



R. Leroy

Me

INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE DES PÊCHES MARITIMES





INSTITUT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE
DES PÊCHES MARITIMES

Nantes, le 15 septembre 1981

Laboratoire Micropolluants
Organiques

ETUDE D'IMPACT DU "GINO"

RESULTATS DE LA CAMPAGNE "Gino II"

(avril 1981)

par P. MICHEL et A. ABARNOU

Avec la collaboration technique de :
J. SANJUAN et P. MASSELIN

S O M M A I R E

RESULTATS DE LA CAMPAGNE "Gino II"

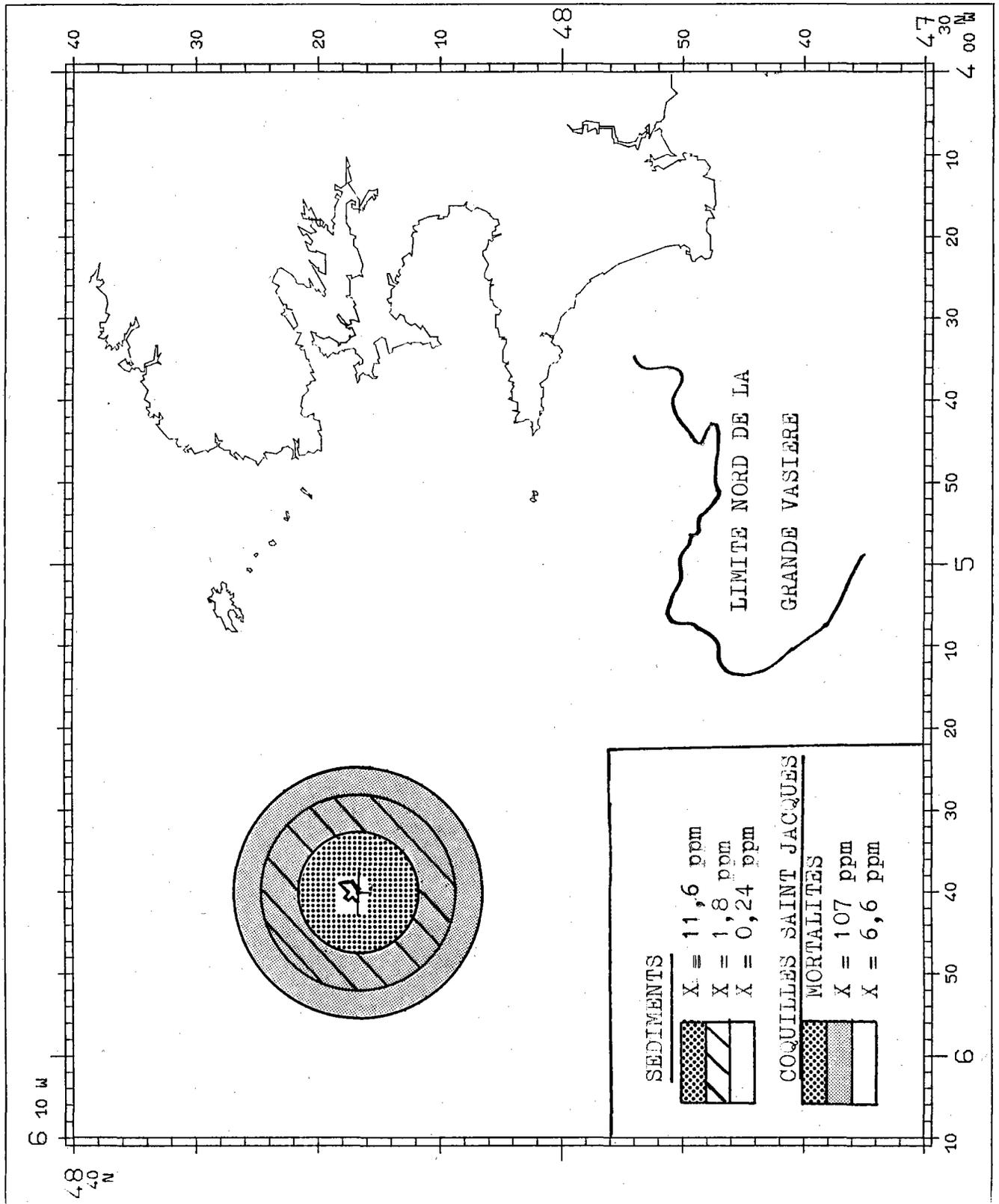
| | |
|--|----|
| RESUME | 1 |
| INTRODUCTION | 3 |
| SEDIMENTS | 6 |
| COQUILLES SAINT-JACQUES | 10 |
| POISSONS | 17 |
| CRUSTACES | 18 |
| IDENTIFICATION DES HYDROCARBURES DANS LA MATIERE VIVANTE A L'AIDE DU SPECTROMETRE DE MASSE | 19 |
| CONCLUSIONS | 23 |
| ANNEXE I : ESTIMATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE DANS LA MATIERE VIVANTE ET LES SEDIMENTS | |
| ANNEXE II : -COQUILLES SAINT-JACQUES -ANALYSE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES PAR COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE/SPECTROMETRE DE MASSE -QUELQUES SPECTRES DE MASSE SEULEMENT SONT MONTRES A TITRE D'EXEMPLES -LES TEMPS DE RETENTIONS ONT EGALEMENT ETE PRIS EN COMPTE POUR L'IDENTIFICATION DES HYDROCARBURES | |
| ANNEXE III : - TOURTEAU <i>Cancer pagurus</i> - ANALYSES DES HYDROCARBURES PAR COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE/SPECTROMETRE DE MASSE | |



Photo n° 1 : Grandes irrisations apparaissant à la surface du sédiment prélevé à la station 77 à 3 milles dans l'ouest de l'épave.



Photo n° 2 : Détail de la valve supérieure d'une coquille Saint-Jacques (station 35). On remarque les inclusions de résidus pétroliers sous la nacre.



Teneurs moyennes (X) en Hydrocarbures Aromatiques dans les sédiments et les viscères des Coquilles Saint Jacques dans les différentes zones .

RESUME

La campagne "Gino II" réalisée par l'I.S.T.P.M. en avril 1981 à bord du N/O "Pelagia", et les études en laboratoire qui ont suivi, permettent de faire le point de la contamination et de noter l'évolution.

- Dans les sédiments, à la périphérie d'une nappe de Carbon Black oil dont la surface est restreinte, on peut noter une contamination parfaitement discernable dans un cercle de 8 milles de rayon. Le niveau de contamination y est toutefois peu élevé. A l'extérieur de ce cercle, aucune contamination n'a été décelée.

- Les crustacés pêchés dans les parages immédiats de l'épave contiennent de faibles traces d'hydrocarbures au niveau des branchies et de l'hépatopancréas. Bien que les taux d'hydrocarbures dans les oeufs soient négligeables et que l'examen microscopique ne permette d'y déceler aucune anomalie, l'hypothèse d'un éventuel impact sur l'espèce ne peut être totalement éliminée.

- Dans les poissons aucune influence du "Gino" n'a pu être notée. On a pourtant pris soin d'analyser le foie des individus de préférence au muscle afin d'utiliser le pouvoir d'accumulation de cet organe pour améliorer le dépistage.

- Les coquilles Saint-Jacques ne sont pas exploitées dans la zone du "Gino" pour diverses raisons dont la principale est une densité très insuffisante. Nous les avons cependant analysées comme témoin de contamination en raison de leur sédentarisme et d'un grand pouvoir de concentration des hydrocarbures. On a ainsi noté que dans un cercle de 5 milles de rayon, leur mortalité est quasi totale. La zone adjacente dans un rayon de 10 milles autour de l'épave est contaminée à des taux pouvant être très importants. Au-delà on ne peut nettement mettre en évidence l'influence du "Gino".

Les délimitations précises et concordantes des zones contaminées tant pour les sédiments que pour les coquilles Saint-Jacques, permettent d'exclure absolument toute influence plus lointaine car ce sont là les deux compartiments les plus sensibles du milieu.

Du point de vue sanitaire, on ne peut noter aucun risque pour le consommateur à l'exclusion des coquilles Saint-Jacques dans un rayon de 10 milles autour de l'épave. Rappelons cependant que cette zone n'est pas exploitée.

Enfin, une légère évolution peut être notée par rapport à la situation de mars 1980. On constate en effet une légère tendance au rétrécissement des zones contaminées tant pour les sédiments que pour les coquilles Saint-Jacques. Cette tendance devrait être confirmée lors de la prochaine campagne d'observations en 1982.

INTRODUCTION

Le 28 avril 1979 coulait le "Gino" avec à son bord une cargaison de 40 000 tonnes de "Carbon Black Oil". L'épave était située par 48° 17' 1 N et 05° 40' 7 W à une profondeur de 120 mètres. La cargaison dont la densité de 1,09 maintenait le produit au fond de la mer, ne s'est écoulee de l'épave que très progressivement pour former une nappe qui est restée proche de l'épave.

Lors de la campagne "Gino I" en mars 1980 à bord du N/O "Pelagia", la contamination due au "Gino" était pratiquement à son maximum puisqu'on estimait alors que les 3/4 de la cargaison s'étaient écoulés sur les fonds avoisinants. Les mesures faites à l'époque avaient démontré qu'au-delà de la nappe proprement dite s'étendait une contamination diffuse que l'examen des coquilles Saint-Jacques permettait de déceler aisément jusqu'à une vingtaine de milles dans le sud de l'épave. Nous avons montré également que plus près de l'épave, ces coquillages étaient dans un état physiologique très défectueux ce qui laissait prévoir certaines mortalités.

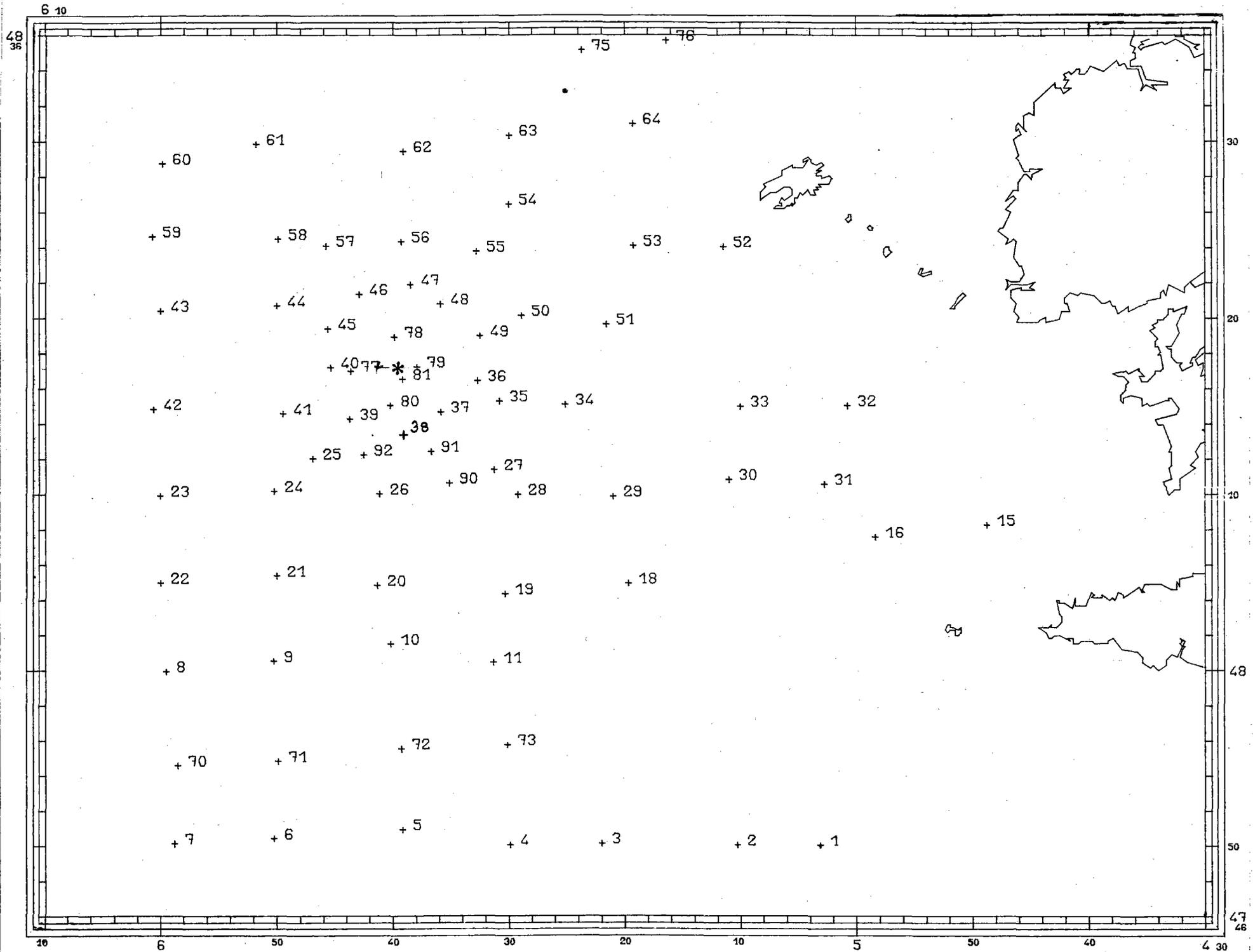
Tenant compte de ces observations lors de la campagne "Gino II" les prélèvements ont été multipliés au voisinage de l'épave et dans le secteur sud. Toutefois aucune observation de la nappe elle-même ni de l'eau susjacent n'a été prévue puisque cela fait l'objet d'une campagne spécifique organisée par le C.O.B. et l'I.F.P.

Au cours de la campagne "Gino II" on a prospecté au total 76 stations dans un quadrilatère compris entre les points de coordonnées suivants :

| | |
|-----------|----------|
| 48° 35' N | 6° 00' W |
| 48° 35' N | 4° 50' W |
| 47° 50' N | 4° 50' W |
| 47° 50' N | 6° 00' W |

La carte n° 1 situe la position de ces stations.

Carte n° 1 : Stations prospectées par le N/O "Pelagia" au cours de la campagne "Gino II" (avril 1981).



On a prélevé à cette occasion 59 échantillons de sédiments, 100 échantillons de coquilles Saint-Jacques (50 muscles + 50 viscères), 45 échantillons de poissons (foie) et 14 échantillons de crustacés (muscle + branchies + oeufs + hépatopancréas). Tous ces échantillons ont fait l'objet d'une analyse par chromatographie liquide (HPLC) avec détection spécifique des hydrocarbures aromatiques par spectrofluorimétrie selon la technique décrite en Annexe I.

De plus, pour relier avec plus de certitude au "Gino" des contaminations mesurées, certains échantillons ont été analysés au spectromètre de masse.

Les préoccupations qui nous ont guidé au cours de cette étude sont de deux ordres :

. d'une part il s'agissait d'utiliser la faculté d'accumulation de certains organismes (coquilles Saint-Jacques) pour étudier avec précision la diffusion du pétrole,

. d'autre part il était nécessaire d'évaluer le risque encouru par le consommateur des produits pêchés dans la zone suspecte puisqu'il est connu que la cargaison du "Gino" recèle des hydrocarbures cancérigènes en quantités appréciables, et notamment du benzo (a) pyrène.

Pour ce faire, tous les efforts ont été axés sur la recherche des hydrocarbures polyaromatiques.

Nous allons examiner successivement les divers types d'échantillons analysés : sédiments, coquilles Saint-Jacques, poissons et crustacés avant de revenir sur l'identification des hydrocarbures par couplage chromatographie gazeuse spectromètre de masse.

../..

SEDIMENTS

Nous avons initialement prévu de réaliser à chaque station des prélèvements de sédiments à l'aide d'une benne "shippek" prêtée par le Centre Océanologique de Bretagne. Mais il s'est avéré que cette benne n'a pas fonctionné de façon satisfaisante et sur 29 essais en zone non rocheuse elle n'a pu être remplie correctement qu'une seule fois. Nous avons donc réalisé les prélèvements dont il est question ci-après à l'aide d'une drague "Rallier du Baty".

Il a été réalisé 59 prélèvements pour lesquels les résultats d'analyses par chromatographie liquide avec détection en spectrofluorescence, spécifique des hydrocarbures aromatiques, figurent au tableau n° 1 et sont représentés sur la carte n° 2.

Dans un rayon de 5 nautiques autour de l'épave, si l'on exclut un prélèvement réalisé dans la nappe elle-même, on peut constater que pour 13 échantillons prélevés, la teneur moyenne en hydrocarbures aromatiques était de 11,6 mg/kg avec un maximum de 34,3 mg/kg.

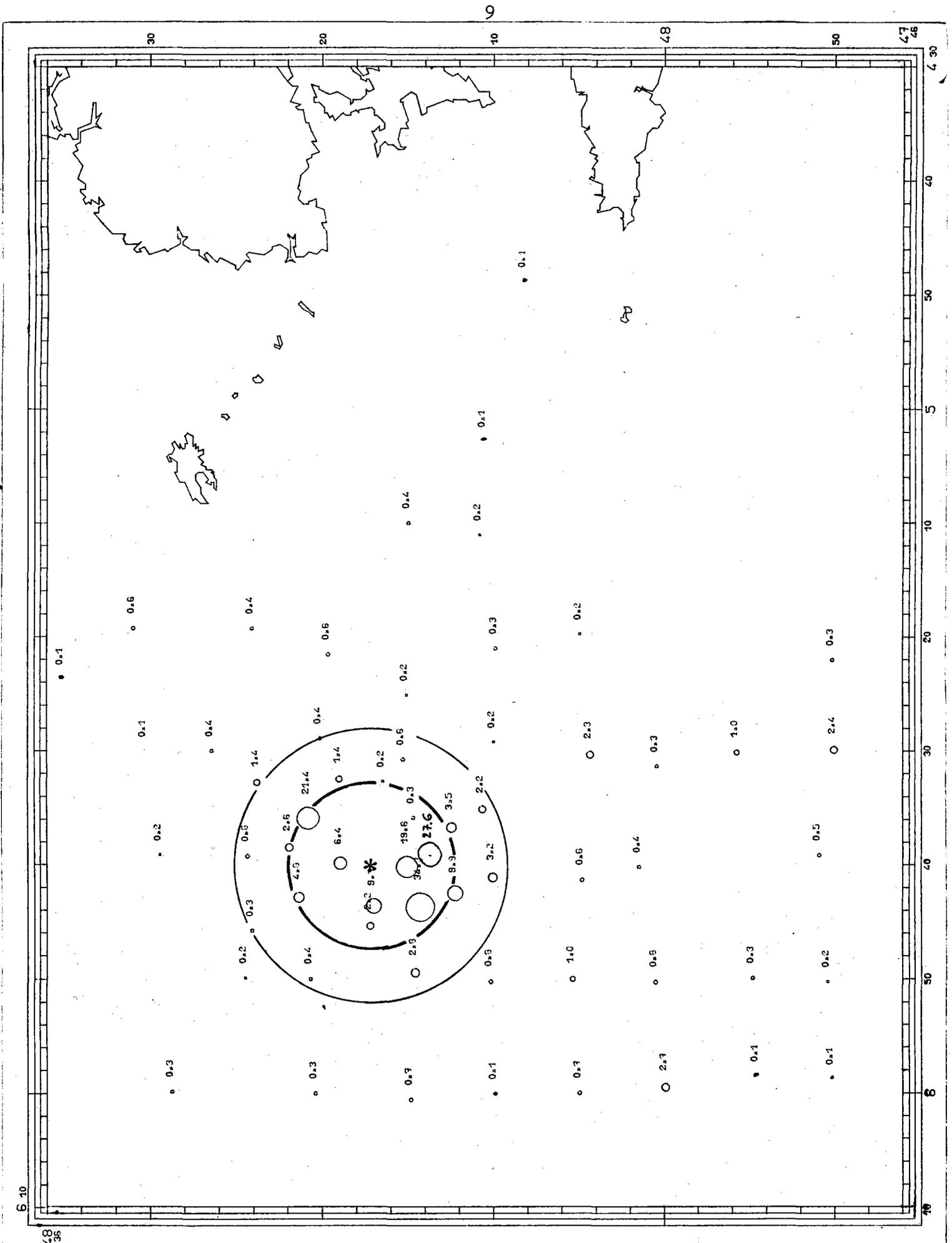
Dans l'espace périphérique allant jusqu'à une distance de 8 nautiques autour de l'épave sur 8 échantillons, la moyenne observée est de 1,8 mg/kg avec un maximum de 3,2 mg/kg. Au-delà du cercle des 8 nautiques, les teneurs moyennes en hydrocarbures aromatiques sont faibles. Seules 3 stations sur 37 présenteraient des teneurs supérieures à 1 mg/kg. Les résultats qui y sont obtenus peuvent être considérés comme douteux, en effet ces stations sont réparties géographiquement de façon aléatoire et par ailleurs à ce niveau de sensibilité, on ne peut exclure que quelques échantillons puissent être souillés sur le bateau au moment du prélèvement quelles que soient les précautions prises. Si l'on exclut ces trois valeurs, la teneur moyenne en hydrocarbures aromatiques à l'extérieur du cercle des 8 milles serait de 0,24 mg/kg. C'est à dire que l'on se trouve à ce niveau tout à fait dans le bruit de fond naturel et que ces résultats ne peuvent en aucun cas permettre de conclure à une influence quelconque du "Gino" dans les sédiments au-delà d'un rayon de 8 milles.

