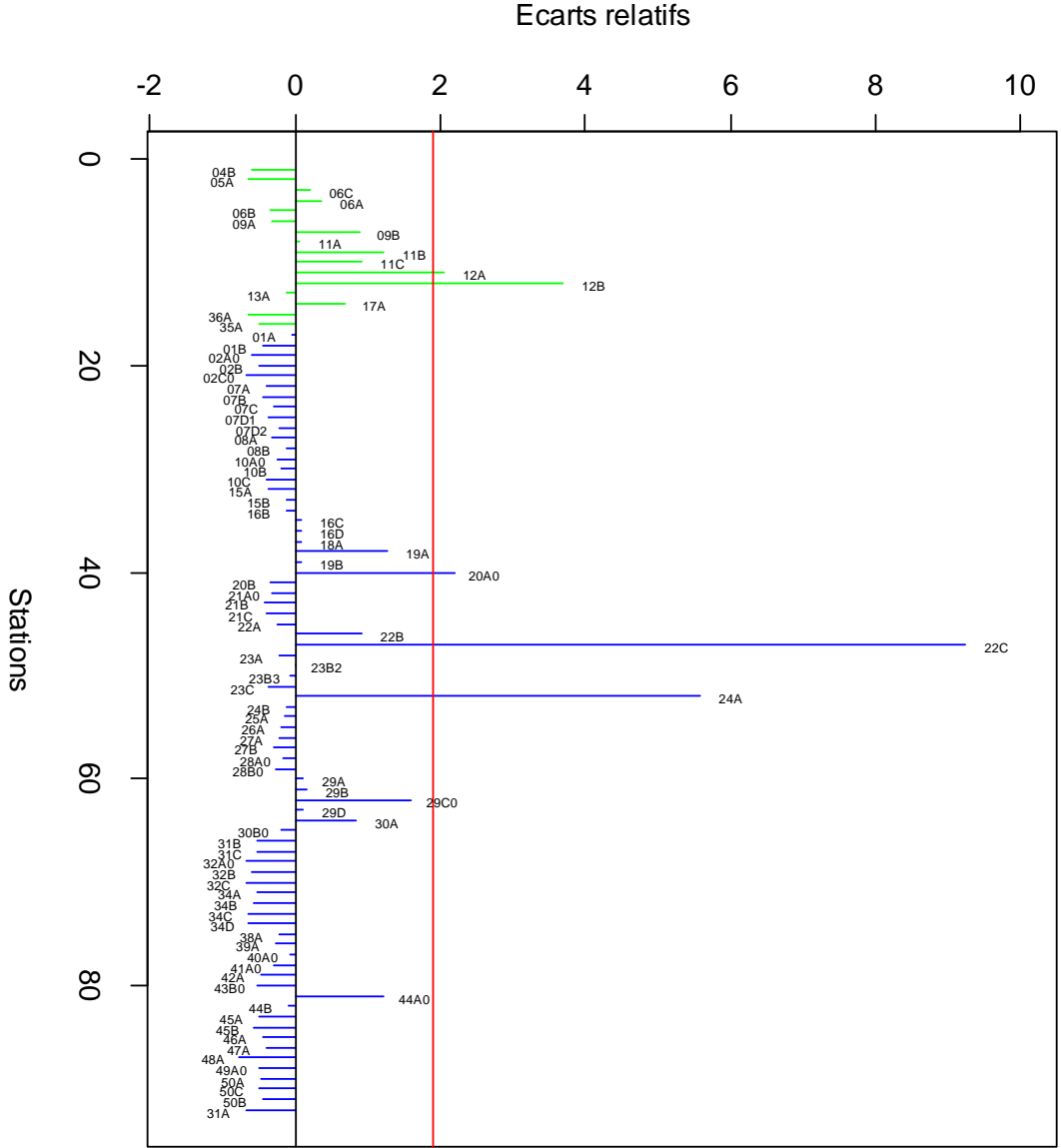
Polluant: C138 , Année 2006



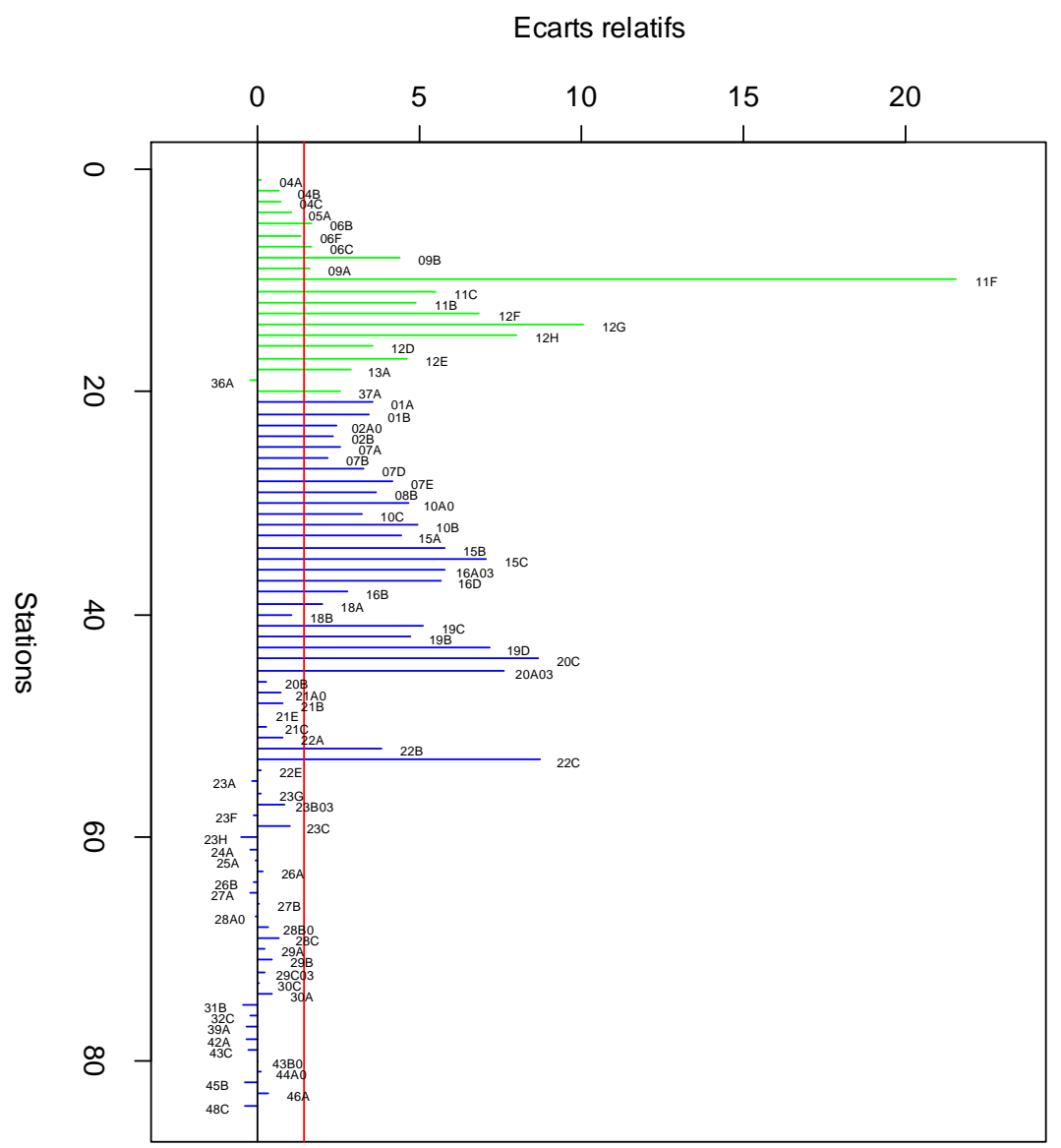
Polluant: C153 , Année 1998



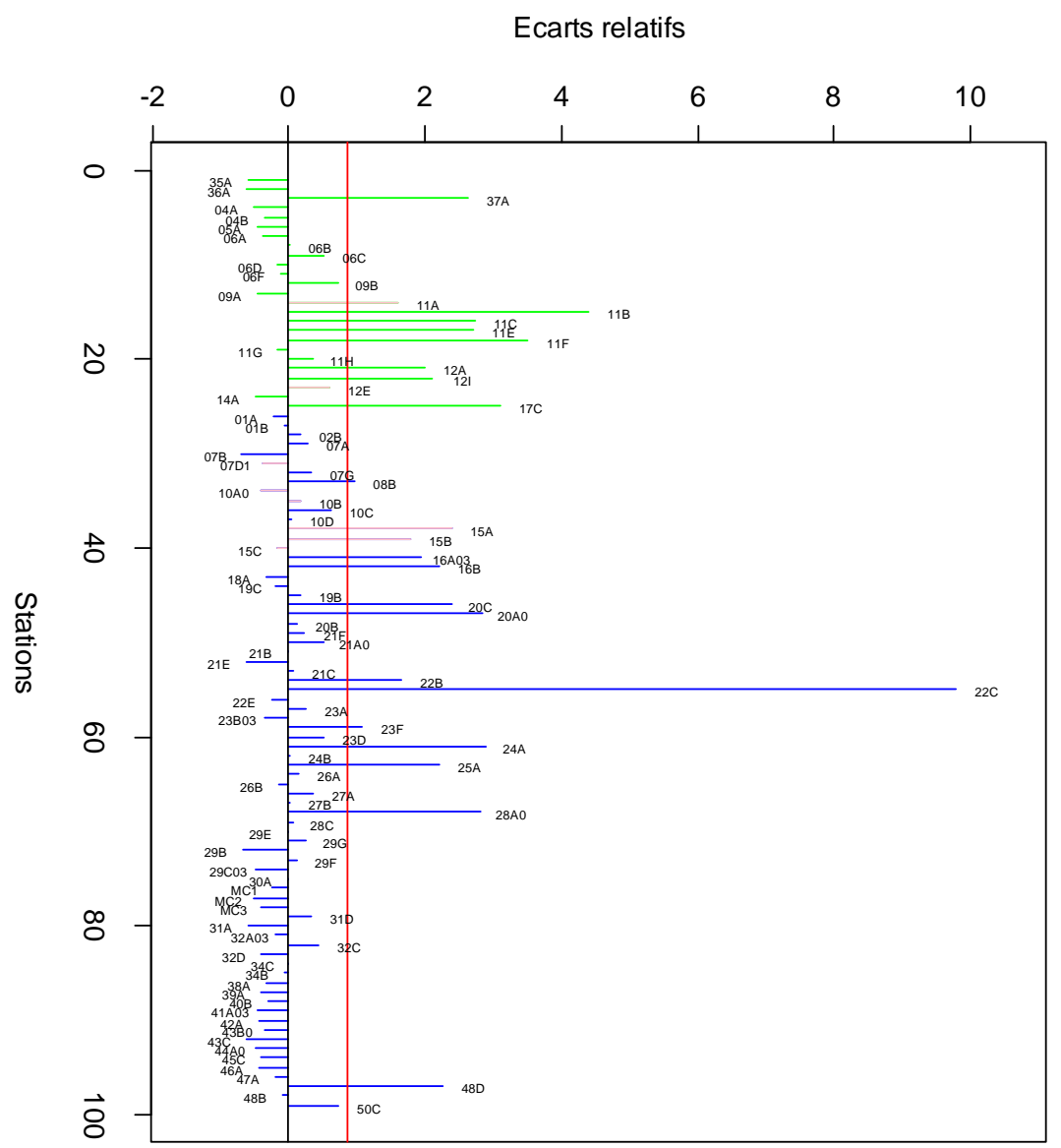
Polluant: C153 , Année 2000



Polluant: C153 , Année 2003



Polluant: C153, Année 2006



2.2.10. 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 RNO sur tout le littoral avec des décalages dans le temps selon les sites.