| N° Station | Lat. moyenne | Long. moyenne | C S J muscle | C S J viscères | Sédiment |
|---------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|----------|
| 1 | 4750.00 | 503.15 | - | - | - |
| 2 | 4750.00 | 510.30 | - | - | - |
| 3 | 4750.10 | 522.00 | 2.00 | 5.30 | 0.30 |
| 4 | 4750.00 | 529.90 | 1.80 | 3.70 | 2.40 |
| 5 | 4750.90 | 539.15 | 2.10 | 4.90 | 0.50 |
| 6 | 4750.40 | 550.20 | 2.40 | 10.10 | 0.20 |
| 7 | 4750.10 | 558.75 | 2.30 | 5.90 | 0.10 |
| 8 | 4759.90 | 559.50 | 3.60 | 8.80 | 2.70 |
| 9 | 4800.50 | 550.30 | 5.10 | 7.50 | 0.80 |
| 10 | 4801.45 | 540.20 | 4.50 | 12.90 | 0.40 |
| 11 | 4800.40 | 531.35 | 5.00 | 5.70 | 0.30 |
| 15 | 4808.24 | 448.80 | 0.70 | 5.50 | 0.10 |
| 16 | 4807.55 | 458.40 | 1.10 | 3.40 | - |
| 18 | 4804.90 | 519.70 | 1.10 | 6.30 | 0.20 |
| 19 | 4804.30 | 530.35 | - | - | 2.30 |
| 20 | 4804.79 | 541.35 | 5.00 | 11.70 | 0.60 |
| 21 | 4805.35 | 550.00 | 8.40 | 11.00 | 1.00 |
| 22 | 4804.94 | 600.00 | 2.70 | 12.20 | 0.70 |
| 23 | 4809.89 | 600.00 | - | - | 0.10 |
| 24 | 4810.15 | 550.25 | 21.00 | 36.50 | 0.80 |
| 25 | 4811.99 | 546.95 | 86.40 | 95.00 | - |
| 26 | 4810.00 | 541.15 | 10.00 | 34.00 | 3.20 |
| 27 | 4811.35 | 531.30 | 7.60 | 26.50 | - |
| 28 | 4809.95 | 529.20 | 5.80 | 4.80 | 0.20 |
| 29 | 4809.85 | 521.00 | 3.20 | 5.20 | 0.30 |
| 30 | 4810.80 | 511.05 | 2.20 | 4.00 | 0.20 |
| 31 | 4810.55 | 502.80 | 1.00 | 3.30 | 0.10 |
| 32 | 4815.00 | 500.75 | - | - | - |
| 33 | 4814.95 | 510.00 | 1.60 | 4.10 | 0.40 |
| 34 | 4815.05 | 525.10 | 3.40 | 6.50 | 0.20 |
| 35 | 4815.25 | 530.80 | 9.70 | 16.20 | 0.60 |
| 36 | 4816.40 | 532.70 | - | - | 0.20 |
| 37 | 4814.65 | 535.85 | - | - | 0.30 |
| 38 | 4813.25 | 539.15 | - | - | 27.60 |
| 39 | 4814.24 | 543.70 | - | - | 34.30 |
| 40 | 4817.15 | 545.40 | - | - | 2.20 |

Tableau 1 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques dans les coquilles Saint-Jacques (CSJ) et les sédiments. Mesure par HPLC avec détecteur spectrofluorimétrique. Les résultats sont exprimés en mg/kg de poids sec.

| N° Station | Lat. moyenne | Long. moyenne | C S J muscle | C S J viscères | Sédiment |
|---------------|-----------------|------------------|-----------------|-------------------|----------|
| 41 | 4814.54 | 549.45 | 83.00 | 118.90 | 2.80 |
| 42 | 4814.80 | 600.60 | 2.50 | 10.20 | 0.70 |
| 43 | 4820.35 | 600.00 | 3.30 | 8.90 | 0.30 |
| 44 | 4820.65 | 550.00 | 30.60 | 22.60 | 0.40 |
| 45 | 4819.35 | 545.65 | 87.70 | 122.20 | - |
| 46 | 4821.30 | 542.90 | 32.10 | 514.50 | 4.80 |
| 47 | 4821.85 | 538.50 | 160.90 | 287.50 | 2.60 |
| 48 | 4820.75 | 535.90 | - | - | 21.40 |
| 49 | 4818.95 | 532.50 | 20.40 | 57.20 | 1.40 |
| 50 | 4820.09 | 528.90 | 6.50 | 14.60 | 0.40 |
| 51 | 4819.60 | 521.60 | 3.80 | 7.40 | 0.60 |
| 52 | 4824.00 | 511.50 | 2.70 | 3.00 | - |
| 53 | 4824.05 | 519.25 | 2.00 | 7.00 | 0.40 |
| 54 | 4826.40 | 530.00 | 13.30 | 54.10 | 0.40 |
| 55 | 4823.75 | 532.80 | - | - | 1.40 |
| 56 | 4824.30 | 539.30 | 86.10 | 140.70 | 0.80 |
| 57 | 4824.05 | 545.80 | 31.80 | 71.00 | 0.30 |
| 58 | 4824.45 | 549.90 | 5.30 | 17.20 | 0.20 |
| 59 | 4824.59 | 600.70 | 1.60 | 3.60 | - |
| 60 | 4828.70 | 559.85 | 1.80 | 5.20 | 0.30 |
| 61 | 4829.80 | 551.80 | 3.00 | 6.70 | - |
| 62 | 4829.39 | 539.15 | - | - | 0.20 |
| 63 | 4830.30 | 530.00 | - | - | 0.10 |
| 64 | 4830.95 | 519.30 | - | - | 0.60 |
| 70 | 4754.55 | 558.50 | 2.10 | 6.00 | 0.10 |
| 71 | 4754.80 | 549.90 | 2.10 | 8.20 | 0.30 |
| 72 | 4755.50 | 539.30 | 3.40 | 6.20 | - |
| 73 | 4755.70 | 530.15 | 1.60 | 3.80 | 1.00 |
| 75 | 4835.09 | 523.70 | - | - | 0.10 |
| 76 | 4835.65 | 516.40 | - | - | - |
| 77 | 4816.94 | 543.65 | - | - | 9.70 |
| 78 | 4818.89 | 539.90 | - | - | 6.40 |
| 79 | 4817.20 | 537.95 | - | - | - |
| 80 | 4815.00 | 540.20 | - | - | 19.60 |
| 90 | 4810.60 | 535.15 | - | - | 2.20 |
| 91 | 4812.40 | 536.70 | - | - | 3.50 |
| 92 | 4812.20 | 542.50 | - | - | 9.90 |

Tableau 1 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques dans les coquilles Saint-Jacques (CSJ) et les sédiments - Mesure par HPLC avec détecteur spectrofluorimétrique. Les résultats sont exprimés en mg/kg de poids sec.
(fin)



Carte n° 2 : Avril 1981 - Teneurs en hydrocarbures aromatiques dans les sédiments (résultats en mg/kg de poids sec) - Mesure en HPLC - Détection en fluorescence.

Par comparaison à la situation constatée en mars 1980 au cours de la campagne "Gino I", il faut constater tout d'abord que la zone proche de l'épave se trouve mieux définie du fait d'un plus grand nombre d'échantillons à l'intérieur du cercle des 8 milles. Dans cette zone centrale, l'évolution serait toutefois mineure. Par contre à l'extérieur de ce périmètre, la situation peut être considérée en voie d'amélioration puisqu'on y trouvait précédemment 12 stations avec des teneurs supérieures à 1 mg/kg réparties avec une dominante nord-sud assez marquée.

A ces résultats chiffrés, il convient d'ajouter les observations visuelles que nous avons pu faire sur le site pendant la campagne. Plusieurs échantillons peu éloignés de l'épave ont laissé voir des irrisations qui dénotent une dispersion particulaire de la nappe. En effet les hydrocarbures dissous n'auraient pu donner lieu à un tel phénomène. Cette dispersion est cependant faible si l'on la relie aux teneurs maximales mesurées.

COQUILLES SAINT-JACQUES

Comme tous les coquillages filtreurs, les coquilles Saint-Jacques amplifient les phénomènes de pollutions et en particulier avec les hydrocarbures qu'ils accumulent dans leurs tissus. Ces coquillages sont donc particulièrement intéressants pour délimiter l'extension maximum du phénomène. En corollaire, là où ces coquillages n'ont pas accumulé d'hydrocarbures, on peut être pratiquement sûr que la pollution n'existe pas.

Lors de la campagne "Gino I", nous avons exclu de nos recherches le périmètre de 5 milles situé autour de l'épave afin d'éviter les risques de souillure du matériel. Mais l'intensité des phénomènes constatés sur les coquilles Saint-Jacques nous a incité à inclure aussi des observations à l'intérieur de ce périmètre pour la campagne "Gino II".

Au total 76 stations ont été prospectées pour les coquilles Saint-Jacques. La pêche a été positive pour 50 stations avec des rendements variables. Pour 7 stations situées soit dans le nord-ouest d'Ouessant, soit dans le sud-ouest de Sein, les fonds rocheux expliquent l'absence de collecte. A cette exception près il est remarquable que 16 stations à collecte nulle soient situées à proximité immédiate du "Gino" ; 14 d'entre elles étant à l'intérieur du périmètre des 5 nautiques.

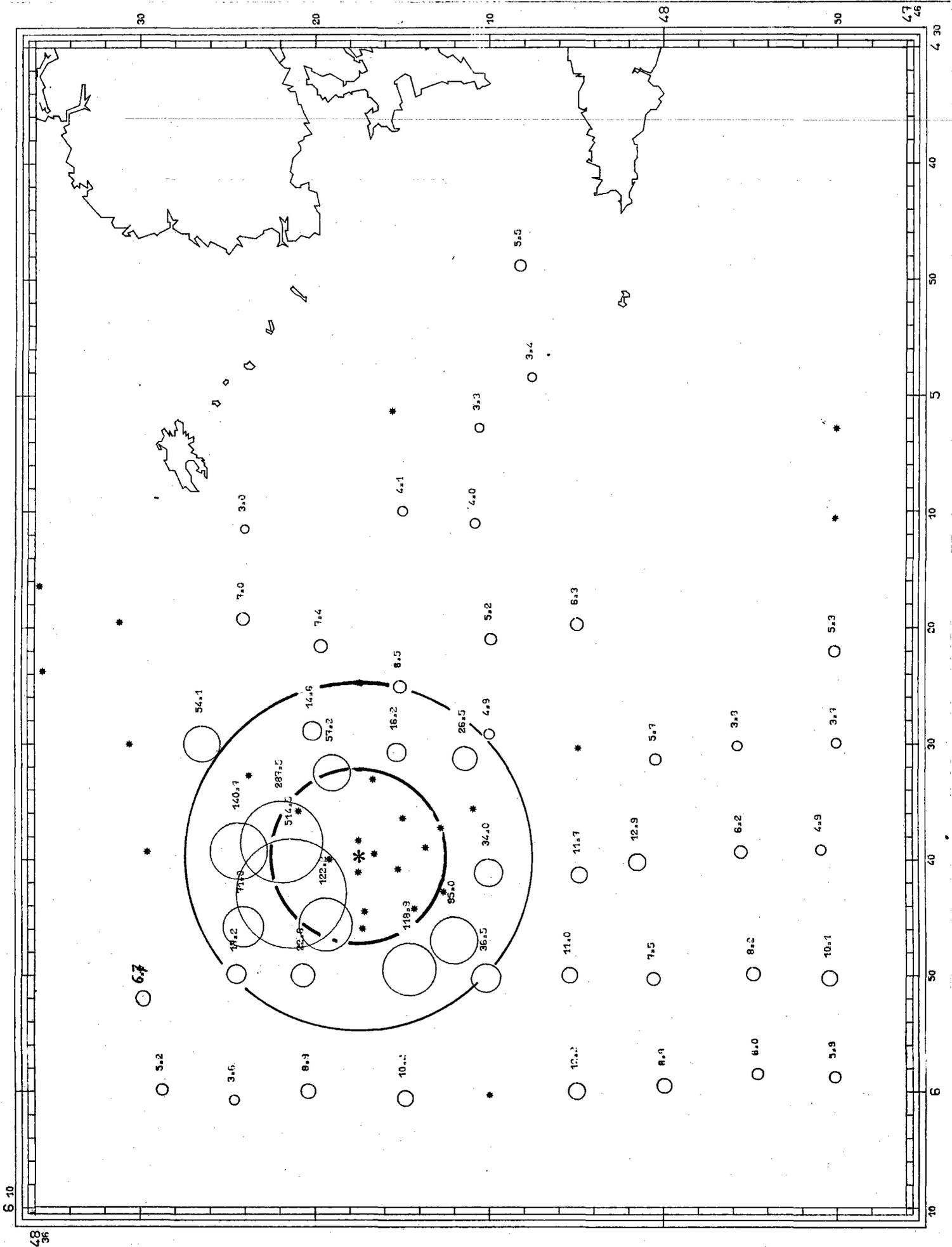
Pour les échantillons prélevés, tenant compte des constatations faites l'année précédente, nous avons analysé d'une part le muscle adducteur, d'autre part l'ensemble des viscères. Nous avons remarqué en effet que les teneurs dans le corail étaient en moyenne identiques à celles du reste des viscères. Les résultats des mesures faites en chromatographie liquide avec détection en spectrofluorescence apparaissent dans le tableau 1 et sont représentés sur les cartes 3 et 4.

L'examen des résultats (figure 1) montre qu'il existe une corrélation positive entre les valeurs mesurées dans le muscle et celles mesurées dans les viscères ($y = 1,558 x + 3,223$; $R = 0,972$). On peut donc pour l'examen des répartitions géographiques se limiter aux résultats obtenus sur les viscères qui sont donc en moyenne une fois et demie plus contaminés que le muscle.

Si l'on considère un périmètre de 10 milles autour de l'épave, tous les échantillons notablement contaminés y sont inclus à l'exception de la station n° 54 qui en est cependant très proche et qu'on peut y rattacher. Dans l'aire ainsi définie la teneur moyenne en hydrocarbures dans les viscères est de 107,5 mg/kg avec un écart-type de 132 mg/kg.

Pour les stations plus éloignées, la teneur moyenne n'est que de 6,6 mg/kg avec un écart-type de 2,8 mg/kg. La très légère contamination que l'on pourrait être tenté de discerner dans le sud de l'épave est donc difficile à prouver si l'on tient compte des variations biologiques normales et de l'incertitude analytique.

../..



Carte n° 4 : Avril 1981 - Teneurs en hydrocarbures aromatiques dans les viscères de coquilles Saint-Jacques (résultats en mg/kg de poids sec) - Mesure par HPLC - Détection en fluorescence.

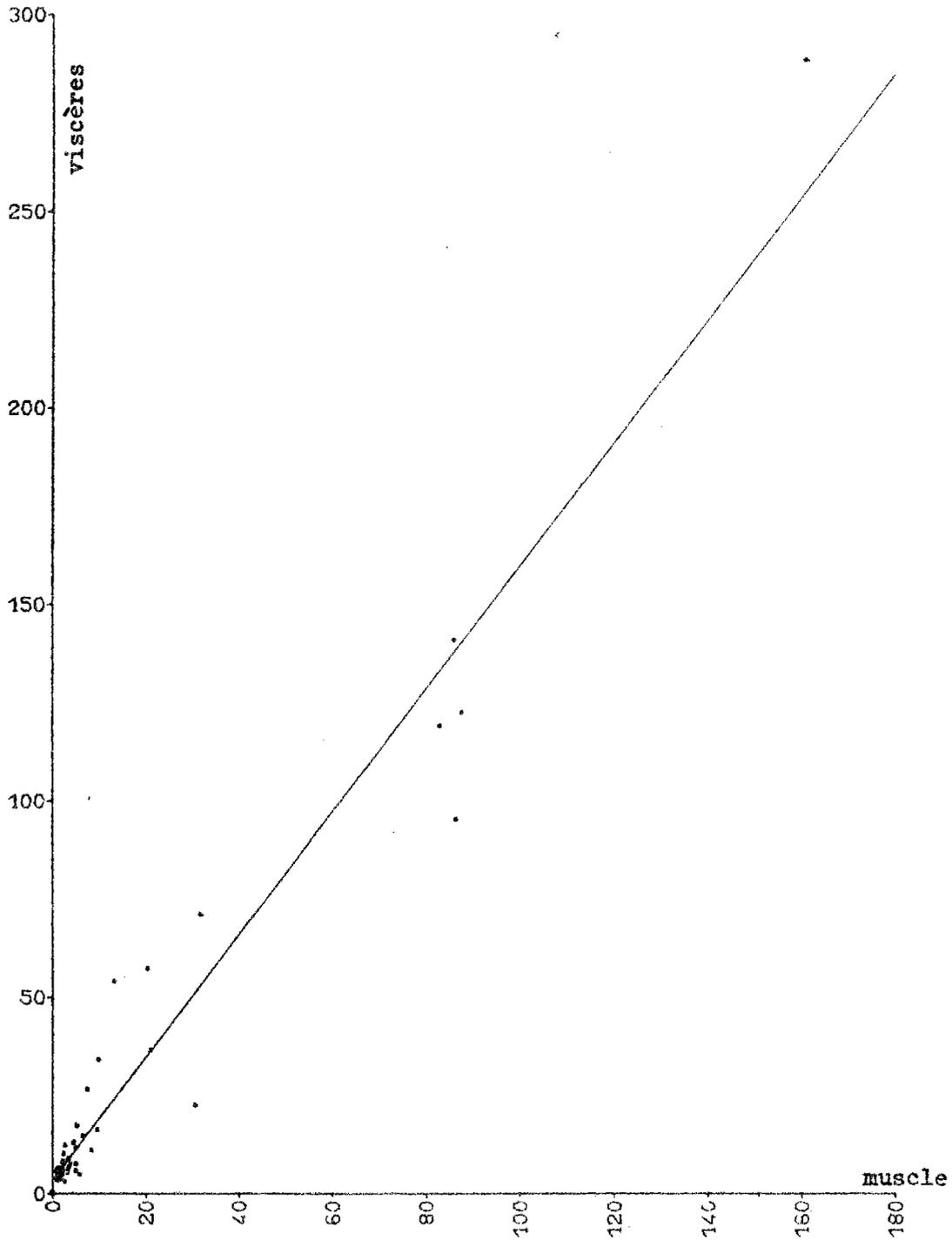


Figure 1 : Corrélation des teneurs en hydrocarbures dans le muscle et les viscères des coquilles Saint-Jacques ($y = 1,558 x + 3,223$; $R = 0,972$).

La corrélation entre hydrocarbures dans les sédiments et hydrocarbures dans les viscères des coquilles Saint-Jacques n'est pas satisfaisante ($R = 0,5$) ce qui s'explique très bien si l'on tient compte du mode de dispersion particulière de la nappe d'hydrocarbures. Toutefois, l'absence de corrélation entre les échantillons pris individuellement n'exclut absolument pas une corrélation beaucoup plus évidente pour les zones géographiques prises globalement (figure 2).

En effet, le périmètre de 5 milles autour de l'épave correspond aux teneurs les plus fortes décelées dans les sédiments et en même temps à l'absence quasi totale de coquilles Saint-Jacques. Par ailleurs la limite de contamination déterminée pour les coquilles Saint-Jacques 10 milles déborde de peu celle que l'on a fixée pour les sédiments.

Par comparaison avec la situation constatée en 1980, il convient tout d'abord de relier l'absence de coquilles dans la zone proche de l'épave à l'état physiologique déficient, constaté lors de la précédente campagne. Les individus que nous avons trouvés en 1980 avec un muscle adducteur déliquescent et des gonades atrophiées n'ont pu résister longtemps. Seule la mortalité peut expliquer l'absence systématique de coquilles dans la zone proche. L'hypothèse d'une fuite devant la pollution ne tient pas puisqu'il faudrait justement faire abstraction de cet état physiologique rendant les déplacements impossibles.

Pour les individus subsistants, le secteur contaminé est mieux délimité qu'il ne l'était précédemment puisqu'il tient intégralement à l'intérieur du périmètre des 10 milles alors qu'on notait en 1980 une extension dans le sud de l'épave jusqu'à une distance de 20 milles.

../..

| | | | |
|-----------------|------------|------------------------------|--------------------------------|
| C. S. J. muscle | mortalités | $\bar{X} = 41 ; \sigma = 44$ | $\bar{X} = 2,8 ; \sigma = 1,6$ |
|-----------------|------------|------------------------------|--------------------------------|

| | | | |
|-------------------|------------|--------------------------------|--------------------------------|
| C. S. J. viscères | mortalités | $\bar{X} = 107 ; \sigma = 132$ | $\bar{X} = 6,6 ; \sigma = 2,2$ |
|-------------------|------------|--------------------------------|--------------------------------|

| | | | |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|
| sédiments | $\bar{X} = 11,6 ; \sigma = 11,4$ | $\bar{X} = 1,8 ; \sigma = 1,2$ | $\bar{X} = 0,24 ; \sigma = 0,1$ |
|-----------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|

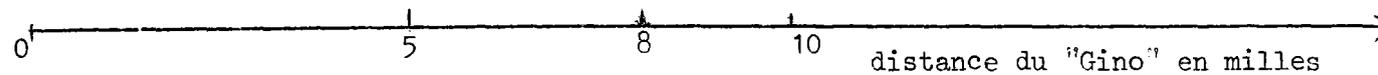


Fig. 2 : Teneurs moyennes en hydrocarbures aromatiques dans les coquilles Saint-Jacques et les sédiments dans diverses zones en relation avec leur éloignement de l'épave.

POISSONS

Les résultats négatifs obtenus à l'analyse des poissons en 1980 dans la zone du "Gino", nous ont incité à porter notre effort d'investigation exclusivement sur le foie de ces animaux qui est davantage susceptible d'accumuler les hydrocarbures aromatiques. A cet effet, 45 individus ont été prélevés à moins de 20 milles de distance de l'épave.

Les résultats obtenus par chromatographie liquide avec détection en fluorescence sont en moyenne de 2,17 mg/kg de poids sec avec un écart type de 1,3 mg/kg. Il est tout à fait impossible de relier ces valeurs à une contamination issue du "Gino" car le foie des poissons contient des composés naturels interférant lors de l'analyse.

Un complément d'examen par couplage chromatographie gazeuse spectromètre de masse assurant une analyse beaucoup plus spécifique des hydrocarbures a donné des résultats totalement négatifs.

Deux raisons peuvent expliquer cette absence de contamination des poissons :

1 - La surface du secteur contaminé tel que nous l'avons déterminé à partir des mesures dans les sédiments et coquilles Saint-Jacques est très insignifiante comparée aux déplacements des poissons les moins mobiles. Le temps de transit à travers cette zone critique est donc réduit ce qui ne serait pas le cas dans les "nurseries" proches du littoral où les très jeunes poissons peuvent séjourner.

2 - Les poissons disposent de mécanismes de détoxification enzymatiques dont les mollusques ne sont pas pourvus.

Il convient d'ajouter que lors des trois traits de chalut que nous avons réalisés pour faire les prélèvements nécessaires, aucune anomalie n'a été décelée à l'examen superficiel des poissons pêchés (ni nécroses de la Peau ni érosion de nageoires comme cela avait été constaté en Bretagne-Nord au moment de l'"Amoco-Cadiz").

CRUSTACES

Le secteur prospecté est riche en crustacés dont la pêche au casier est pratiquée de façon très active sur les fonds rocheux dans les parages de Sein et d'Ouessant. Leur distribution est cependant mal connue sur les fonds sédimentaires de la zone autour du "Gino".

Nous avons eu la chance de collecter par dragage ou chalutage 5 tourteaux (*Cancer pagurus*) aux stations 10 - 25 - 26 - 29 et 36. Fait exceptionnel, nous avons pêché 3 femelles grâinées qui ne sont pas capturées par les moyens classiques (casiers). Ceci a permis de faire des observations microscopiques sur les oeufs en plus des analyses d'hydrocarbures sur divers organes.

L'analyse des hydrocarbures aromatiques par chromatographie liquide avec détecteur spectrofluorimétrique a permis d'obtenir les résultats suivants (tableau 2).

| Station (sexe) | Oeufs | Hépatopancréas | Branchies | Muscle |
|----------------|-------|----------------|-----------|--------|
| 10 (F) | 0,5 | 1,4 | 1,7 | / |
| 25 (M) | / | 21,3 | 6,6 | / |
| 26 (F) | 1,3 | 2,9 | 16,7 | / |
| 29 (M) | / | 5,6 | 1,1 | / |
| 36 (F) | 0,7 | 0,9 | 7,6 | 0,3 |

Tableau 2 : Teneurs en hydrocarbures aromatiques dans les tourteaux (*Cancer pagurus*). Mesure par HPLC avec détection en fluorescence. Les résultats sont exprimés en mg/kg de poids sec.

L'analyse de ces résultats montre que les oeufs ne semblent pas contenir de quantités significatives d'hydrocarbures aromatiques. Il en est de même pour l'échantillon de muscle analysé. Par contre l'hépto-pancréas en contient davantage avec une accentuation du phénomène chez les individus mâles. Dans les branchies les résultats sont assez dispersés mais les individus prélevés aux stations 25 - 26 et 36 semblent légèrement contaminés.

Un examen complémentaire par couplage chromatographie en phase gazeuse/spectromètre de masse a permis de caractériser sur les branchies du tourteau prélevé à la station 26 la présence de séries homologues : C_1 , C_2 , C_3 et C_4 phénanthrènes ainsi que C_2 et C_3 dibenzothiophènes (cf annexe III). Les autres composants y inclus le benzopyrène ne sont pas décelables au spectromètre de masse leur niveau de présence éventuel étant inférieur au seuil de détection.

A l'examen microscopique il n'a été décelé aucune anomalie particulière sur les oeufs de tourteaux pêchés. On serait donc tenté de les considérer comme viables, mais aucune preuve formelle ne permet de l'affirmer avec une certitude absolue car il faudrait pour cela suivre in-situ l'évolution larvaire pendant une période longue ce qui n'est pas techniquement réalisable.

IDENTIFICATION DES HYDROCARBURES DANS LA MATIERE VIVANTE

A L'AIDE DU SPECTROMETRE DE MASSE

Une série d'échantillons présélectionnés d'après les résultats obtenus en chromatographie liquide a fait l'objet d'examens plus détaillés pour déterminer la nature des hydrocarbures aromatiques présents en utilisant un ensemble de chromatographie en phase gazeuse muni d'une colonne capillaire couplé avec un spectromètre de masse. On a utilisé une colonne capillaire en silice fondue garnie de silicones SP 2100. Le gaz vecteur était l'hélium, la température programmée de 150° à 280° C à la vitesse de 5° par minute. L'acquisition des données était réalisée sur spectre complet dans la gamme $50 < m/e < 350$ à la cadence d'un spectre par seconde ce qui permet aussi bien de retracer les chromatogrammes sur des ions spécifiques que de déterminer le spectre de masse des composés pour les identifier.

Pour les coquilles Saint-Jacques, nous avons choisi les stations 47, 41 et 10 pour lesquelles les teneurs en hydrocarbures dans les viscères mesurées par HPLC étaient respectivement de 287, 118 et 12,9 mg/kg. Les chromatogrammes et spectres de masses correspondant à ces analyses ont été rassemblés en annexe II.

Pour la station 47, le chromatogramme reconstitué sur la somme des ions compris entre 170 et 300 qui est assez représentatif des hydrocarbures aromatiques, montre la complexité du mélange à analyser. Les figures suivantes, qui représentent des chromatogrammes reconstruites sur des ions moléculaires spécifiques d'hydrocarbures particuliers, sont d'interprétation plus facile. L'identification des pics a été faite en tenant compte des spectres de masse et des temps de rétention des composés. On a pu ainsi par mesure des surfaces de pic et en prenant l'hypothèse d'un coefficient de réponse identique pour chaque hydrocarbure aromatique, rechercher la proportion relative des divers composés ou groupes d'isomères. Ces résultats figurent dans le tableau 3 ci-après en regard d'une évaluation du même type réalisée sur un échantillon d'huîtres prélevées en 1981 dans l'Aber Benoit et qui caractérise l'empreinte du pétrole de l'"Amoco-Cadiz" après 3 ans d'évolution.

Les pourcentages relatifs ainsi obtenus n'ont qu'une valeur indicative compte tenu de l'hypothèse sur le coefficient de réponse. Ces valeurs se trouvent aussi surévaluées par rapport à la réalité puisqu'on ne tient compte que des hydrocarbures identifiés qui eux-mêmes ne représentent qu'une fraction du total.

Ceci étant précisé il n'en reste pas moins vrai que l'on a dans le cas du "Gino" un profil bien particulier qui se caractérise par :

- . une proportion moindre de dibenzothiophène et de ses dérivés alkylés,
- . une proportion accrue en composés à 4 et 5 cycles aromatiques (fluoranthène, pyrène, chrysène, benzo-fluoranthène, benzopyrènes), ainsi que les composés alkylés qui leurs correspondent.

Ceci est tout à fait en accord avec les analyses qui ont été faites par l'Institut Français du Pétrole.

| Valeur du rapport m/e | Nom de l'hydrocarbure identifié | Pourcentage relatif | |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------|--------|
| | | "Amoco-Cadiz" | "Gino" |
| 184 | Dibenzothiophène | - | 0,10 |
| 198 | C1 - Dibenzothiophène (DBT) | 0,35 | 1,07 |
| 212 | C2 - DBT | 10,89 | 4,67 |
| 226 | C3 - DBT | 21,08 | 9,26 |
| 240 | C4 - DBT | 12,99 | 2,88 |
| 254 | C5 - DBT | 5,09 | - |
| 268 | C6 - DBT | 2,45 | - |
| 282 | C7 - DBT | 3,51 | - |
| 234 | Naphtobenzothiophène (NBT) | 0,71 | 2,28 |
| 248 | C1 - NBT | 4,22 | 7,29 |
| 262 | C2 - NBT | 6,58 | 5,35 |
| 276 | C3 - NBT | 1,76 | - |
| 178 | Phénanthrène | 0,18 | 0,44 |
| 192 | C1 - Phénanthrène | 0,53 | 2,65 |
| 206 | C2 - Phénanthrène | 4,56 | 8,95 |
| 220 | C3 - Phénanthrène | 10,54 | 10,73 |
| 234 | C4 - Phénanthrène | 5,09 | 6,38 |
| 202 | Fluoranthène | 1,05 | 1,10 |
| 202 | Pyrène | 0,34 | 0,38 |
| 216 | C1 - Pyrène | 0,53 | 6,06 |
| 230 | C2 - Pyrène | 2,45 | 9,95 |
| 244 | C3 - Pyrène | 1,23 | - |
| 258 | C4 - Pyrène | 0,35 | - |
| 228 | Chrysène | 1,92 | 2,25 |
| 242 | C1 - Chrysène | 1,05 | 6,99 |
| 256 | C2 - Chrysène | 0,53 | 6,06 |
| 252 | Benzo(a)fluoranthène | - | 0,60 |
| 252 | Benzo (a) pyrène | - | 0,60 |
| 252 | Benzo (e) pyrène | - | 0,76 |
| 252 | Pérylène | - | 0,19 |
| 266 | C1 - Benzopyrène | - | 2,92 |

Tableau 3 : Pourcentages relatifs des hydrocarbures identifiés au spectromètre de masse. L'échantillon "Amoco-Cadiz" correspond à des huîtres prélevées en février 1981 dans l'Aber Benoit. L'échantillon "Gino" correspond aux viscères des coquilles Saint-Jacques de la station 47 (avril 1981).

On constate également que le pétrole de l'"Amoco-Cadiz" qui à la limite aurait pu être mis en cause, a un profil tout à fait différent. On peut pour la même raison écarter tous les pétroles du Moyen Orient qui constituent l'essentiel du trafic dans les parages et qui se comportent après vieillissement et biodégradation de la même façon que la cargaison de l'"Amoco-Cadiz".

Pour la station 41, on a pu mettre en évidence l'ensemble des composés déjà trouvés à la station 47 ce qui constitue donc une confirmation. Par contre à la station 10 située à 15 milles dans le sud de l'épave, même si certains hydrocarbures fossiles semblent présents (alkyls phénanthrènes, alkyls dibenzothiophènes et alkyls chrysènes), par contre on n'a pu détecter la présence d'hydrocarbures à 5 cycles aromatiques tels que le benzopyrène .

Dans les branchies du tourteau (*Cancer pagurus*) prélevé à la station 26 on a pu caractériser des alkyls phénanthrènes (C_1 , C_2 , C_3 et C_4) ainsi que des alkyls dibenzothiophènes (C_2 et C_3). A ce niveau de présence faible, il a été impossible de mettre en évidence de façon certaine les autres hydrocarbures caractéristiques de la cargaison du "Gino". Cependant compte tenu du fait que les branchies ne sont pas un organe d'accumulation à long terme et que les échanges y sont rapides, il est fort probable que les hydrocarbures présents soient quand même issus de la cargaison du "Gino".

Enfin, dans les foies de poissons du fait à la fois du faible niveau de présence et de produits naturels interférants, l'examen par couplage GC/MS a été négatif.

../. ..

CONCLUSIONS

La campagne "Gino II" à bord du N/O "Pelagia" en avril 1981 et les études en laboratoire qui ont suivi permettent de préciser quelques-unes des constatations qui avaient déjà été faites en mars 1980 au cours de la campagne précédente.

D'abord les sédiments sont le siège d'une contamination faible mais bien caractérisée dans un rayon de 5 milles autour de l'épave du "Gino". Cette contamination est même discernable à la limite jusqu'à 8 milles mais de façon moins nette. Cette dispersion à partir de la nappe principale se ferait par fractionnement particulière plus que par solution vraie. Dans toute la zone prospectée, on a un sédiment biogène assez grossier et bien oxygéné. A aucun moment on n'a prélevé de sédiment anoxique. De ce fait et compte tenu du faible niveau de contamination, la biodégradation doit être active dans la zone considérée, y compris pour les hydrocarbures aromatiques. Ces remarques ne sont pas applicables à la nappe proprement dite qui ne faisait pas l'objet de cette prospection. En effet on peut prévoir sous cette nappe d'étendue restreinte des zones anoxiques. La campagne réalisée par le COB et l'IFP doit apporter des informations à cet égard.

Les observations faites sur les poissons n'ont pas démontré une influence quelconque de la cargaison incriminée bien que cette année nous ayons fait porter les analyses sur le foie des individus (organe d'accumulation) de préférence au muscle. Les examens ont porté en majorité sur des poissons réputés sédentaires et donc plus susceptibles d'être contaminés. Cependant la notion de sédentarisme est très relative pour des poissons adultes sur une zone très éloignée des côtes, soumise à de forts courants et dépourvue d'abris.

../..

Pour les crustacés (*Cancer pagurus*) on relève des traces de contamination qui selon toute probabilité peuvent être rattachées au "Gino". Précisons toutefois que le niveau de contamination est faible et que les observations faites sur les oeufs des femelles grainées ne montrent pas d'altérations décelables à l'examen microscopique. Ceci n'exclut pas l'absence d'impact sur la reproduction de ces animaux puisque les stades larvaires n'ont pu être étudiés.

Enfin, les coquilles Saint-Jacques constituent la clef de voûte de cette étude puisque coquillages filtreurs, elles ont la capacité de concentrer au maximum la contamination et donc de permettre d'évaluer les limites géographiques extrêmes d'influence du naufrage. Là où les coquilles Saint-Jacques sont indemnes de contamination, les autres espèces le sont à fortiori.

Il apparaît très nettement à l'examen une décroissance rapide de la contamination autour du "Gino" marqué tout d'abord par un périmètre de 5 milles à l'intérieur duquel la mortalité des coquilles est quasi totale. La zone périphérique dans un rayon de 10 milles autour de l'épave est sujette à des contaminations importantes. La nature des hydrocarbures identifiés au spectromètre de masse permet sans ambiguïté d'attribuer au "Gino" cet état de fait. Cette zone est toutefois en régression puisque la contamination s'étendait jusqu'à 20 milles vers le sud l'année précédente.

Au-delà des 10 milles, le niveau de contamination est très très faible. Il est très plausible que les quelques traces que l'on y discerne encore soient davantage liées à la cinétique d'épuration de coquillages qui en 1980 étaient notés contaminés, plus qu'à l'influence actuelle de la nappe subsistante.

Ces constatations concernant les coquilles Saint-Jacques nous permettent d'assurer que les secteurs plus éloignés (littoral ouest-Finistère ou grande vaseière) sont assurément exclus du périmètre d'influence du "Gino".

Concernant d'éventuels effets pour le consommateur, on peut affirmer d'emblée que pour les poissons et les crustacés, il n'y a aucun risque particulier du fait de l'absence totale ou des faibles teneurs rencontrées.

Pour les coquilles Saint-Jacques, les teneurs en hydrocarbures aromatiques mesurées dans le muscle sont excessives jusqu'à une distance d'environ 10 milles de l'épave. On doit cependant ajouter que la densité des coquillages sur le fond est très insuffisante pour que cette pêche soit pratiquée de façon rentable et que par conséquent il n'y a pas de problèmes à ce sujet.

L'évolution apparemment positive de la situation autour du "Gino" recevra peut être une explication par les examens de la nappe elle-même que doivent réaliser le COB et l'IFP. De toute façon une autre campagne pour l'examen des organismes vivants qui doit avoir lieu en 1982 reste indispensable.

ANNEXE I

ESTIMATION DES HYDROCARBURES AROMATIQUES PAR
CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE DANS LA MATIERE VIVANTE
ET LES SEDIMENTS

P. MICHEL

Institut scientifique et technique des Pêches maritimes

INTRODUCTION

Cette méthode est destinée à l'estimation de l'ensemble des hydrocarbures aromatiques susceptibles de donner une réponse en spectrofluorimétrie UV. De ce fait elle est significative pour l'évaluation des hydrocarbures fossiles puisque les teneurs en aromatiques biogènes sont extrêmement faibles et de plus parmi les hydrocarbures fossiles elle ne prend en compte que ceux qui sont les plus toxiques tant pour le consommateur que pour l'écosystème.