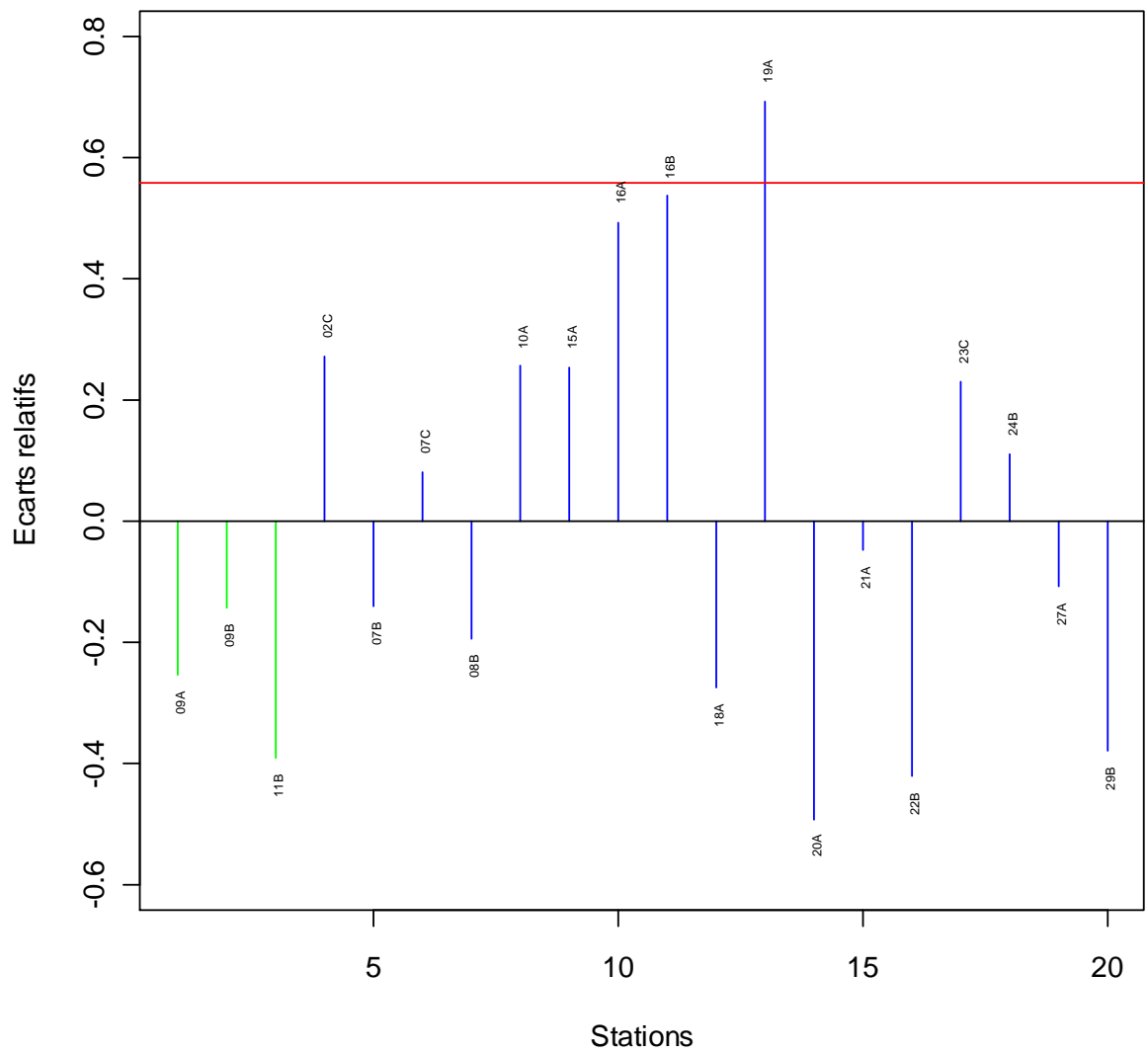
Le DDD provient de la transformation du DDT en milieu réducteur, c'est à dire principalement dans les sédiments. Le DDE est métabolisé par les organismes. Extrêmement rémanent et bio-accumulable, le DDT est doté d'une forte toxicité. Il provoque des perturbations du métabolisme chez de nombreux organismes terrestres et marins. Il est potentiellement cancérigène et mutagène.