Nous avons associé la chromatographie liquide haute performance à la détection en spectrofluorescence des hydrocarbures pour trois raisons essentielles :

1 - Les échantillons de matière vivante peuvent être très riches en lipides divers qu'il est difficile de séparer parfaitement et de façon reproductible par chromatographie d'adsorption sur florasil. Or il est certain que la présence de lipides peut modifier l'intensité de fluorescence des hydrocarbures. Avec la HPLC on peut se contenter d'une purification préalable très sommaire.

2 - La présence d'oxygène dissous dans le solvant réduit considérablement le signal de fluorescence (effet de "Quencking"). Par exemple pour le benzopyrène, le dégazage du solvant par l'hélium en HPLC multiplie par 5 la réponse du détecteur. Ce facteur n'est pas maîtrisé en spectrofluorescence directe.

3 - Enfin, l'examen du profil chromatographique permet d'apprécier le nombre de cycles aromatiques puisque la durée d'élution est croissante du benzène aux hydrocarbures à 5 cycles.

La méthode décrite ici permet de mesurer 0,5 mg/kg d'hydrocarbures aromatiques à partir d'un échantillon lyophilisé de 1 g.

DESCRIPTION DE LA METHODE

I. - Matériel

- Extracteurs type Soxhlet modifiés (voir schéma joint),
- ballons de 250 ml,
- évaporateur rotatif,
- chromatographe HPLC HP 1081 isocratique avec injecteur automatique et système "backflush",
- colonne HIBAR Merck Si 60 125 mm 5 microns,
- détecteur spectrofluorimétrique "SHOEFFEL",
- hélium,
- intégrateur HP 5880 permettant une intégration du type distillation simulée.

Toute la verrerie est lavée avec détergents rincée soigneusement à l'eau distillée et placée à 300°C en étuve ventilée pendant 8 h.

II. - Produits chimiques

Tous les solvants doivent être de très haute qualité notamment ils ne doivent pas contenir de résidus non volatils et ne donneront pas de signal en fluorescence. Nous utilisons :

n-pentane SDS qualité purex

n-hexane SDS qualité Spectrosol

Acétonitrile SDS qualité Spectrosol

Florisil Merck traité au four à 600° pendant 4 h puis désactivé par 2 % d'eau.

III. - Extraction

L'extraction est faite par le pentane dans le système Soxhlet modifié décrit en annexe pendant 5 h. Elle nécessite 100 ml de pentane et 5 g de Florisil. Dans le cas de la matière vivante 1 g d'échantillon lyophilisé suffit. Pour les sédiments peu contaminés on peut traiter 10 g d'échantillon. On règle le chauffage de façon à avoir une goutte par seconde au bas du réfrigérant. Les molécules les plus polaires restent adsorbées sur Florisil et ainsi on ne risque pas de détériorer la colonne HPLC.

On évapore ensuite sous vide à l'évaporateur rotatif et on reprend par 2,5 ml d'hexane. L'échantillon est alors prêt pour l'analyse.

IV. - Analyse HPLC

Les conditions utilisées sont les suivantes :

- colonne Si 60 5 microns 125 mm Hibar Merk,
- éluant n-hexane + 0,5 % d'acétonitrile, soigneusement dégazé à l'hélium,
- température 35°C,
- débit 2 ml/mn,
- pression 70 bars environ,
- quantité injectée 10 microlitres,
- durée d'élution des hydrocarbures aromatiques 2,5 minutes puis "Backflush" pendant 5 mn,
- durée totale d'analyse 8 minutes.

Spectrofluorimètre :

- excitation 270 mn,
- émission > 310 mn (la fenêtre du photomultiplicateur servant des filtres passes-bas).

La sensibilité du spectrofluorimètre est réglée de façon à assurer à la fois la sensibilité et l'amplitude dynamique suffisante. Ces réglages dépendent de l'état de la lampe d'excitation et du photomultiplicateur.

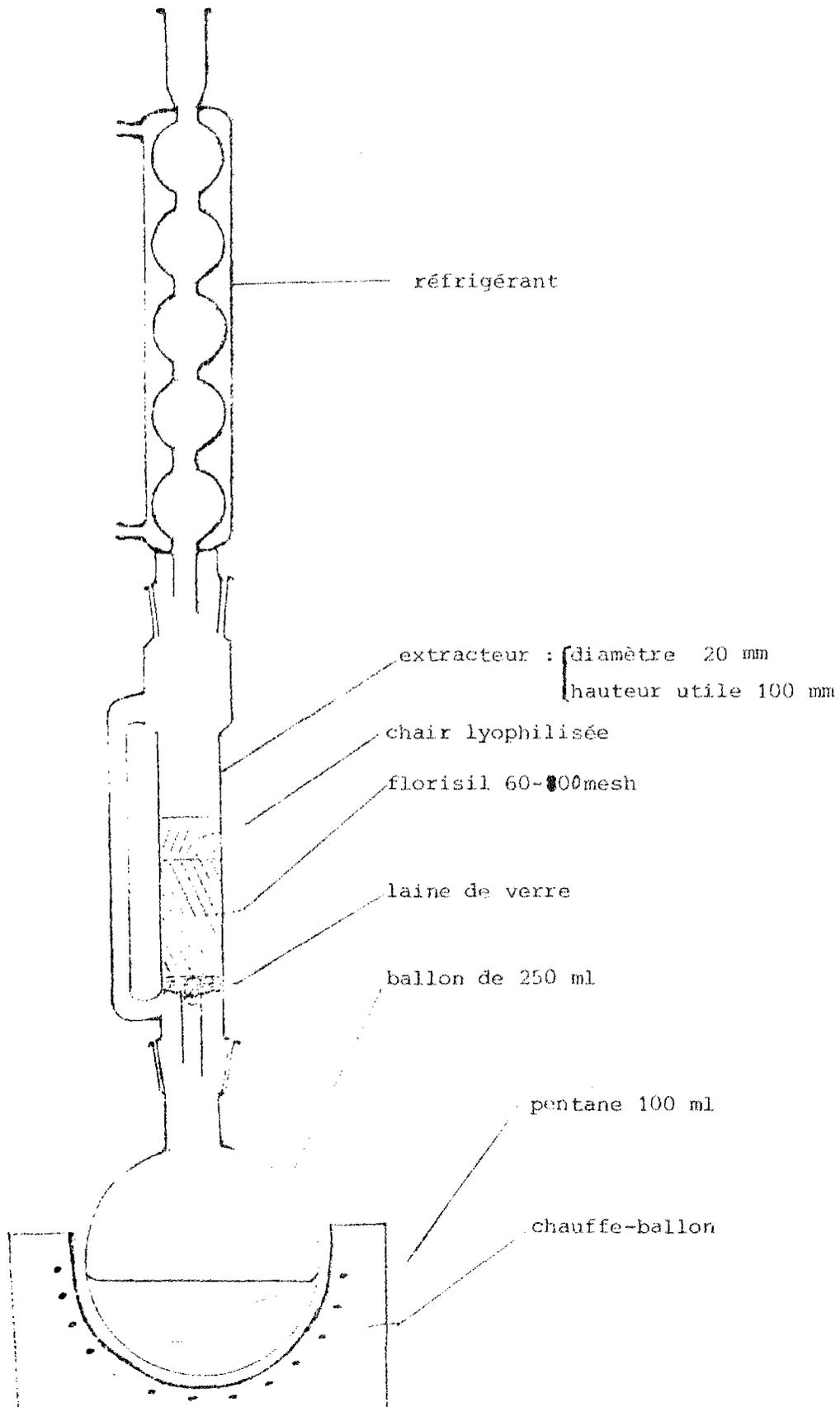
Lorsque la colonne est équilibrée et tous les réglages corrects, on a pour le chrysène un temps de rétention voisin de 2 minutes et une réponse linéaire du détecteur entre 0,5 et 200 µg injectés.

V. - Quantification

L'estimation des hydrocarbures aromatiques est faite par intégration du signal fluorimétrique dû à l'échantillon et comparaison avec celui fourni par un étalon externe, le chrysène.

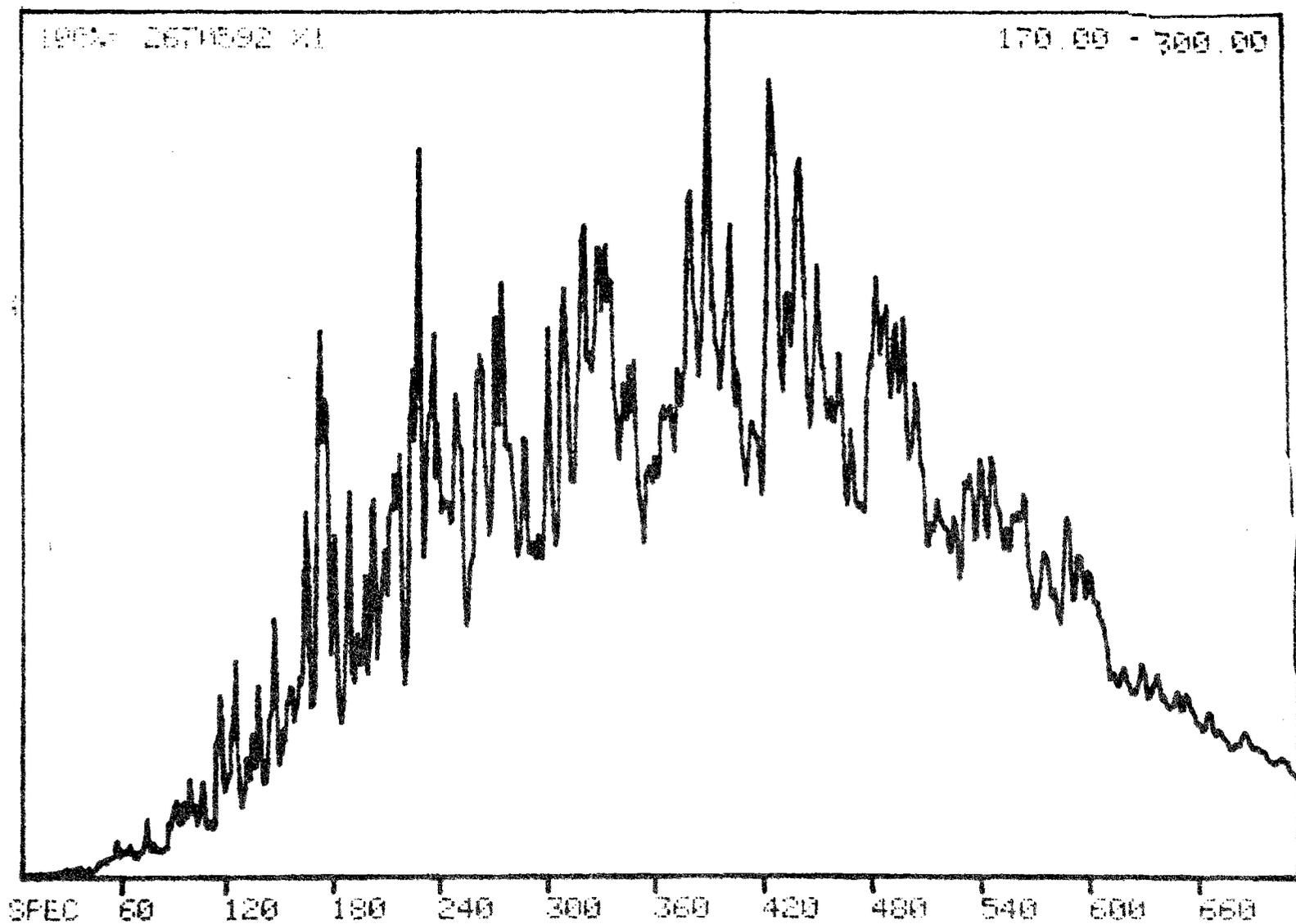
Les résultats sont exprimés en mg d'hydrocarbures aromatiques par kg d'échantillon sec.

SYSTÈME D'EXTRACTION-PURIFICATION DES HYDROCARBURES

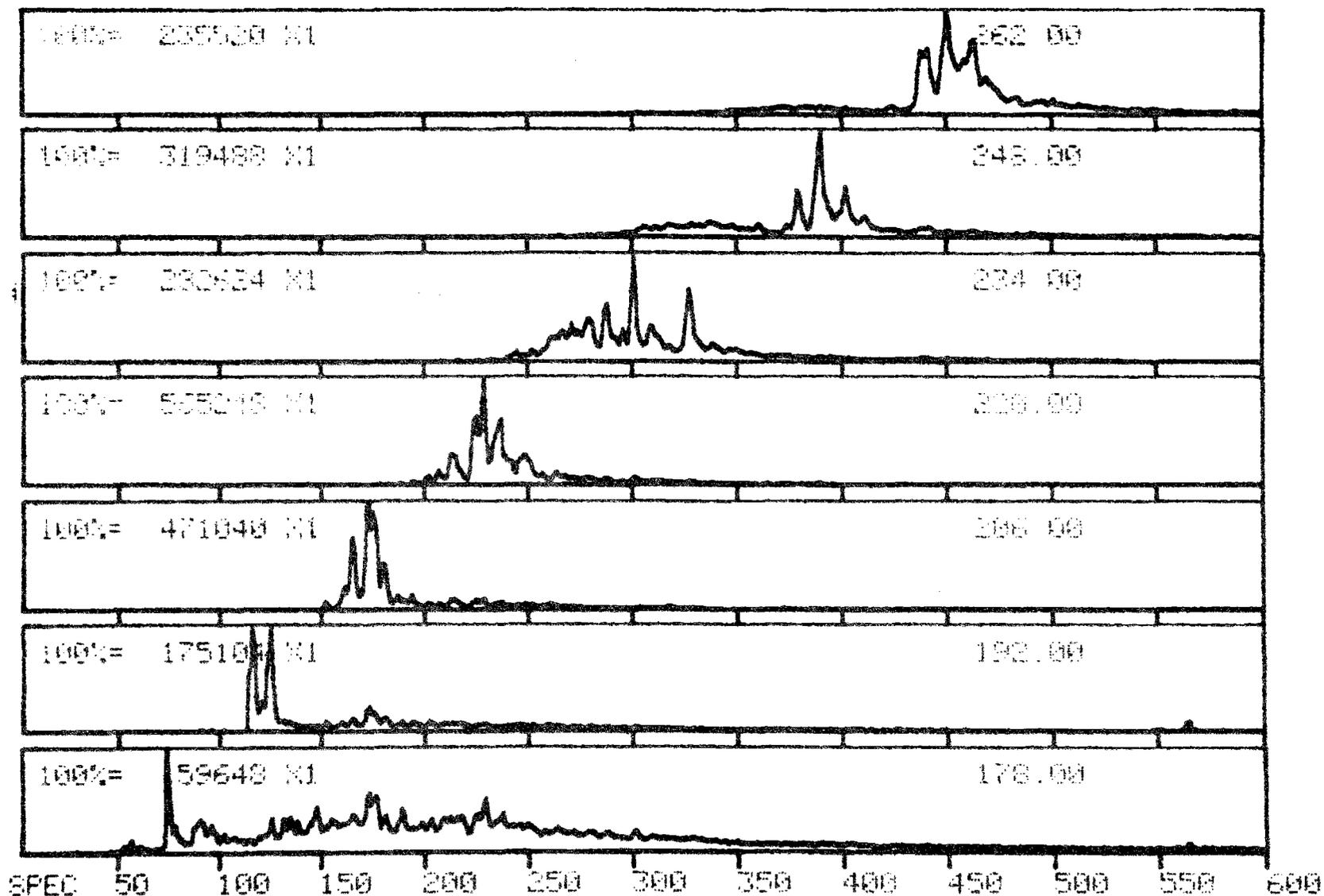


ANNEXE II

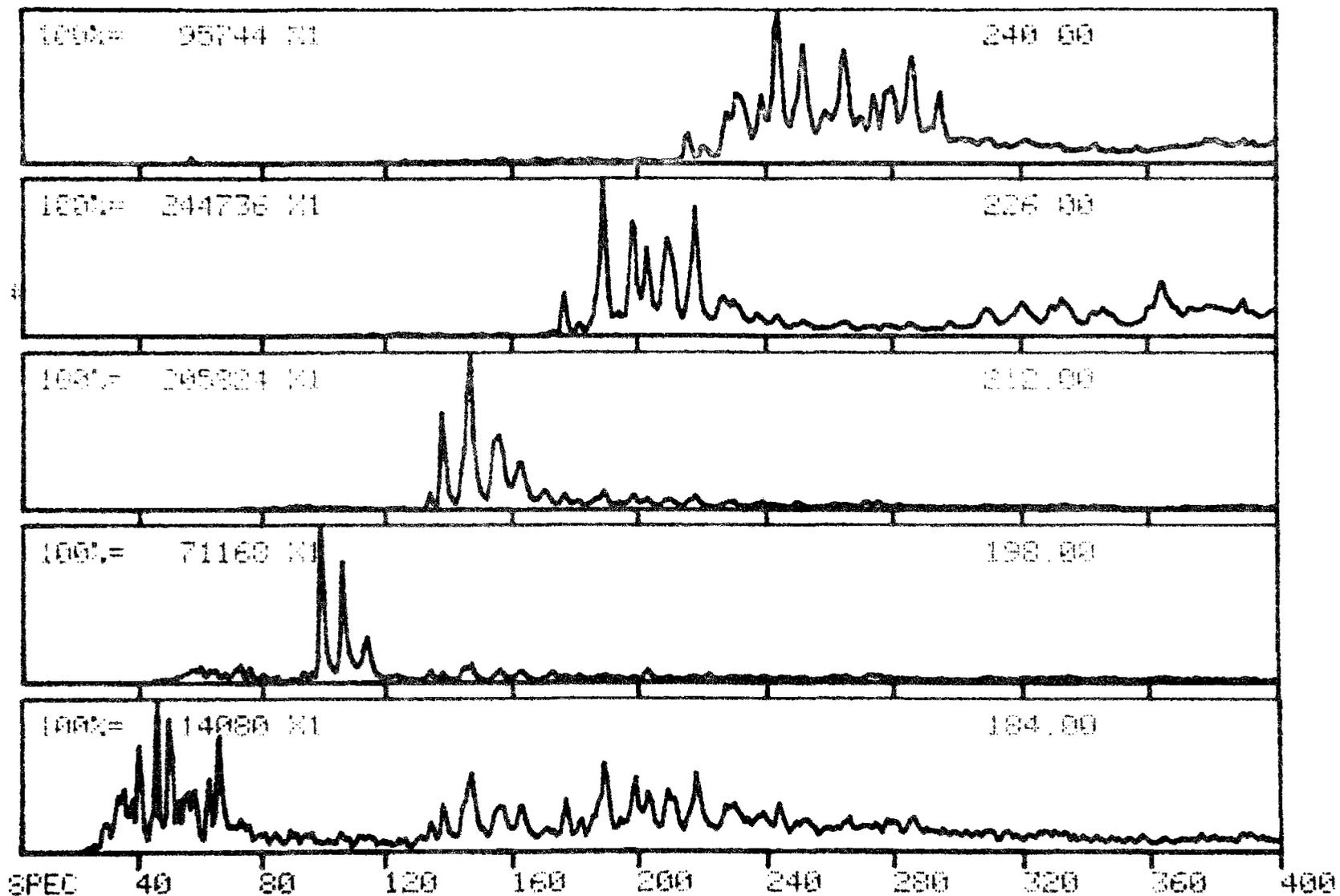
- Coquilles Saint-Jacques
- Analyse des hydrocarbures aromatiques par couplage chromatographie gazeuse/spectromètre de masse
- Quelques spectres de masses seulement sont montrés à titre d'exemples
- Les temps de rétentions ont également été pris en compte pour l'identification des hydrocarbures



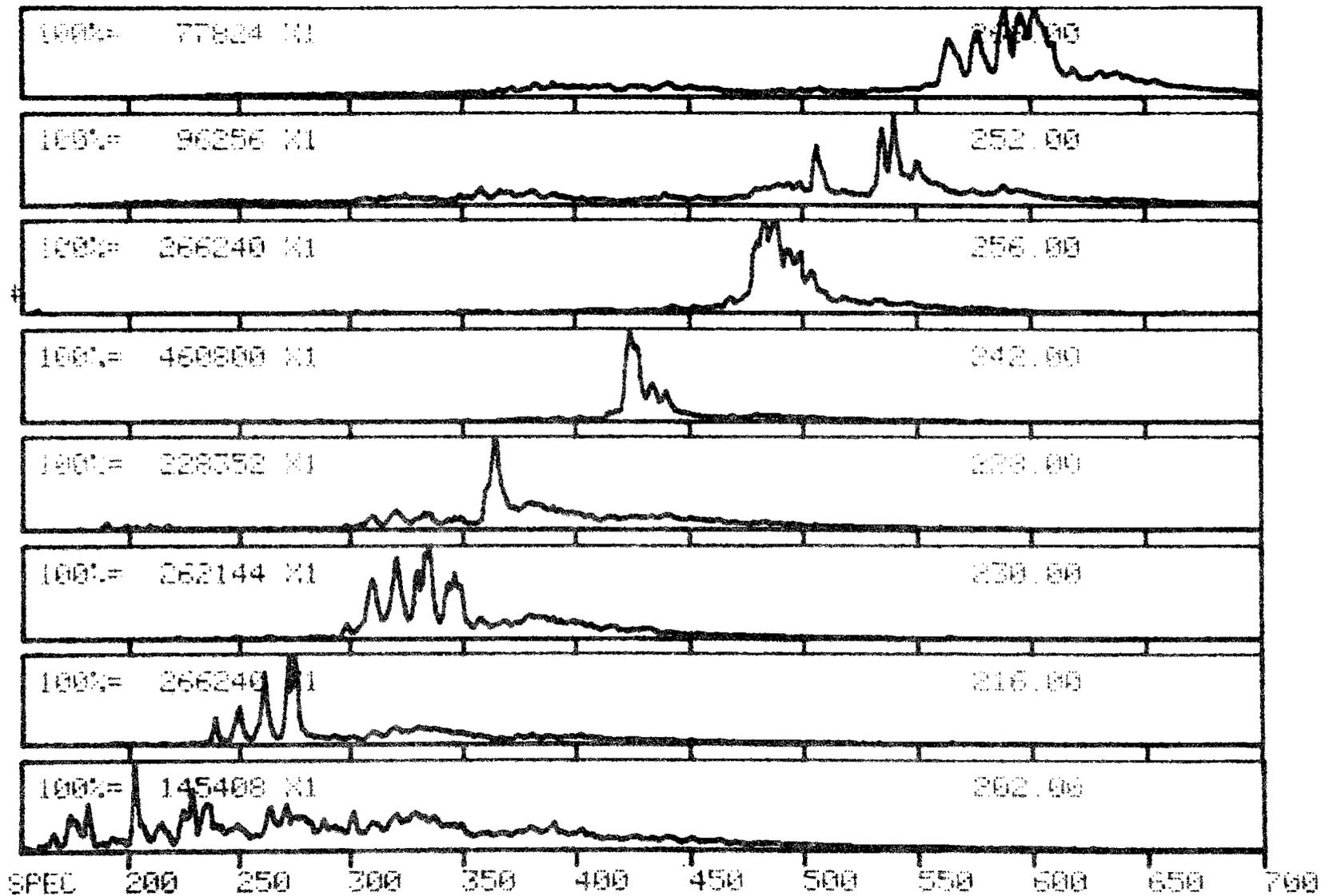
Coquilles Saint-Jacques (station 47). Ce chromatogramme reconstitué sur la somme des ions $170 < m/e < 300$ est représentatif de l'ensemble des hydrocarbures aromatiques.



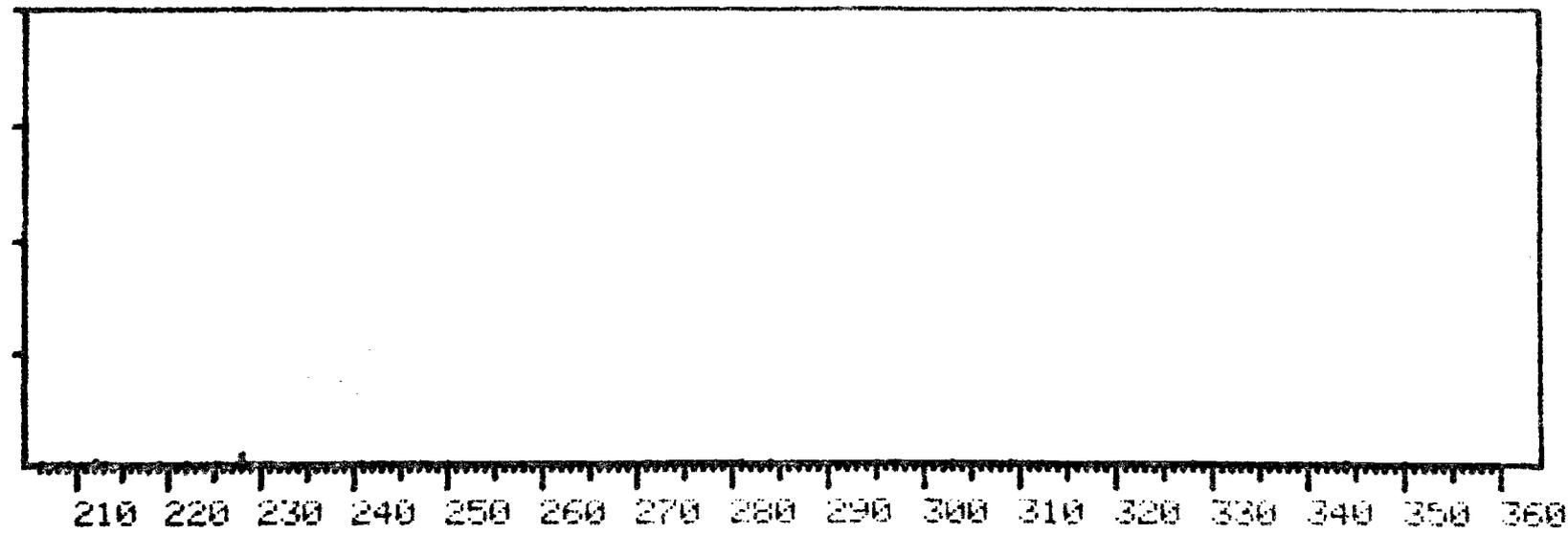
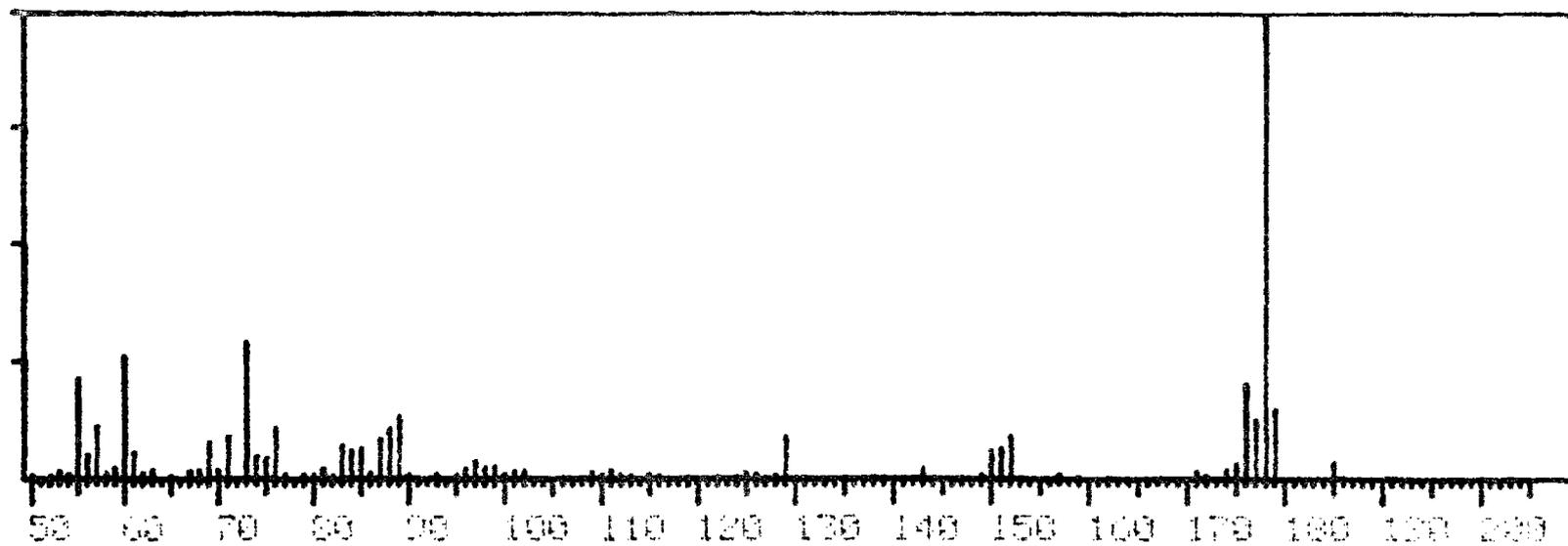
Coquilles Saint-Jacques (station 47). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont représentatifs des phénantrènes et alkyls phénantrènes ($m/e = 178, 192, 206, 220$ et 234) ainsi que des naphthobenzothiophènes et alkyls substitués ($m/e = 234, 248, 262$).



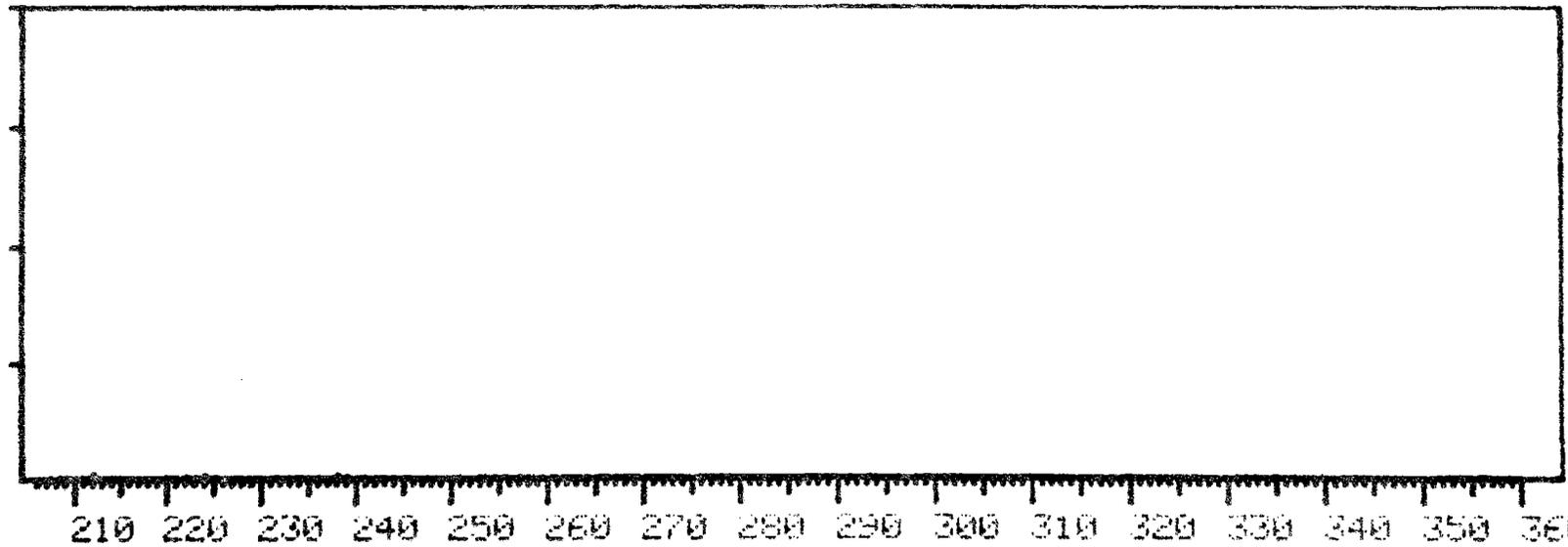
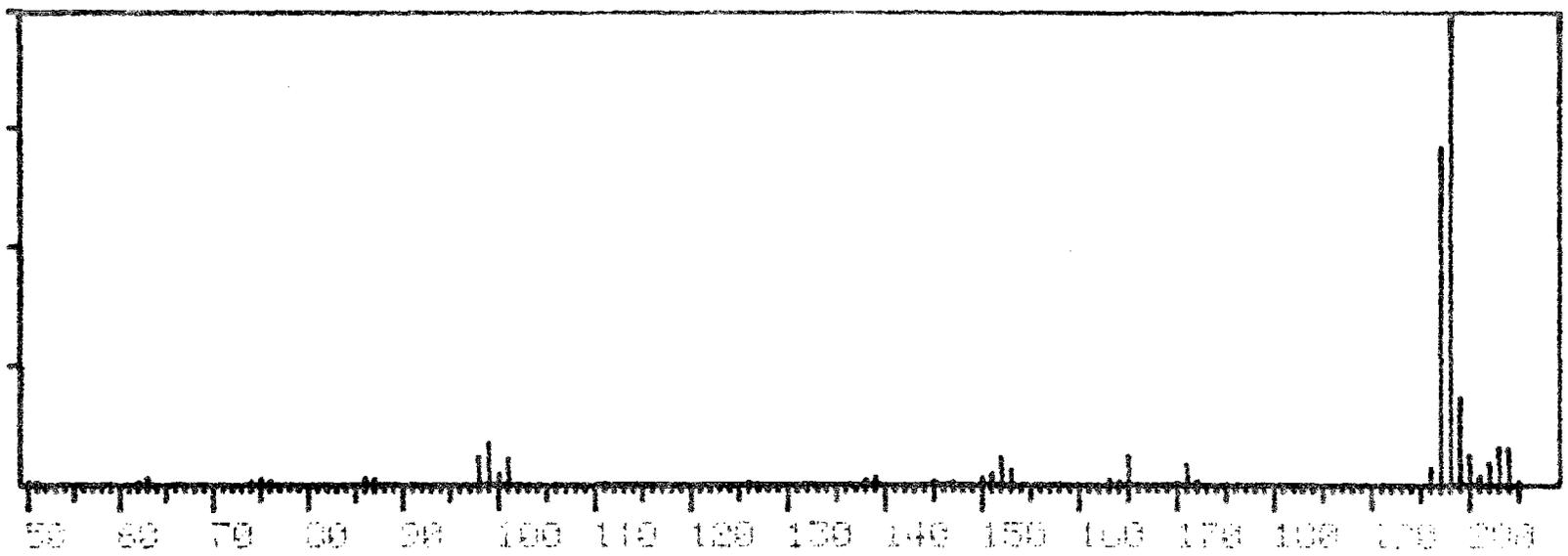
Coquilles Saint-Jacques (station 47). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont représentatifs du dibenzothiophène et de ses dérivés alkyls substitués ($m/e = 184, 198, 212, 226, 240$).



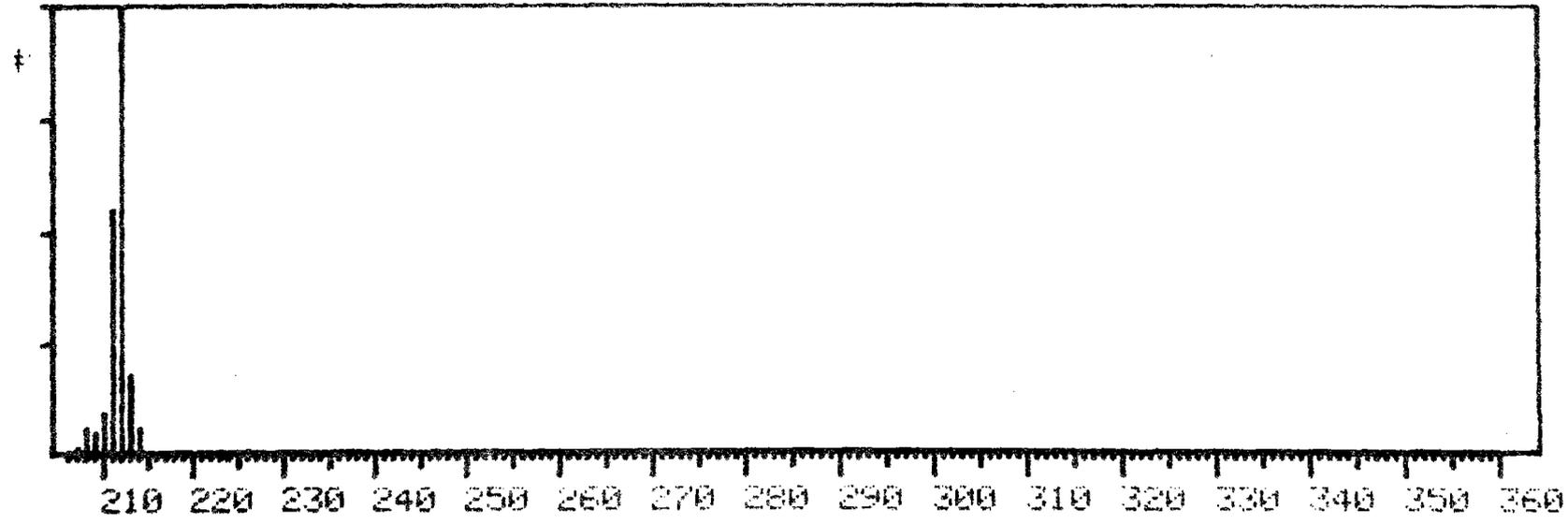
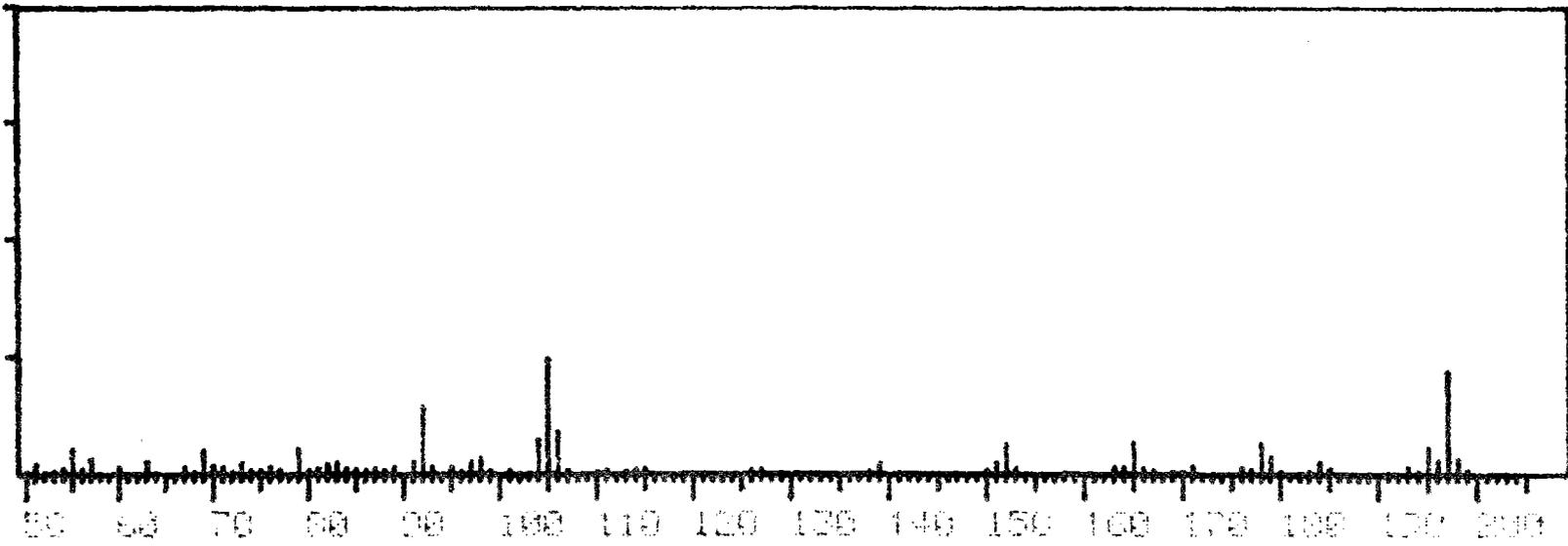
Coquilles Saint-Jacques (station 47). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont représentatifs des fluoranthènes, pyrènes et alkyls substitués ($m/e = 202, 216, 230$) du chrysène et alkyls substitués ($m/e = 228, 242, 256$) des benzofluoranthènes, benzo (a) pyrène, benzo (e) pyrène et pérylène ($m/e = 252$) et de leurs méthyls substitués ($m/e = 266$).