Comparé aux autres contaminants étudiés, une des caractéristiques du DDT est de présenter peu de valeurs supérieures au seuil de détection analytique. Ceci explique le faible nombre de sites retenus.

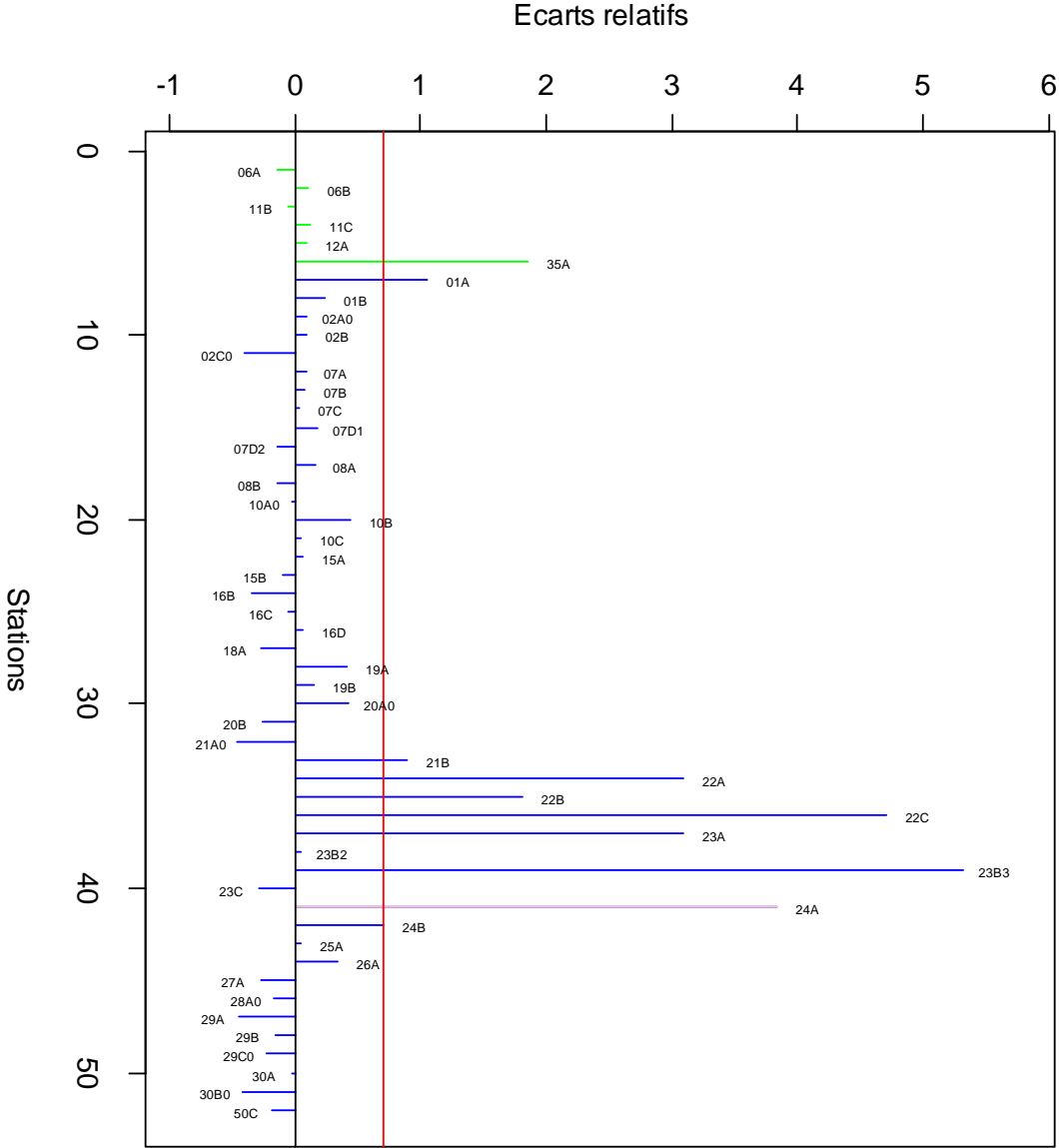
Les résultats obtenus pour le DDT montrent plusieurs pics autour de Toulon en 2000 et à Fos, Toulon et Pampelone en 2006.

Pour les lagunes, nous observons un pic à l'étang de Diana en 2000, l'étang de La Peyrade et d'Arnel en 2003 ainsi qu'à Pierre Blanche en 2006.