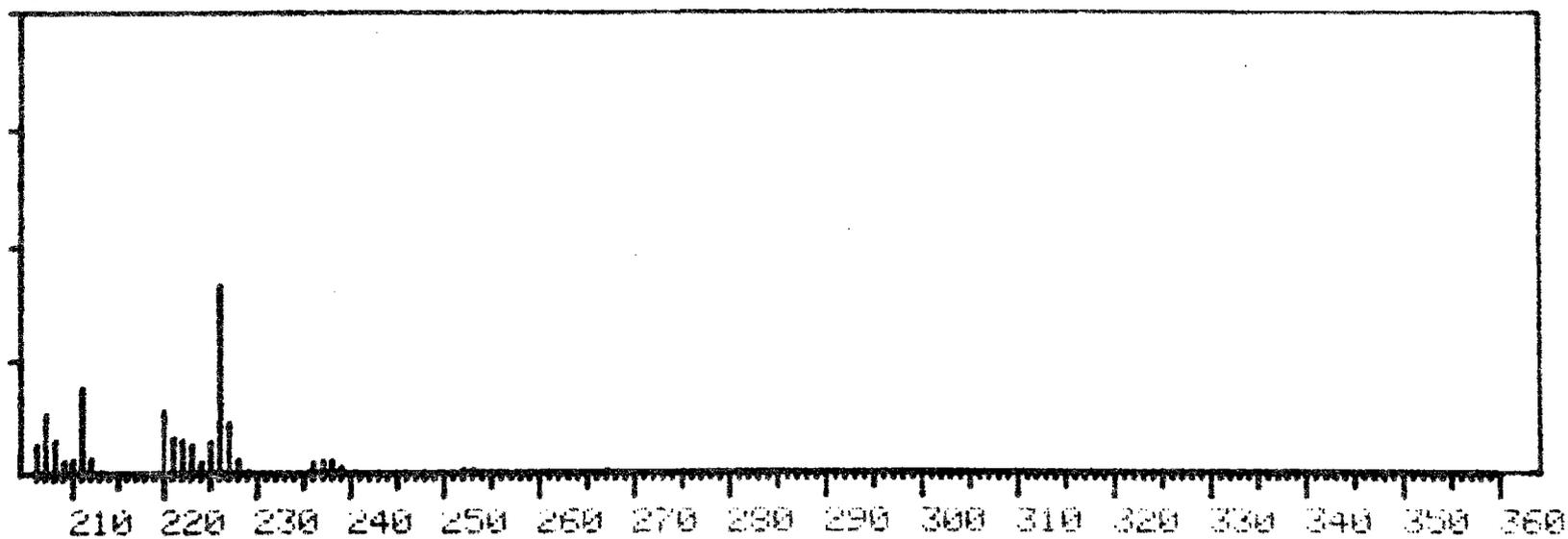
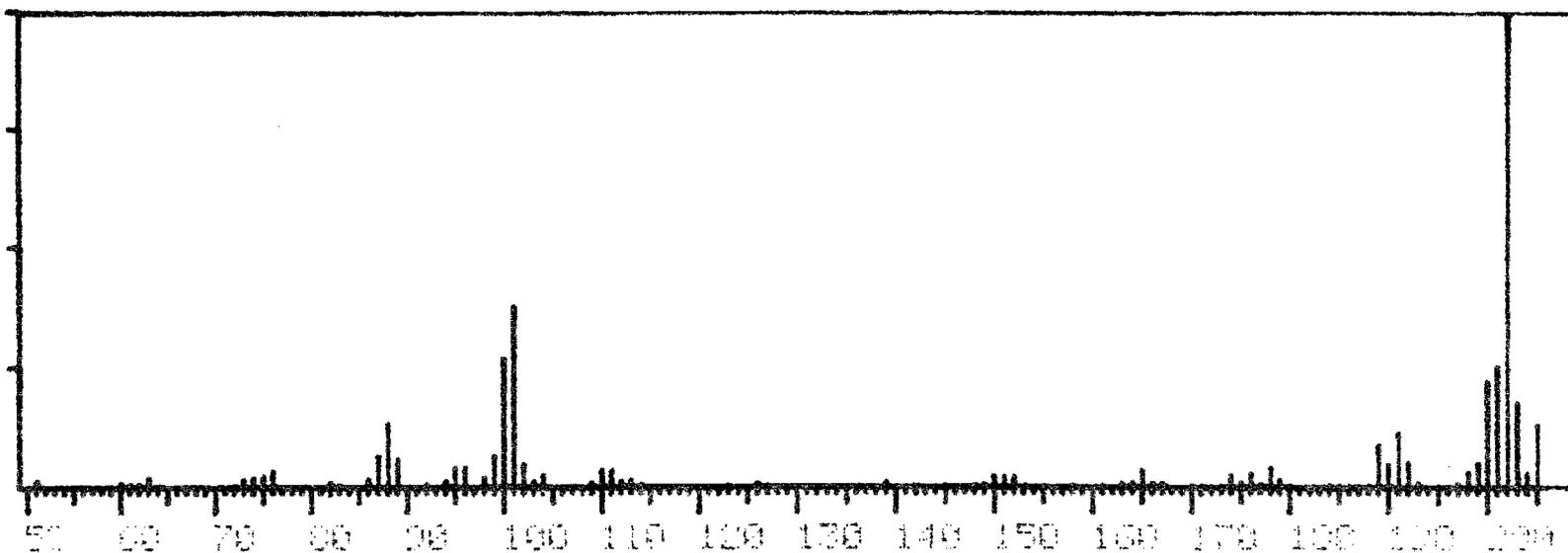
Coquilles Saint-Jacques (station 47) - Spectre de masse du phénantrène.



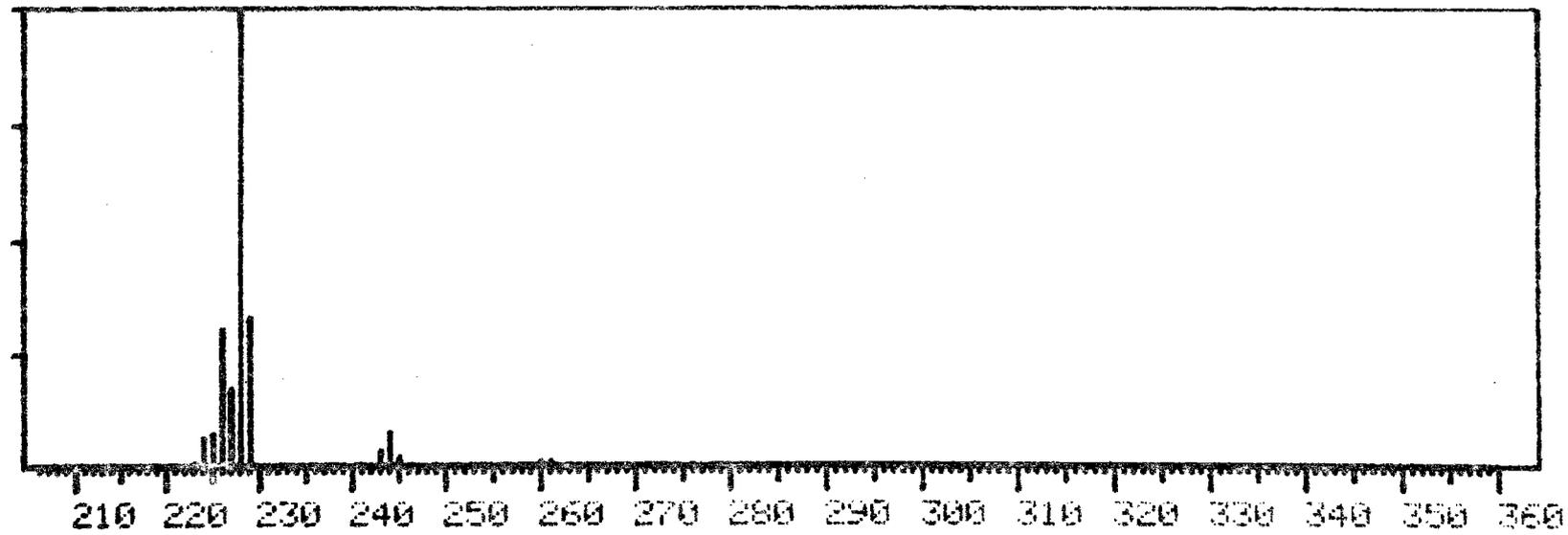
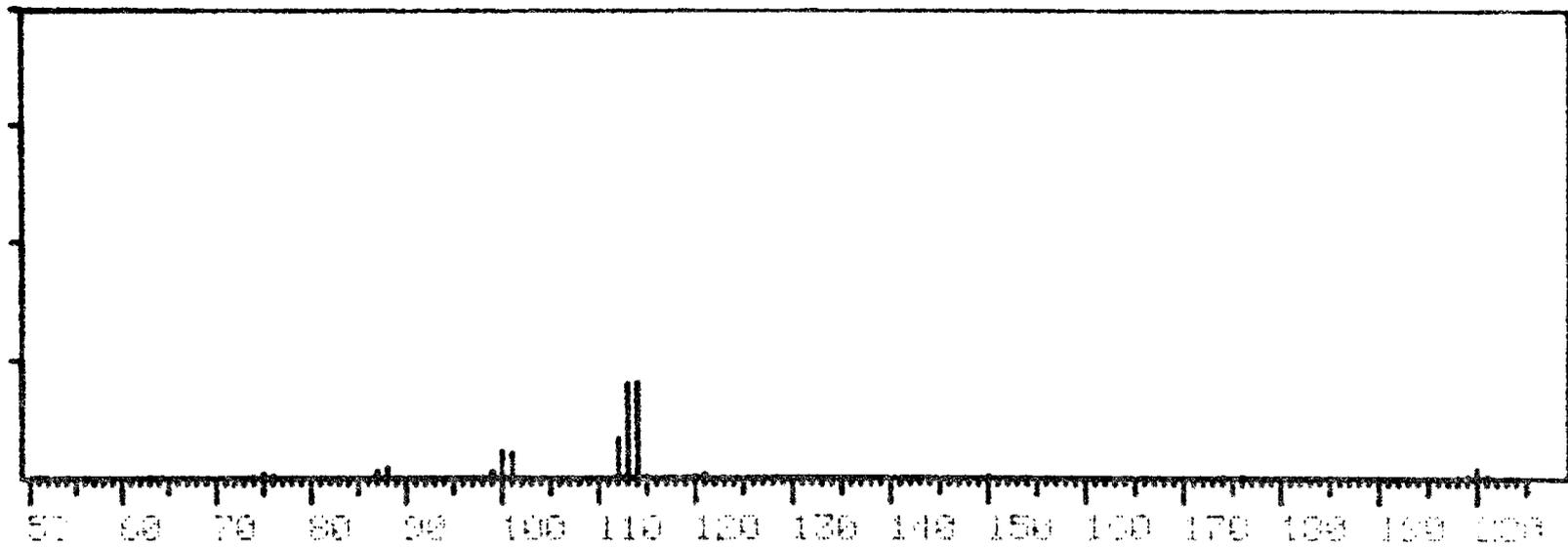
Coquilles Saint-Jacques (station 47) - Spectre de masse d'un méthyl dibenzothiophène.



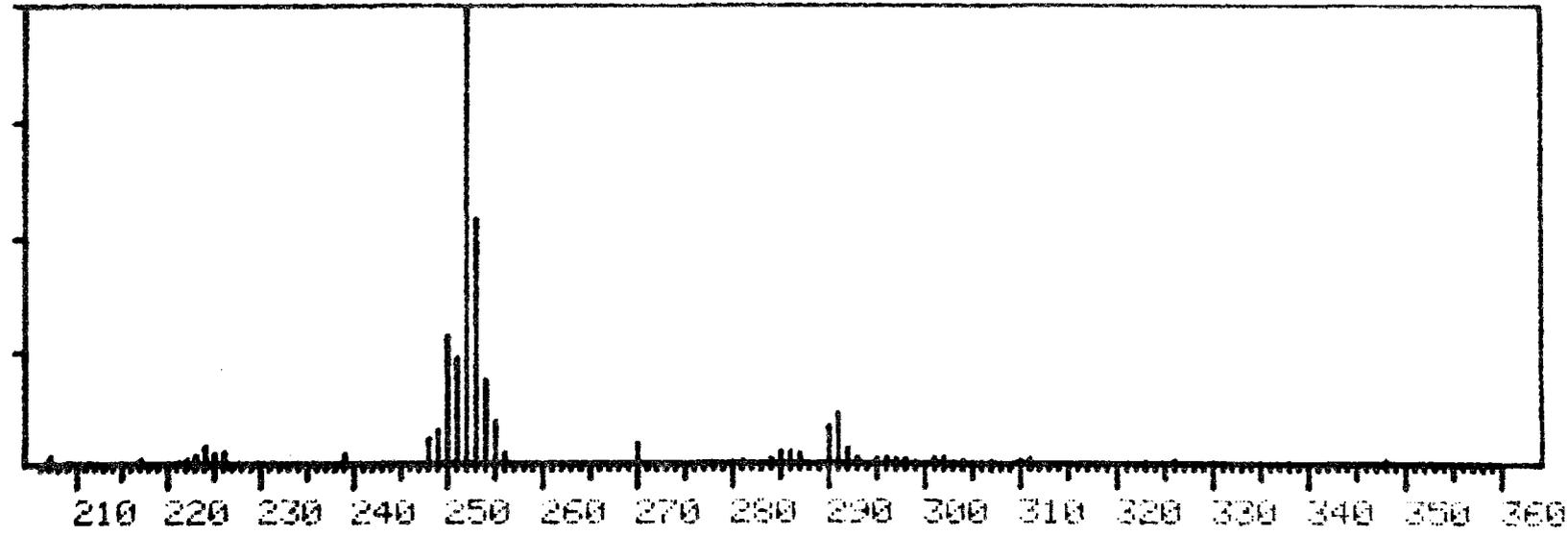
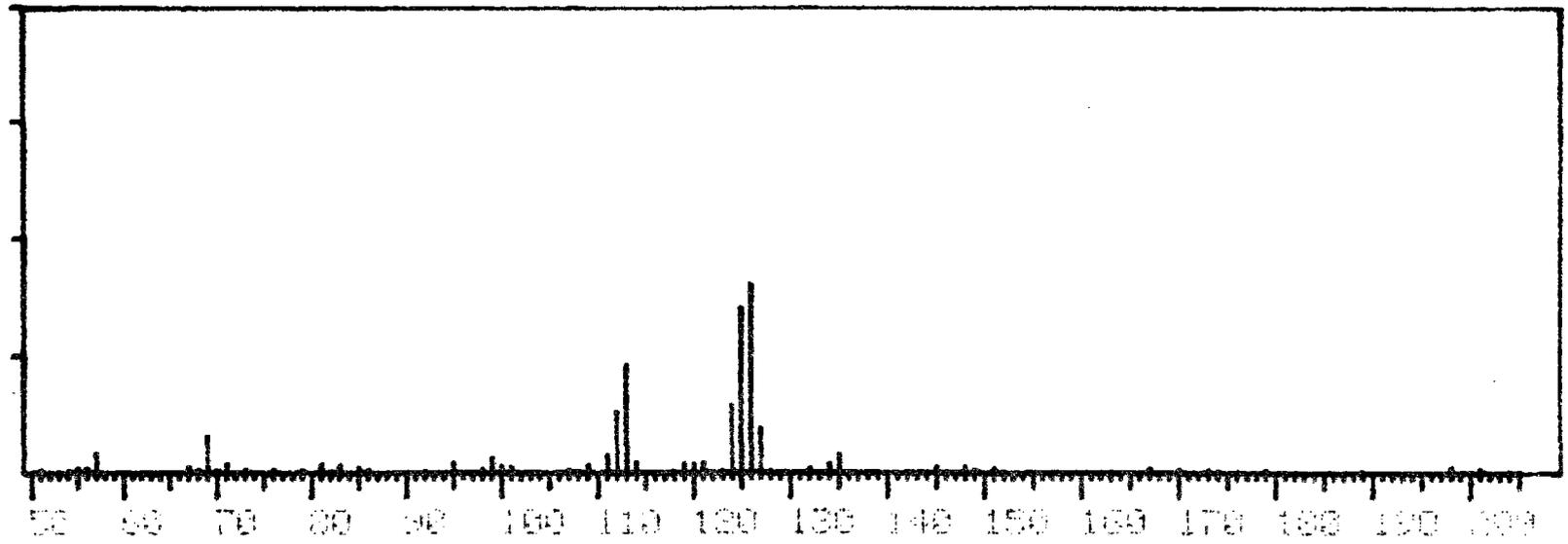
Coquilles Saint-Jacques (station 47) - Spectre de masse d'un C2 dibenzothiophène.



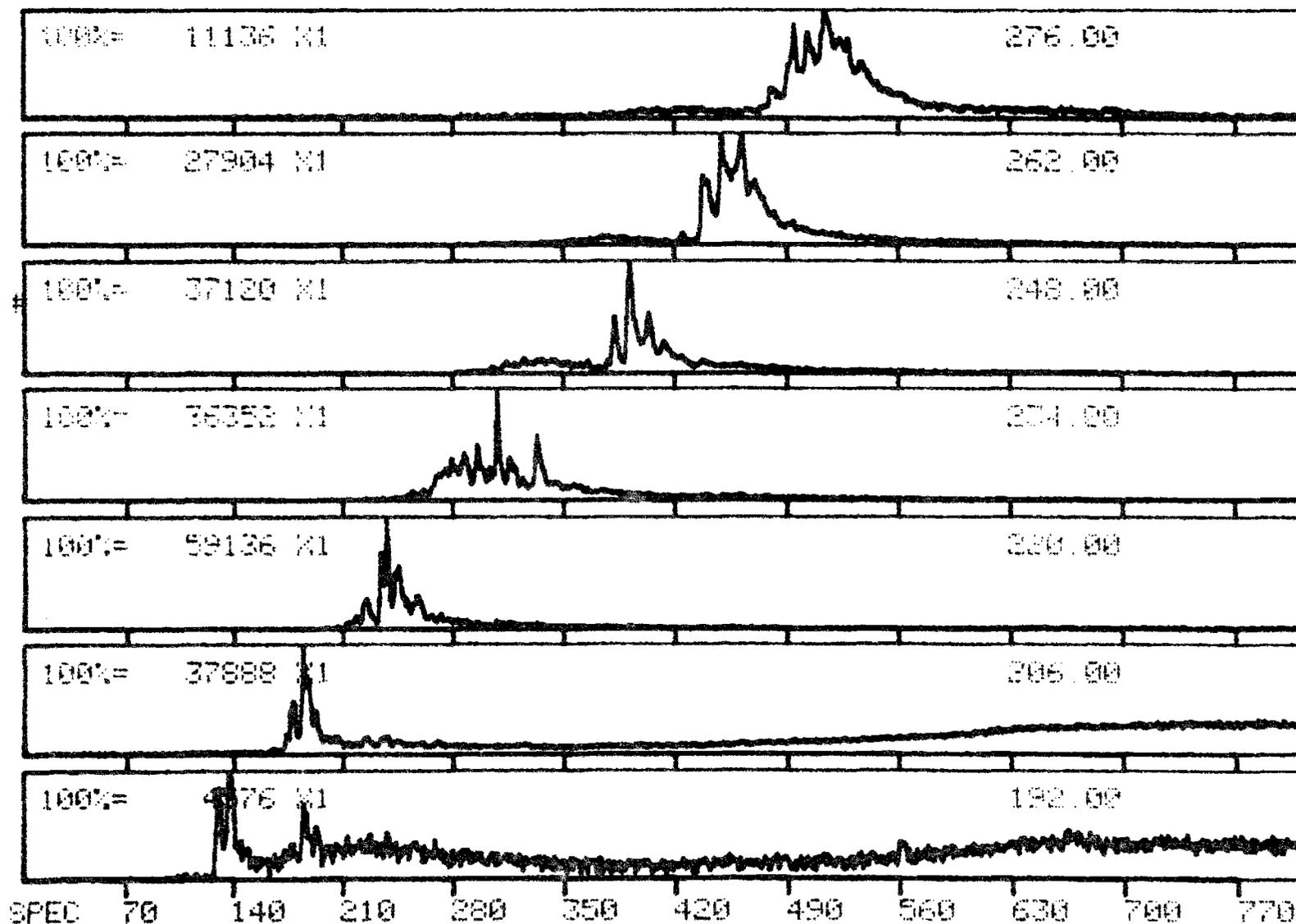
Coquilles Saint-Jacques (station 47) - Spectre de masse d'un C3 dibenzothiophène.