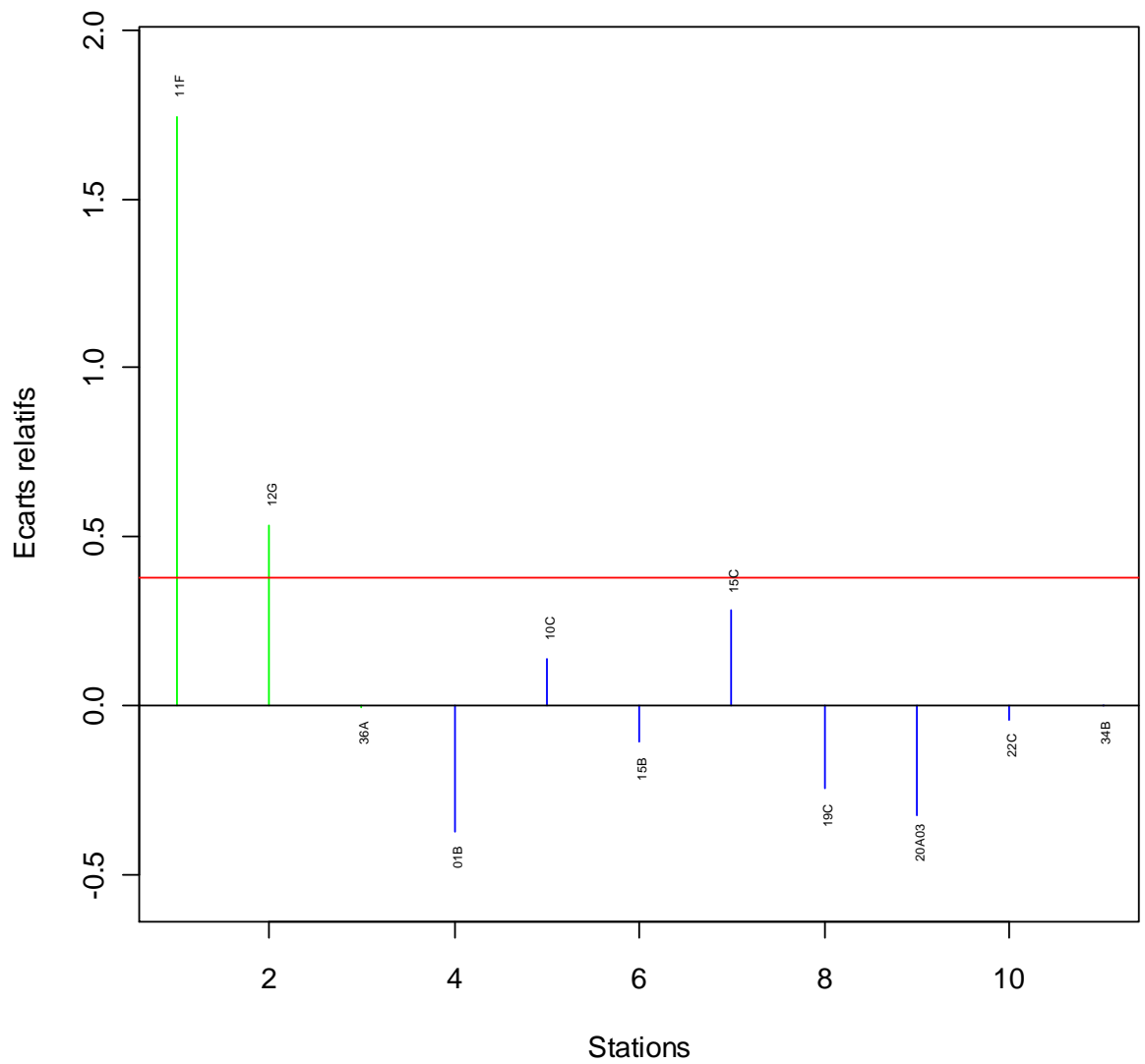
Polluant: DDT , Année 1998



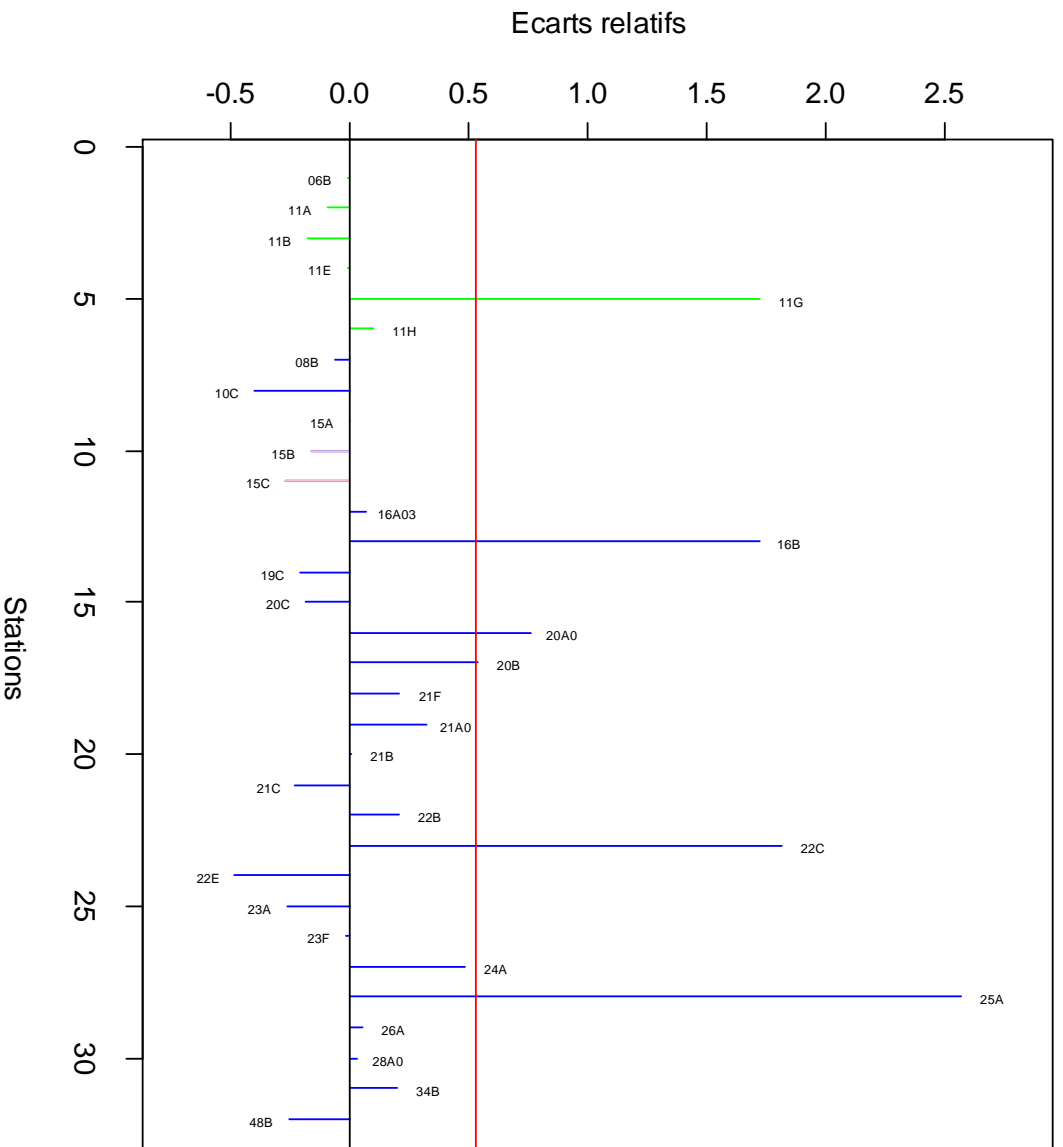
Polluant: DDT , Année 2000



Polluant: DDT , Année 2003



Polluant: DDT , Année 2006



2.2.11. Fluoranthène

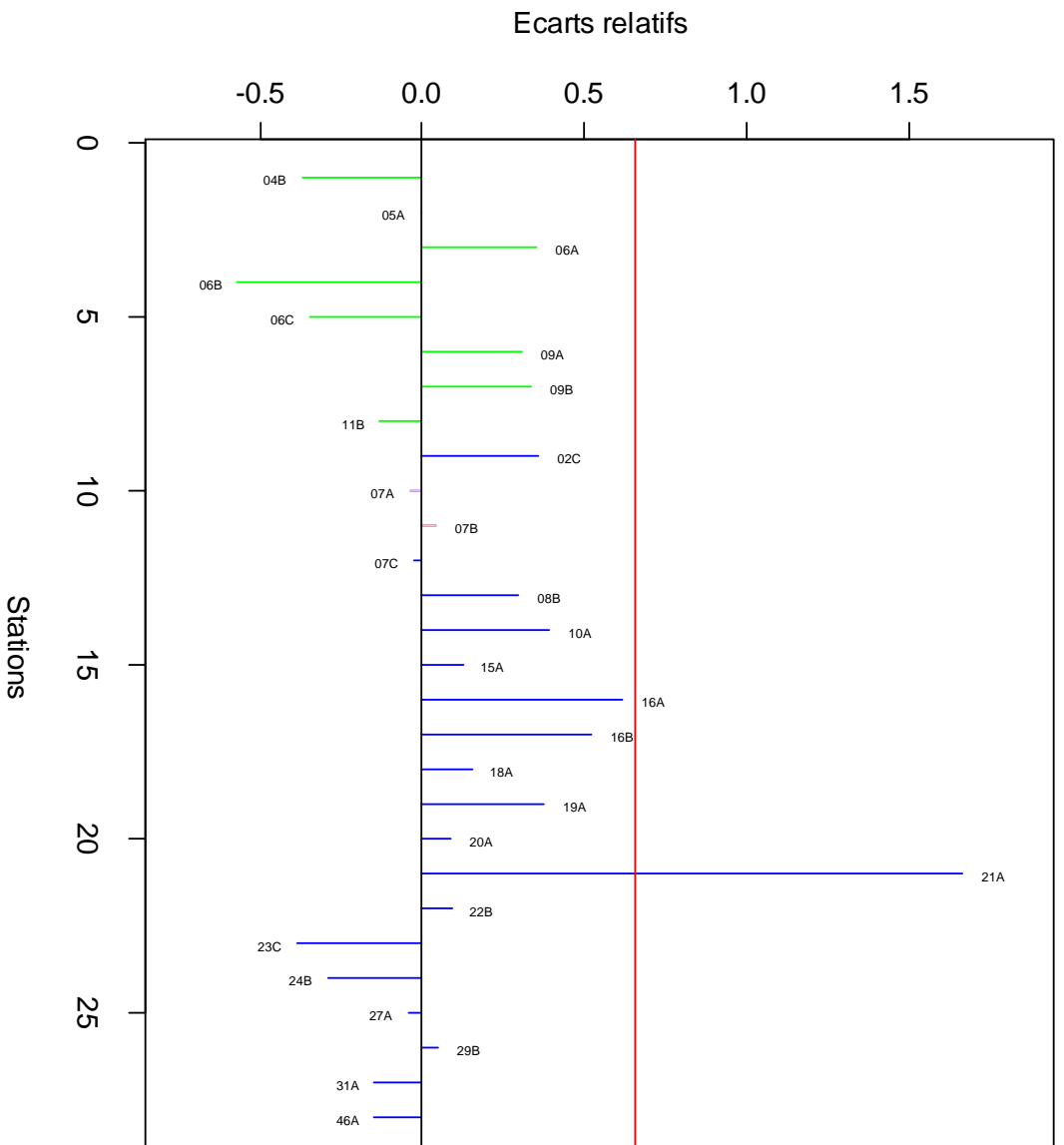
Le fluoranthène fait partie de la famille des HAP. Il est un bon indicateur de leur distribution.

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.

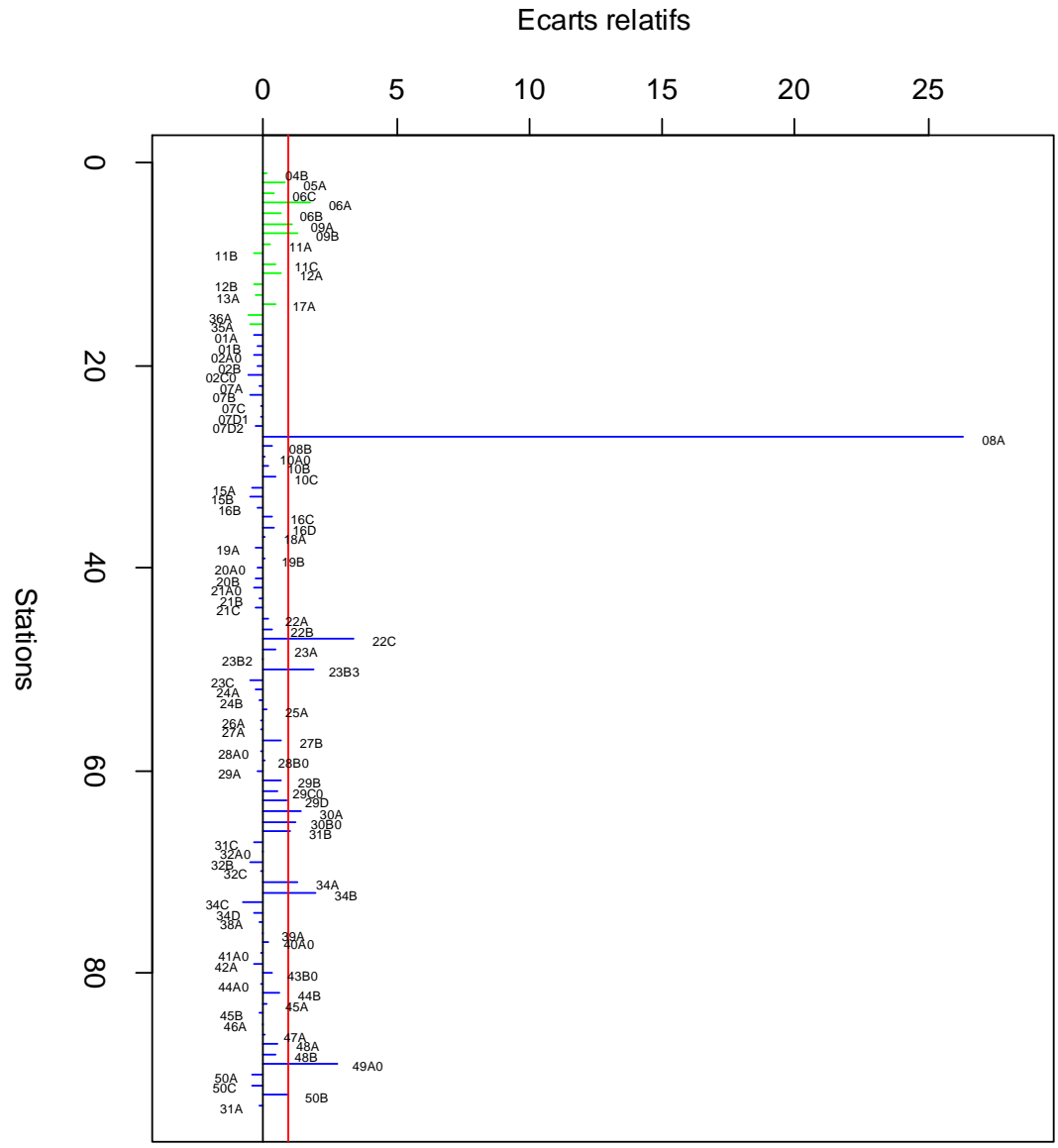
Toxiques (certains étant cancérigènes) pour l'homme, la flore et la faune marine, ils sont très rémanents dans l'environnement moins biodégradables que les autres hydrocarbures.