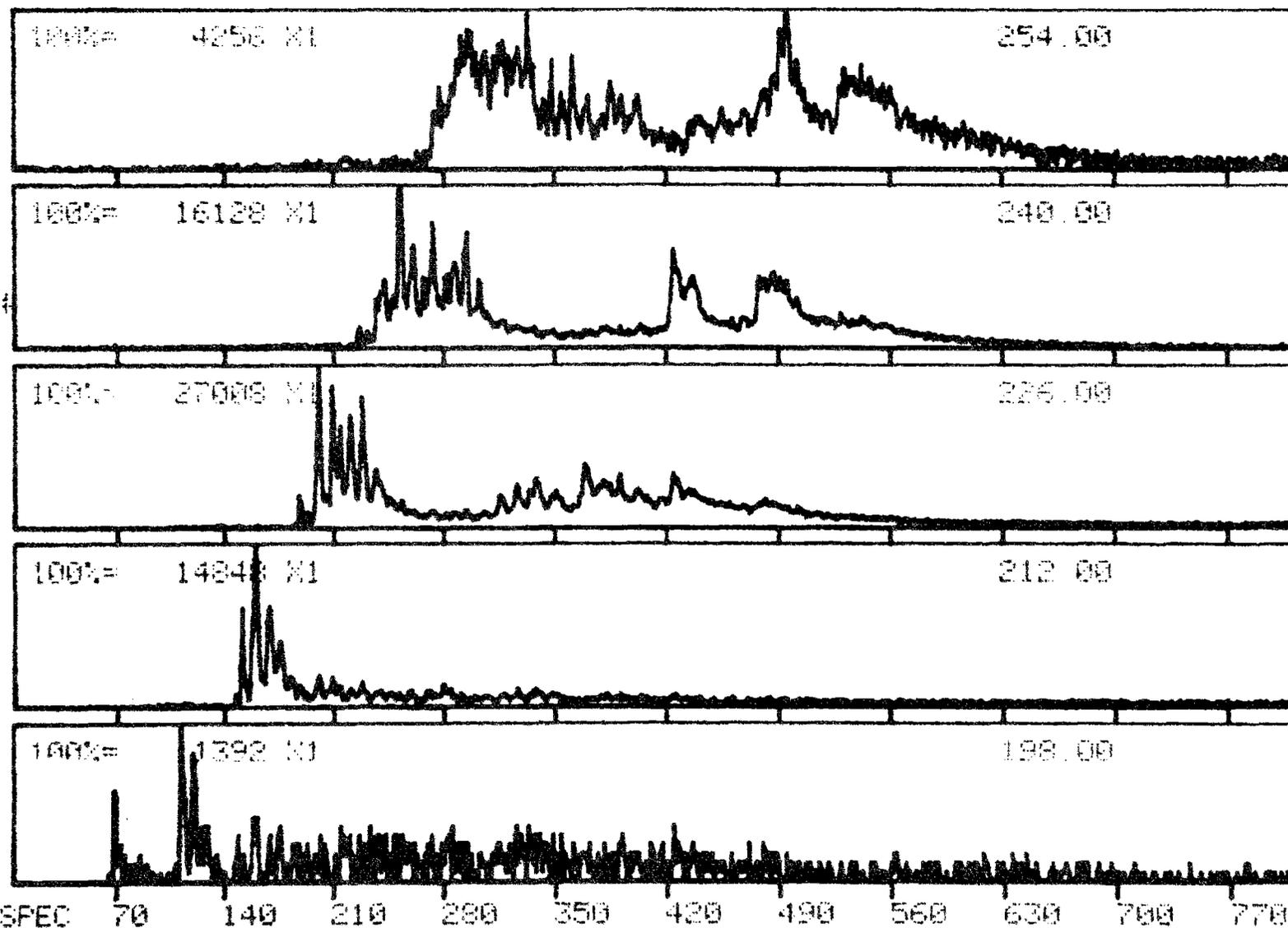
Coquilles Saint-Jacques (station 47) - Spectre de masse du chrysène.



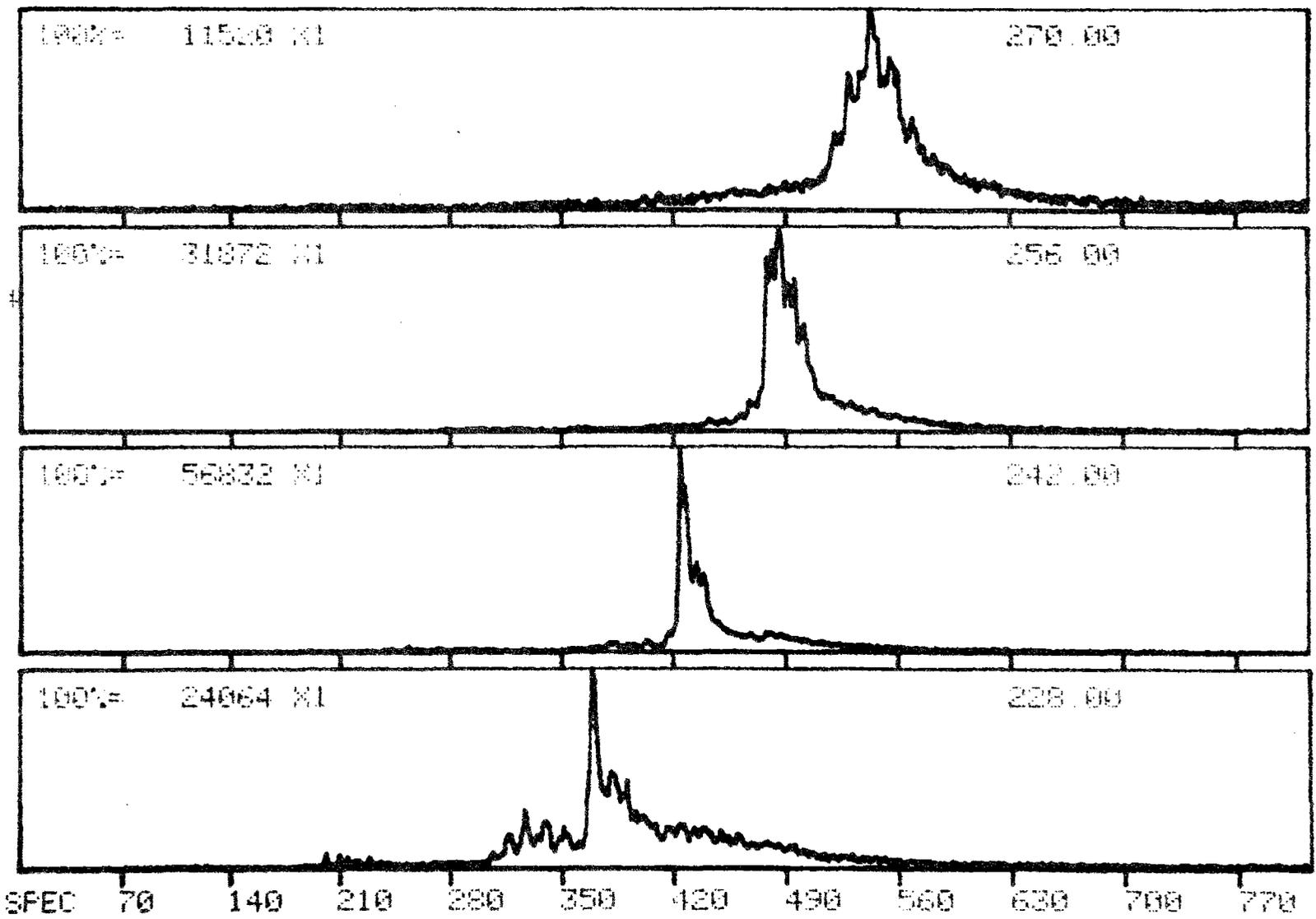
Coquilles Saint-Jacques (station 47) - Spectre de masse du benzo (a) pyrène.



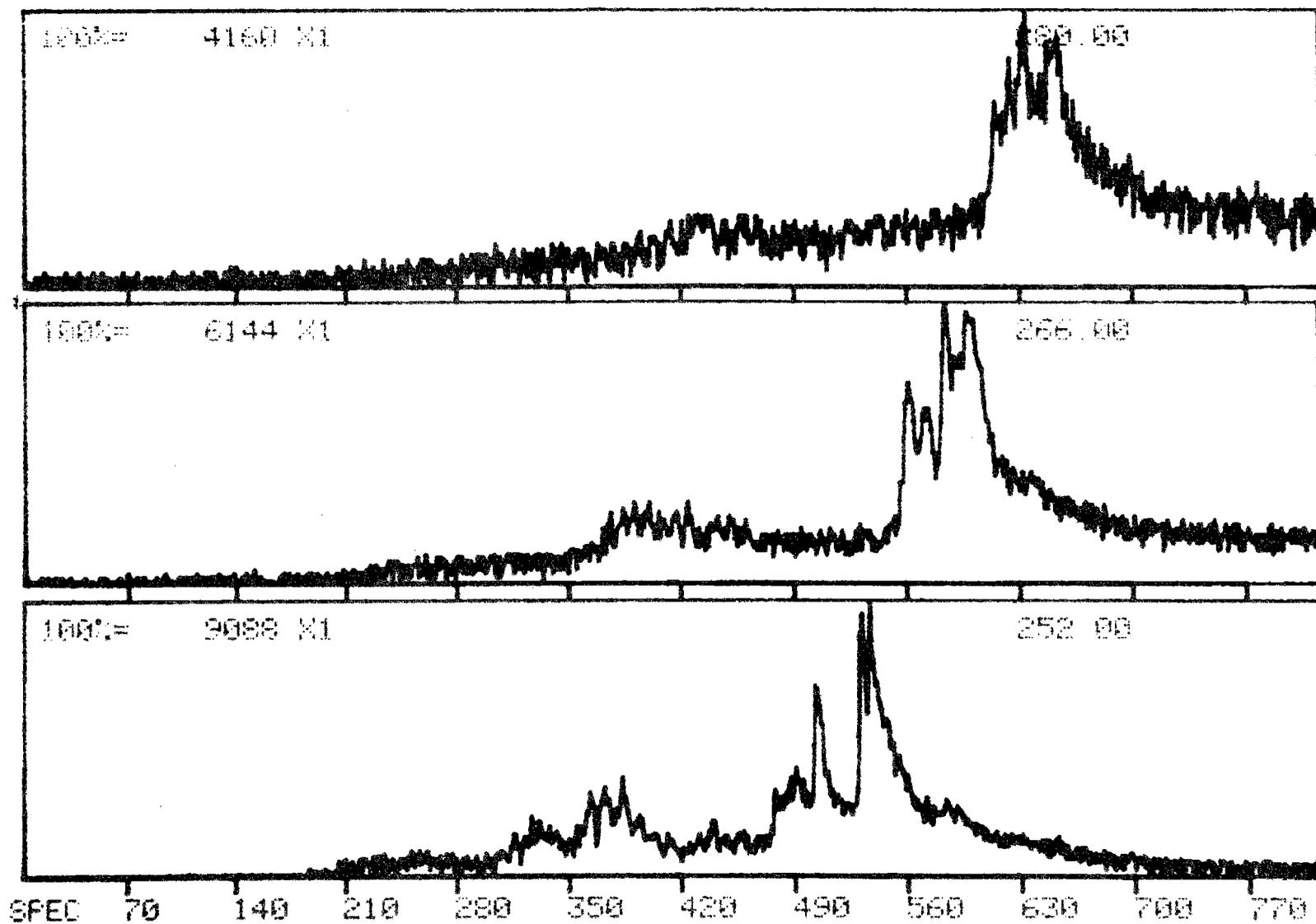
Coquilles Saint-Jacques (station 41). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques représentent les alkyls phénantrènes ($m/e = 192, 206, 220, 234$) et les naphthobenzothiophènes et alkyls substitués ($234, 248, 262, 276$).



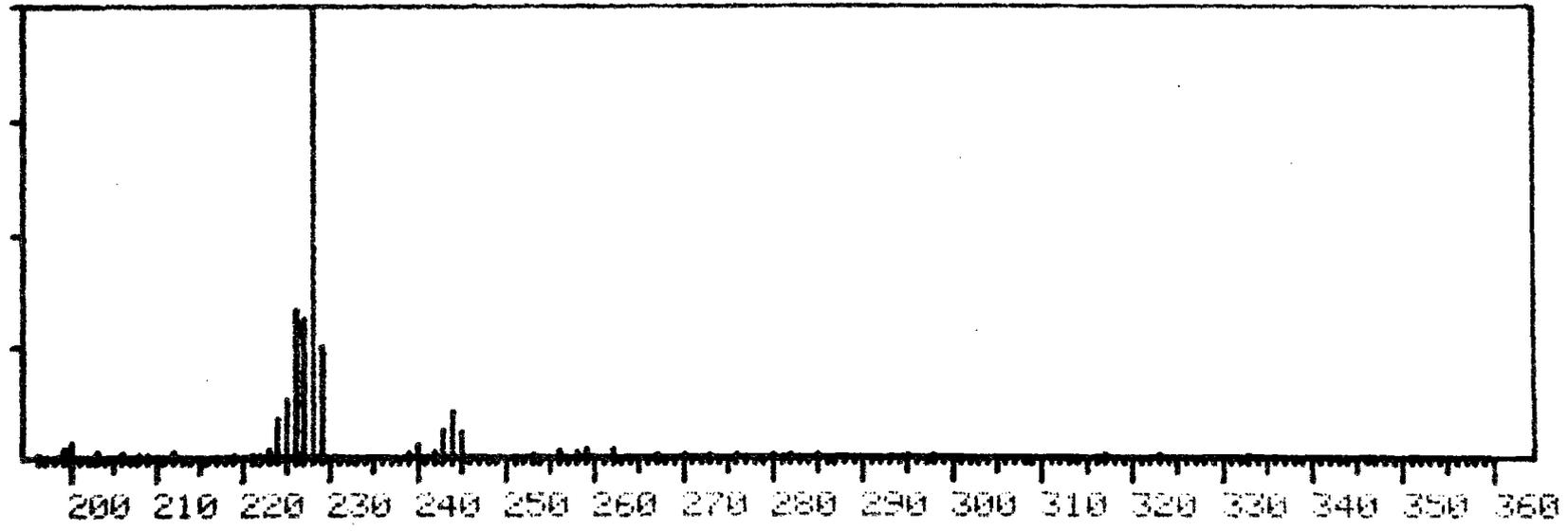
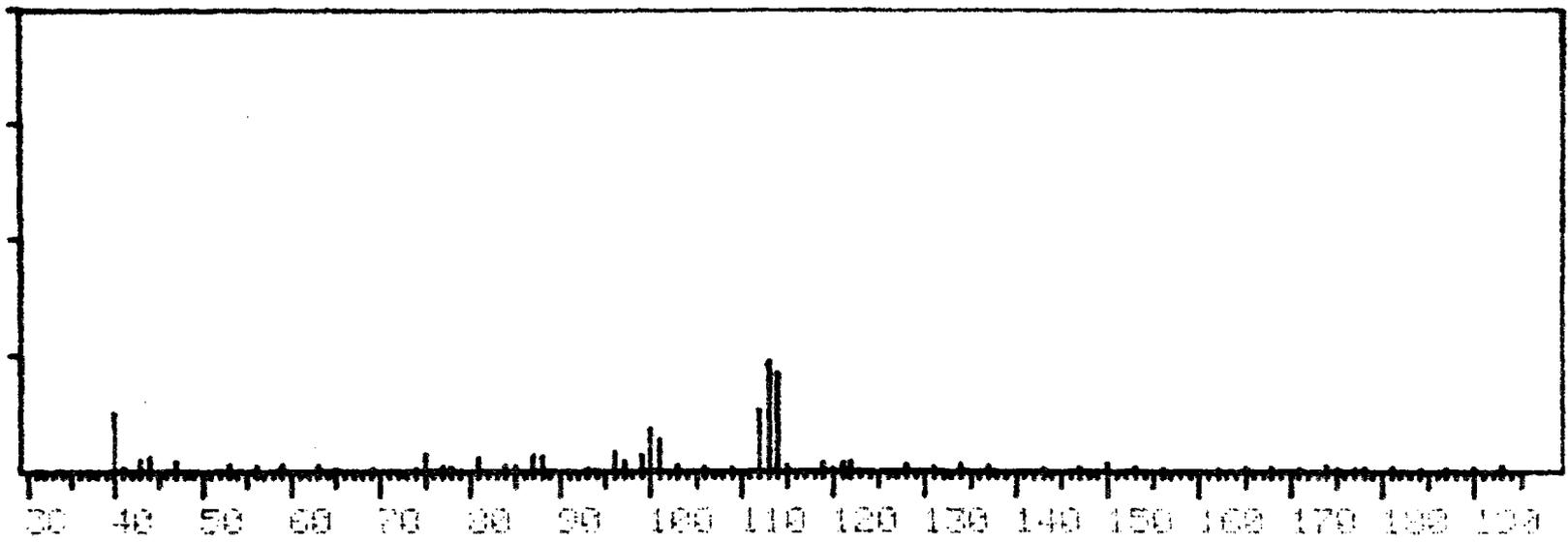
Coquilles Saint-Jacques (station 41). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont représentatifs des alkyls dibenzothiophènes ($m/e = 198, 212, 226, 240, 254$).