Les résultats obtenus présentent une forte hétérogénéité. Plusieurs pics de contamination sont observés ; Parmi eux, un pic très important en 2000 sur le site de Marseillan. Par ailleurs, nous observons une forte sous-contamination par rapport à l'iso-contamination du site du Lavandou en 2006. Ce point étant un point de levier, l'interprétation de ce résultat doit être prudente.

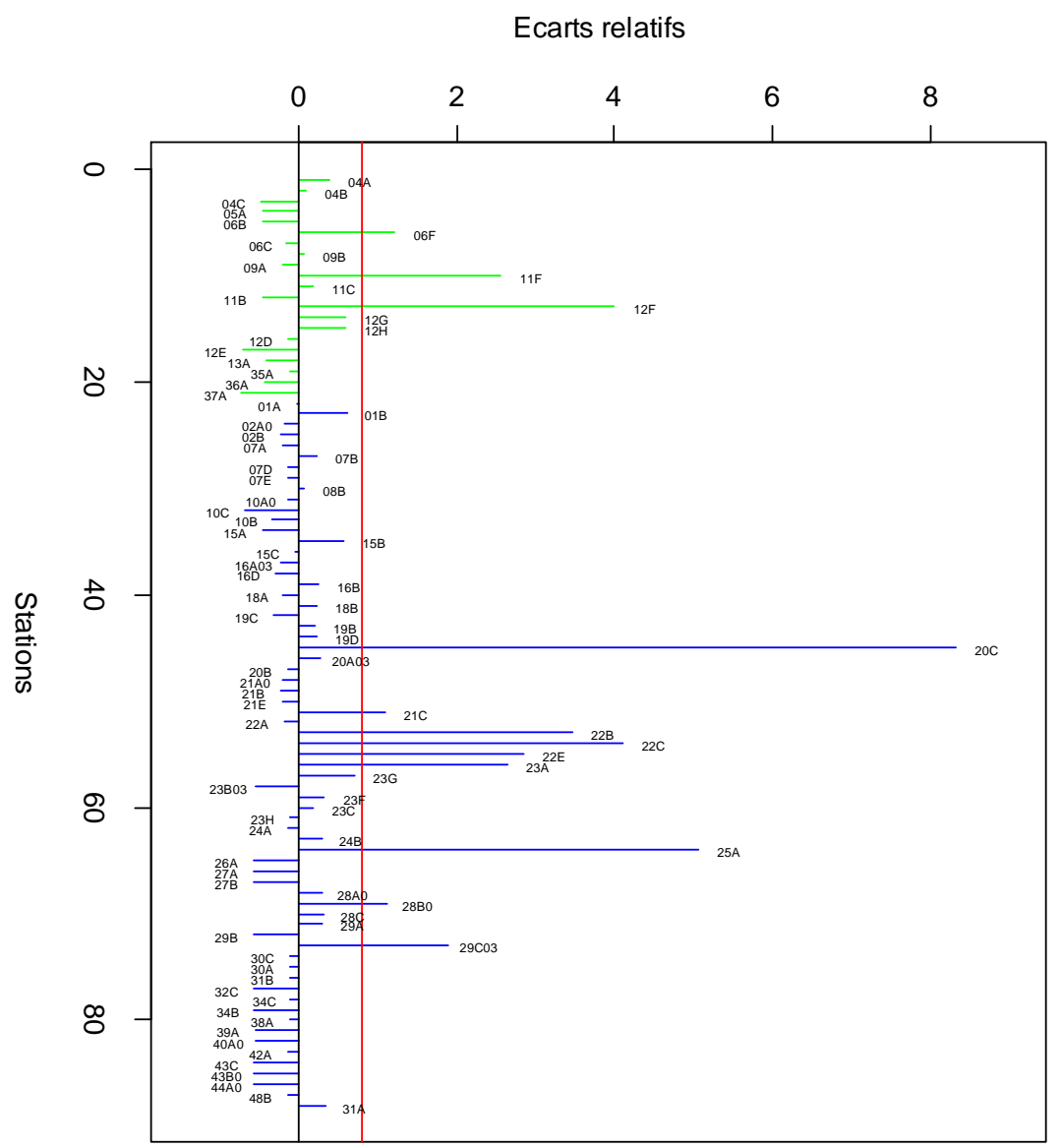
Polluant: Fluot , Année 1998



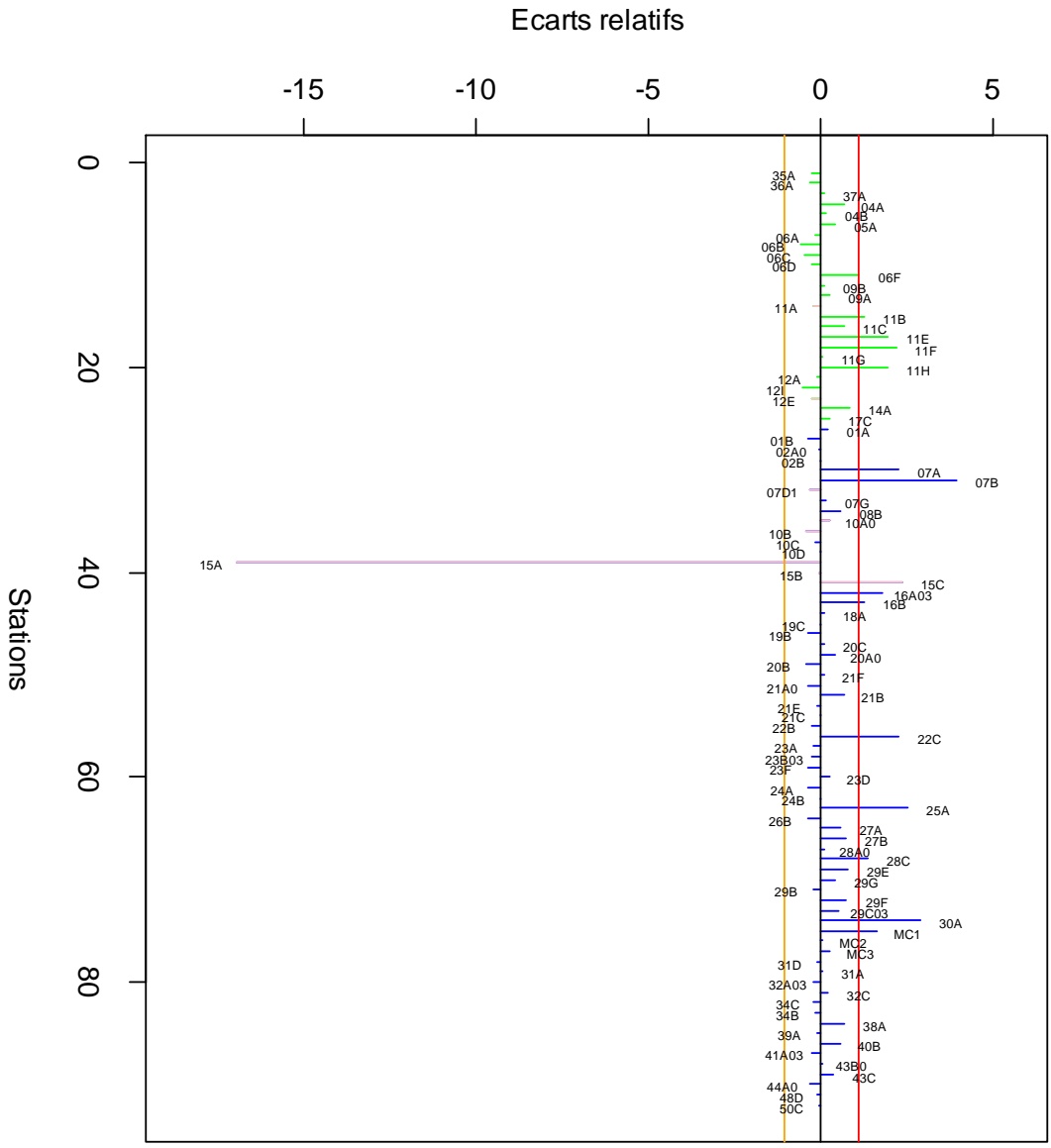
Polluant: Fluot , Année 2000



Polluant: FIUOT , Année 2003



Polluant: Fluor , Année 2006



3. Discussion et perspectives

3.1. Le modèle de capteur

Le développement du modèle de capteur ne s'est pas fait sur des bases biologiques mais sur des bases théoriques validées par les jeux de données disponibles. Ce travail a été possible grâce à l'importance de ces jeux de données. Il a mis en évidence l'existence d'une relation statistique entre la concentration en contaminant dans le milieu et celle dans les moules. Ainsi, même s'il est bruité pour certaines substances, le capteur est fiable.

Du fait de sa construction, le modèle proposé est simple et ne fait intervenir que les paramètres biométriques mesurés dans le cadre du réseau RINBIO (Tableau 1 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). 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. Il est cependant moins proche de la réalité biologique des phénomènes de bio-accumulation et peut, de ce fait, être moins précis dans certains cas.

L'interprétation des résultats obtenus par contaminant et par année présente des difficultés dès lors que les sites considérés sont des points de levier. En effet, ces derniers ne sont pas correctement pris en compte dans les modèles actuels : afin d'éviter qu'ils n'aient une contribution prépondérante pour la détermination de la régression, ils sont écartés de l'échantillon pour la réalisation de celle-ci. Un ajustement des modèles à ces données est nécessaire. Ce travail, prévu dans une phase ultérieure de l'étude, permettra également de rendre les modèles plus robustes.

3.2. Relation entre la méthode d'ajustement et le modèle de capteur

Par rapport à la méthode d'ajustement des données proposé par Andral *et al.* (2004), le modèle de capteur présente deux intérêts. Premièrement, 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. Deuxièmement, le modèle permet les comparaisons inter-annuelles de contamination et l'évaluation des tendances.

La méthode d'ajustement des données à un individu médian étant une méthode éprouvée et reconnue, nous avons cherché à savoir quelle relation pouvait exister entre les résultats fournis par les deux méthodes. La comparaison des graphiques de la deuxième partie de ce rapport avec les conclusions d'Andral et Tomasino (2007) met en évidence une cohérence entre les deux méthodes : les sites les plus contaminés se retrouvent et les

mêmes tendances sont observées. Afin d'affiner cette analyse graphique, nous avons calculé les coefficients de corrélation entre les résultats fournis par les deux méthodes.

Le Tableau 5 fournit les coefficients de corrélation de Pearson pour chaque couple année x contaminant entre les données ajustées à un individu médian et les valeurs de X, concentration en contaminant dans le milieu, connue à une constante près, fournies par le modèle de capteur.

Remarque : Seuls les contaminants métalliques (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb et zinc) et le fluoranthène ont été testés.

année	Contaminant	Coefficient de corrélation (Pearson)
2000	AS	0.966
	CD	0.984
	CR	0.718
	CU	0.939
	FluoT	0.295
	HG	0.989
	NI	0.991
	PB	0.895
ZN	0.893	
2003	AS	0.978
	CD	0.957
	CR	0.990
	CU	0.848
	FluoT	0.967
	HG	0.959
	NI	0.865
	PB	0.334
ZN	0.978	
2006	AS	0.833
	CD	0.934
	CR	0.973
	CU	0.565
	HG	0.867
	NI	0.878
	PB	0.942
	ZN	0.951

Tableau 5 : Coefficients de corrélations de Pearson entre les données ajustées selon la méthode d'Andral et al. (2004) et les valeurs de X fournies par les modèles de capteur.

*En gras, les valeurs différentes de 0 à un niveau de signification $\alpha=0.05$
En rouge, les coefficients de corrélation inférieurs à 0.8*

Pour la plupart des couples années x contaminants, les niveaux de corrélation sont proches de 1. Ainsi, la grande majorité des résultats obtenus avec les modèles de capteurs sont tout à fait cohérents avec ceux obtenus par la méthode d'ajustement. Cependant, pour le chrome en 2000, le fluoranthène en 2000, le plomb en 2003 et le cuivre en 2006, le coefficient de corrélation obtenu est moins important, voire faible. Or, pour ces substances, aucune relation linéaire n'est obtenue entre la concentration dans la moule et l'indice de condition. Cet exemple illustre donc un cas de limite d'utilisation de la méthode d'ajustement et la plus-value du modèle de capteur.

3.3. Perspectives d'utilisation des modèles de capteurs pour répondre aux objectifs de la DCE

Sauf dérogation particulière, la DCE fixe comme objectif l'atteinte du bon état chimique en 2015. Cet état est évalué par rapport à des normes de qualité environnementale (NQE) fixées pour l'ensemble des substances prioritaires. Les NQE peuvent être données pour différentes matrices (eau, biote, sédiment...). A l'heure actuelle, seules les NQE du mercure total, de l'hexachlorobenzène et de l'hexachlorobutadiène sont exprimées dans la chair des biotes. Pour les 38 autres substances prioritaires, les NQE ont été élaborées dans l'eau (Directive fille de la DCE –2008/105/EC). Or, dans le cadre du réseau RINBIO, la mesure des contaminants se fait dans la chair des moules. Les résultats ne peuvent donc pas être comparés directement aux NQE.

Pour pallier cette difficulté, des facteurs de bio-concentration théoriques ou expérimentaux peuvent être utilisés (Andral et Derolez, 2007 ; Andral et Orsoni, 2007 ; Andral et Tomasino, 2007 ; Claisse, 2007). Cependant, ces facteurs ne tiennent pas compte de l'influence du milieu sur la bio-accumulation et doivent donc être appliqués avec beaucoup de précaution.

L'étude menée permet de calculer, à partir de la concentration dans la moule, une concentration équivalente en contaminant dans le milieu, avec un certain degré d'incertitude. Cette concentration dans le milieu est somme intégrée de la concentration en contaminant dissous dans l'eau et dans les particules ingérées par le mollusque. Avec le modèle actuel, il n'est pas possible d'évaluer la part de chacune de ses voies de contamination. De plus, comme précisé dans la précédente partie, les modèles permettent une évaluation de la concentration dans le milieu à une constante près. La connaissance exacte de la concentration dans l'eau nécessite donc une étape d'étalonnage.

Au cours de la présente étude, des modèles de capteurs ont été développés pour 14 substances. En effet, il a été décidé dans un premier temps de ne retenir que les contaminants mesurés pour les 4 campagnes disponibles avec au moins 10 valeurs supérieures au seuil de détection. Parmi ces 14 substances, 6 appartiennent aux annexes IX et X de la DCE. Ce nombre limité sera incrémenté par l'introduction des données de

la campagne RINBIO 2009 qui aura également pour effet de rendre les modèles plus stables, en particuliers ceux pour lesquels seules quelques valeurs dépassent le seuil de détection analytique dans les mollusques.