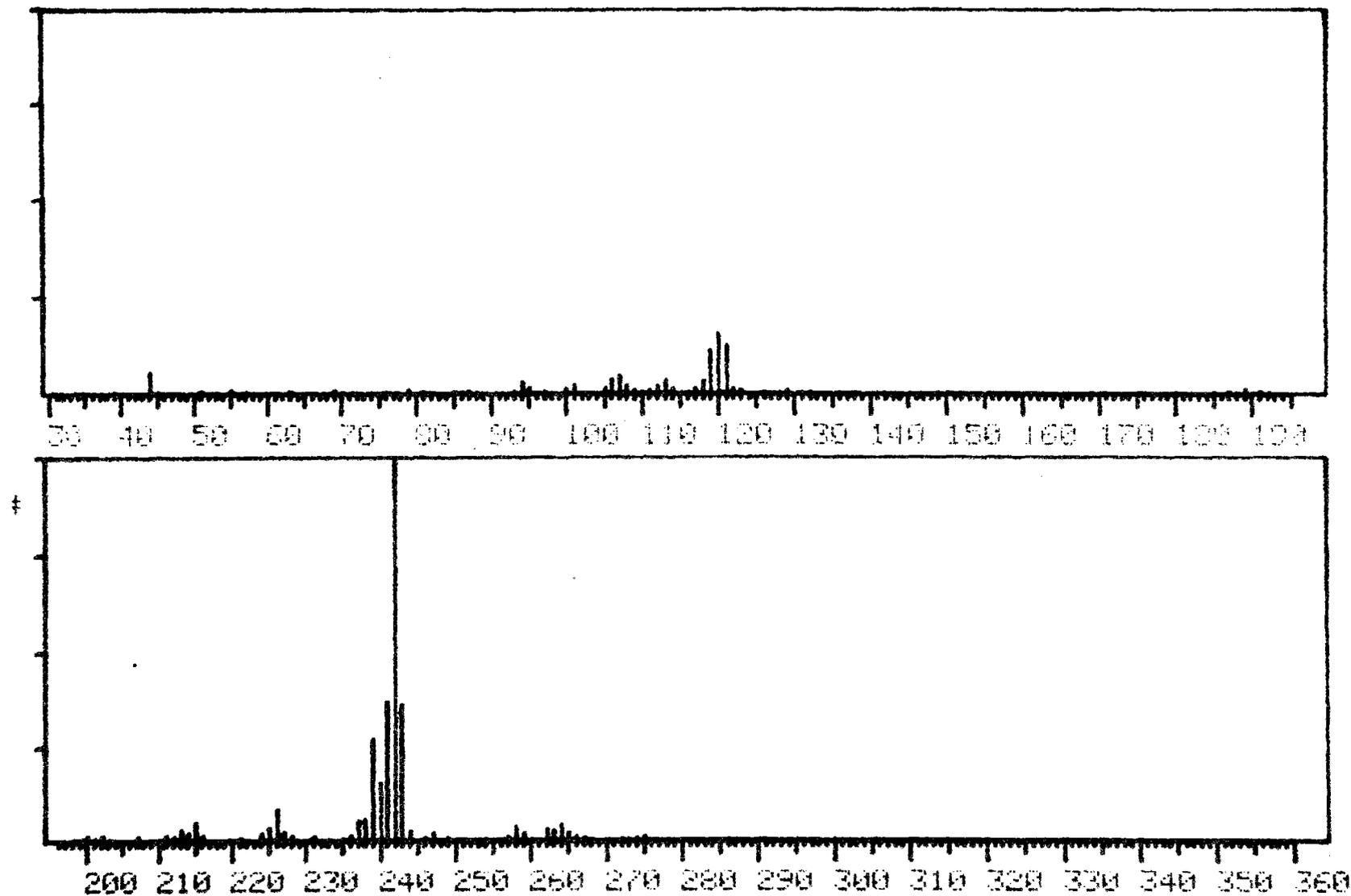
Coquilles Saint-Jacques (station 41). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont représentatifs du chrysène et de ses alkyls substitués (m/e = 228, 242, 256, 270).



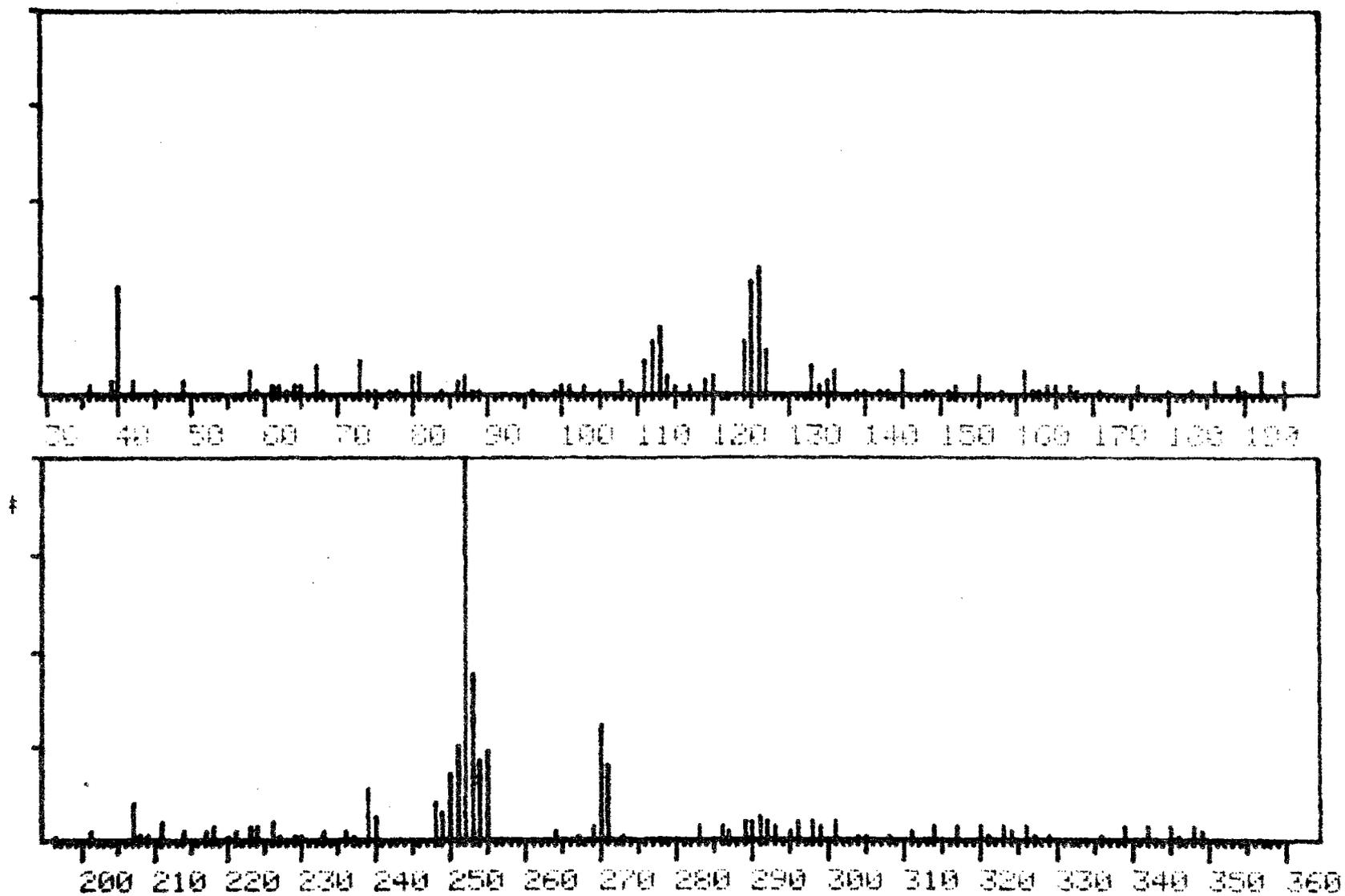
Coquilles Saint-Jacques (station 41). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont représentatifs du benzo(a)fluoranthène, du benzo(a)pyrène, du benzo(e)pyrène et de leurs dérivés alkyls substitués ($m/e = 252, 266$ et 270).



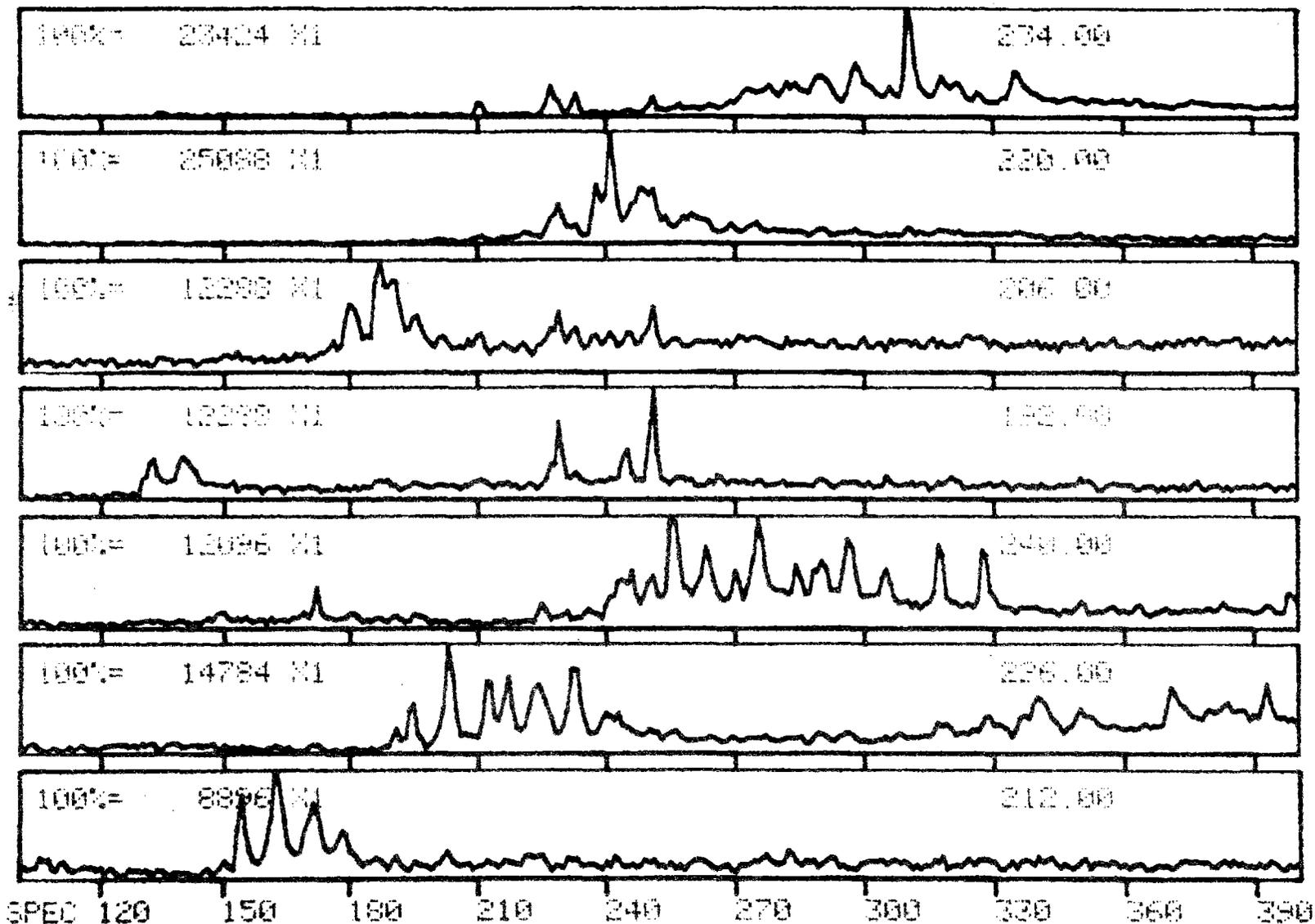
Coquilles Saint-Jacques (station 41) - Spectre de masse du chrysène.



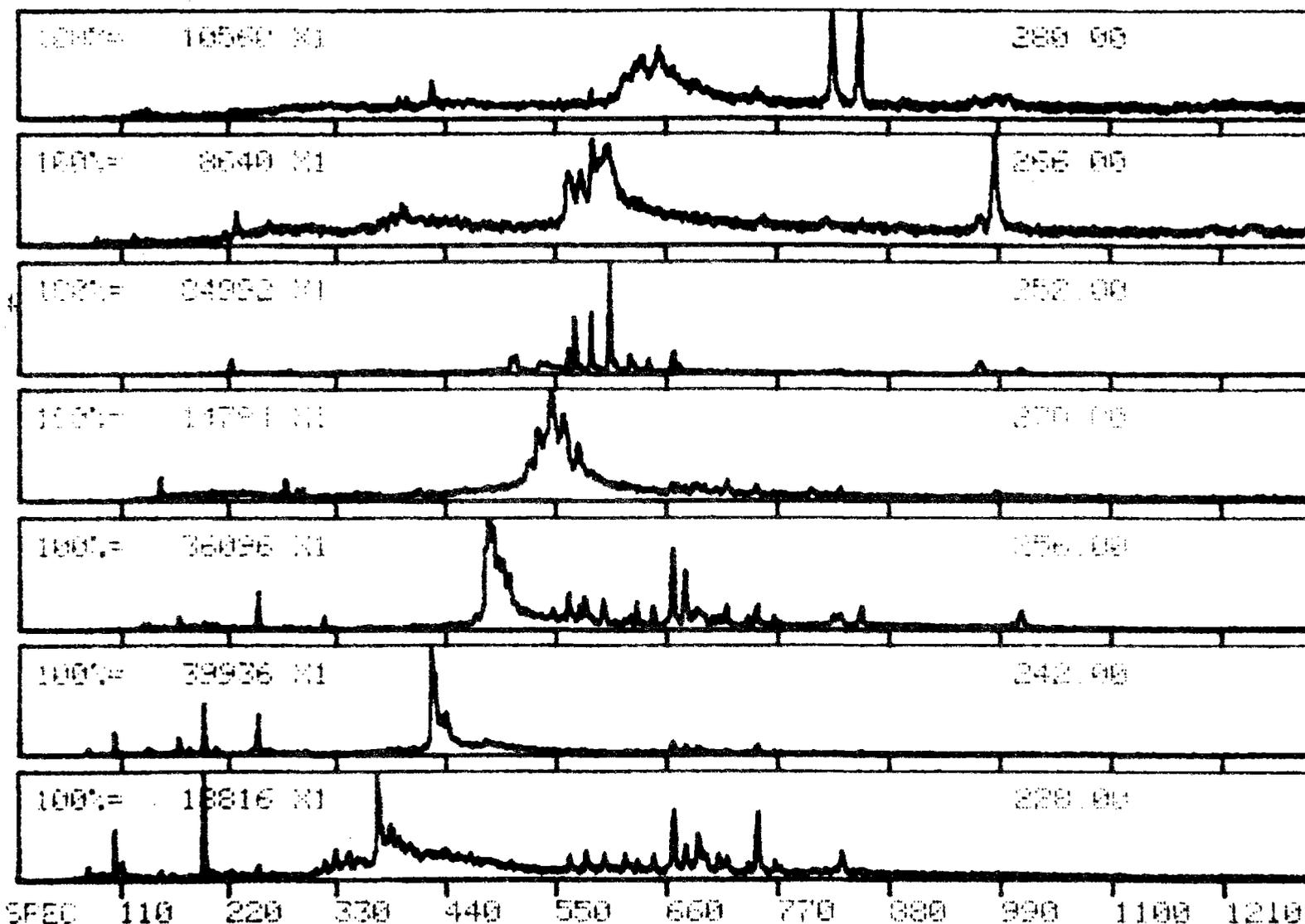
Coquilles Saint-Jacques (station 41) - Spectre de masse du méthylchrysène.



Coquilles Saint-Jacques (station 41) - Spectre de masse du benzo(a)pyrène.



Coquilles Saint-Jacques (station 10). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont représentatifs des alkyls dibenzothiophènes ($m/e = 212, 226, 240$) et des alkyls phénantrènes ($m/e = 192, 206, 220, 234$).

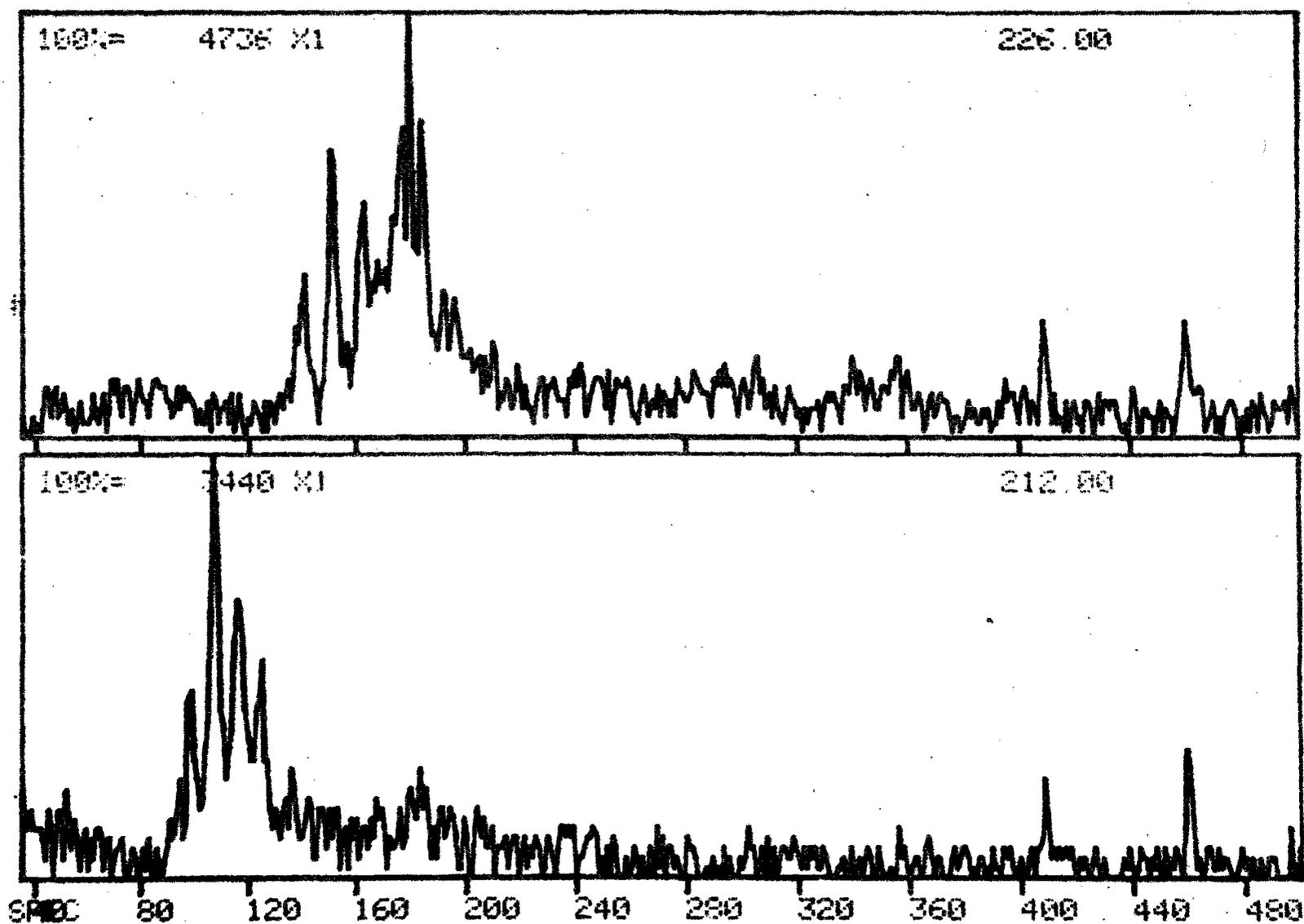


Coquilles Saint-Jacques (station 10). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont représentatifs du chrysène et alkyls substitués ($m/e = 228, 242, 256, 270$). Les benzopyrènes et alkyls substitués ($m/e = 252, 266, 280$) ne sont pas mis en évidence (temps de rétention non conformes).

ANNEXE III

Tourteau *Cancer pagurus*

Analyses des hydrocarbures par couplage
chromatographie gazeuse / spectromètre de masse



Tourteau *Cancer pagurus* (station 26). Ces chromatogrammes reconstitués sur des ions spécifiques sont caractéristiques des C2 et C3 dibenzothiophènes (m/e = 212, 226).