L'objectif poursuivi est d'étendre les modèles de capteur à l'ensemble des molécules prioritaires de la DCE bio-accumulées par la moule. 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 (Claisse, 2009). Grâce à l'étape d'étalonnage et au développement de nouveaux modèles de capteurs, la comparaison des données des contaminants dans la moule et des NQE_{eau} pourra être utilisée, en complément des capteurs passifs (Gonzalez, 2009), pour l'évaluation de la contamination chimique. Pour les contaminants considérés la détermination d'une NQE_{biote} ne sera donc pas nécessaire.

Conclusion

L'étude statistique des données des campagnes RINBIO a permis de mettre en place des modèles de capteur simples, fiables, applicables à grande échelle et stables dans le temps pour 14 substances chimiques.

La comparaison des résultats fournis par les modèles de capteur et la méthode d'ajustement des données montre la cohérence de la démarche entreprise avec ce qui était réalisé jusqu'à présent, tout en soulignant deux avancées majeures : la possibilité de comparer les années entre elles et donc de déterminer des tendances et l'applicabilité systématique de la méthode.

Grâce aux modèles de capteur, les niveaux de contaminations relatifs par site et par année sont obtenus.

L'introduction des données de la campagne RINBIO 2009 devrait permettre d'élargir la liste des contaminants pris en compte par les modèles de capteurs et de stabiliser les modèles existants.

En outre, contrairement à la méthode d'ajustement des données à un individu médian, le modèle de capteur fournit une concentration en contaminant dans le milieu, somme intégrée des contaminants bio-disponibles à la fois dans la fraction dissoute et particulaire. Actuellement, cette concentration n'est connue qu'à une constante près. La mise en place d'une campagne expérimentale d'étalonnage du capteur RINBIO permettrait d'en appréhender la valeur exacte de la concentration dans le milieu avec un degré d'incertitude connu. Cette valeur pourrait alors être comparée aux NQE_{eau} proposées par la DCE et servir à l'évaluation de la qualité chimique des masses d'eau.

Cette possibilité est offerte par la Directive fille de la DCE 2008/105/CE.

Références bibliographiques

- Andral, B., Stanisière, J.Y., Sauzade, D. Henocque, Y., Thebault, H., Boissery, P., 1998. Etude des niveaux de contamination chimique en Méditerranée basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules. Rapport du 35ème congrès de la CIEM, Dubrovnik 35 (1), 224-225.
- Andral, B., Stanisière, J.Y., Thebault, H., Boissery, P., 2001. Surveillance des niveaux de contamination chimique et radiologique en Méditerranée basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules. Rapport du 36ème congrès de la CIEM, Monaco 36 (1), 107-108.
- Andral, B., Stanisière, J.Y., Sauzade, D. Damier, E., Thebault, H., Galgani, F., Boissery, P., 2004. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussels caging. Mar. Pollut. Bull. 49, 704-712.
- Andral, B. et Dérolez V., 2007. Directive Cadre Eau. Mise en œuvre du Contrôle de surveillance. Résultats de la campagne 2006. District Rhône et Côtier méditerranéens. Rapport IFREMER RST.DOP/LER-PAC/07-28. 193p.
- Andral, B. et Orsoni V., 2007. Directive Cadre Eau. Mise en œuvre du Contrôle de surveillance. Résultats de la campagne 2006. District CORSE. Rapport IFREMER RST.DOP/LER-PAC/07-29. 144p.
- Andral, B. et Tomasino, C., 2007. Réseau Intégrateurs Biologiques. Rinbio 2006. Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée : résultats de la campagne 2006. Rapport IFREMER RST.DOP/LER-PAC/07-24. 96p + Ann.
- Borchardt, T., 1983. Influence of food quantity on the kinetic of cadmium uptake by *Mytilus edulis*. Mar. Biol. 85, 233-244.
- Casas, S. et Bacher, C., 2006. Modelling trace metal (Hg and Pb) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, applied to environmental monitoring. J.Sea Res. 56, 168-181.
- Casas, S., Gonzalez, J.L., Andral, B., Cossa, D., 2008. Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus galloprovincialis*): impact of physiology. Env. Tox. Chem. 27, 1543-1552.
- Claisse, D., 2007. RNO : surveillance du milieu marin. Edition 2006. 51p.
- Claisse, D., 2009. Adaptation de la surveillance chimique pour la DCE conformément à la directive fille 2008/105/CE. Rapport IFREMER R.INT.DCN-BE/2009-05. 24p + Ann.
- Cossa, D., 1988. Cadmium in *Mytilus spp.*: Worldwide survey and relationship between seawater and mussel content. Mar. Environ. Res. 26, 265-284.
- Cossa, D., 1989. A review of the use of *Mytilus spp.* As quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal water. Oceanol. Acta. 12, 417-432.

George, S.G. et Coombs, T.L., 1977. The effects of chelating agents on the uptake and accumulation of cadmium by *Mytilus edulis*. Mar. Biol. 39, 261-268.

Goldberg, E.D., 1975. The Mussel Watch, Mar. Pollut. Bull. 6, 111.

Gonzalez, J.L., 2009. Projet PEPS Méditerranée (Pré-étude : Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique). Rapport IFREMER RST/DOP/DOP-DCN-BE/09-08. 71p + Ann.

Annexe 1 : détails des procédures d'optimisation et de régression.

Technique d'optimisation

La procédure d'optimisation se déroule ainsi :

1. Calcul des valeurs initiales $X^0(t) = \bar{C}(t)$,
2. Réalisation de la régression (II) : un chiffrage du vecteur $\bar{\alpha}$ est obtenu ainsi qu'un ensemble de nN poids statistiques $w^{(k)}(t)$,
3. La fonction d'objectif $O[X^0(t), \bar{\alpha}]$ est calculée. On se propage dans l'espace des paramètres $\{\bar{\alpha}, X^0(t), t=1, \dots, n\}$ pour déterminer un nouveau lot de ses valeurs allant dans le sens de l'accroissement de la fonction d'objectif. Les itérations sont arrêtées lorsque le maximum de l'objectif est atteint. Sinon, on retourne à l'étape 2.

Technique de régression

Le modèle final est obtenu par l'enchaînement des procédures suivantes :

1. Définition du modèle courant initial comme étant le modèle complet,
2. Calcul pour chaque site (k) le poids statistique $w^{(k)}$ quantifiant son degré d'appartenance au groupe 1. Ce poids est obtenu au moyen d'un algorithme de régression robuste qui s'appuie sur le modèle courant,
3. Test de l'éventuelle nullité d'un coefficient de lissage ; deux solutions se présentent alors :
 - a) au moins un des coefficients est nul à un risque donné. Dans ce cas, celui dont la probabilité associée à l'hypothèse nulle est la plus grande est posé nul. L'étape 2 est réitérée avec le modèle ainsi élagué,
 - b) aucun coefficient n'est nul au risque donné. Dans ce cas, la procédure d'identification est terminée.

Annexe 2 : Coefficients de régression entre la concentration dans les moules et les paramètres de capteur

