

Département Océanographie et Dynamique des Ecosystèmes
Unité Littorale des LERs
Laboratoire Environnement Ressources Provence Azur Corse
(LER-PAC)

Peggy Sargian, Sophie Laroche, Marc Bouchoucha, Bruno Andral

Février 2014 - RST.ODE/LER-PAC/14-08

Approche statistique des données MYTILOS - MYTIMED - MYTIAD - MYTIOR - MYTITURK

Contamination chimique en Méditerranée Application du modèle de capteur "moule"



établissement public du ministère
de l'écologie, du développement
et de l'aménagement durables

Partenaires des campagnes Mytilos - Mytimed - Mytiad - Mytior



Approche statistique des données
MYTILOS - MYTIMED - MYTIAD - MYTIOR - MYTITURK

Contamination chimique en Méditerranée
Application du modèle de capteur "moule"

Agence de l'eau Rhône Méditerranée et Corse : Boissery P.

Ifremer :

Andral B., Bouchoucha M., Laroche S.,
Sargian P., Tomasino C., Galgani F.

Fiche documentaire

Numéro d'identification du rapport : RST.ODE/LER-PAC/14-08 Diffusion : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/> Validé par : B. Andral Adresse électronique : bruno.andral@ifremer.fr	date de publication : Fév. 2014 nombre de pages : 44 bibliographie : Oui illustration(s) : Oui langue du rapport : F
Titre : Approche statistique des données Mytilos, Mytimed, Mytiad, Mytior & Mytiturk ó Contamination chimique en Méditerranée - Application du modèle de capteur "moule"	
Contrat n° 2013-0396 Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>	
Coordination : Andral B., Bouchoucha M., Laroche S., Sargian P., Tomasino C., Galgani F.	
Destinataire : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse	
Résumé <p>Sur la base de l'expérience acquise dans le cadre du programme Rinbio, développé en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse depuis 1996, sept campagnes ont été réalisées sur l'ensemble de la Méditerranée : Mytilos en 2004, 2005 et 2006, Mytimed en 2007, Mytiad en 2008, Mytior en 2009 et Mytiturk en 2011.</p> <p>La reproductibilité de la technique du caging de moules au cours de ces différentes campagnes permet de disposer d'une première cartographie de la contamination chimique à l'échelle de l'ensemble du littoral méditerranéen. Les caractéristiques du capteur représenté par les moules varient cependant en fonction du milieu et en particulier de ses capacités trophiques, des périodes de stabulation et des lots initiaux d'échantillons, ce qui rend délicate l'interprétation des résultats.</p> <p>Le jeu de données obtenues entre 2004 et 2011 a donc été traité à l'aide d'un modèle statistique permettant de s'affranchir de ces différents paramètres et de permettre la comparaison des niveaux de contamination relatifs de chaque site étudié par rapport à un niveau d'iso-contamination spécifique (bruit de fond).</p> <p>Les données permettent également de comparer les niveaux d'iso-contamination obtenus à l'échelle de chaque éco-région MEDPOL.</p>	
Mots-clés : Rinbio, Méditerranée, Mytilos, Mytimed, contaminant chimique, modèle, moules, traitement statistique.	

Sommaire

INTRODUCTION	11
1. MATERIEL ET METHODE.....	13
1.1. PROTOCOLE RINBIO.....	13
1.1.1. Principe.....	13
1.1.2. Structure et support des mouillages.....	13
1.1.3. Paramètres analysés.....	14
1.2. CAMPAGNES A LA MER	14
1.3. TRAITEMENT DES DONNEES - MODELE DE CAPTEUR "MOULE"	15
2. RESULTATS	19
2.1. CADMIUM	19
2.2. NICKEL	21
2.3. MERCURE	23
2.4. PLOMB	26
2.5. FLUORANTHENE	28
2.6. PCB 153	30
3. SYNTHESE CARTOGRAPHIQUE.....	33
4. CONCLUSION	41
5. BIBLIOGRAPHIE.....	43

Introduction

Le besoin de connaissances et de résultats sur les apports de contaminants chimiques en Méditerranée et leur rôle dans l'écosystème s'inscrit dans le cadre du programme du Plan d'Action pour la Méditerranée.

L'intérêt des "organismes sentinelles" ou "indicateurs" pour la surveillance des contaminants dans le milieu marin est reconnu au niveau international. Le phénomène de bioaccumulation fonctionnant à l'échelle de quelques mois permet de s'affranchir des difficultés liées aux fluctuations rapides des concentrations en contaminants dans les masses d'eaux et facilite l'analyse du fait que la concentration des substances chimiques par les organismes conduit à réaliser des mesures sur des échantillons présentant des teneurs en contaminants plus élevées.

Le biomonitoring utilisant la moule repose sur l'hypothèse que le contenu en contaminants bioaccumulés par cet organisme reflète la concentration en contaminants biodisponibles dans l'eau sous forme particulaire et/ou dissoute. Les stratégies développées sont de deux types : celles qui utilisent les populations indigènes de moules sauvages ou cultivées (biomonitoring passif) et celles qui ont recours aux transplants d'individus provenant d'un site de référence (biomonitoring actif).

Les avantages du biomonitoring actif reposent sur :

- Une période d'exposition connue ;
- Des stations de surveillance sélectionnées indépendamment de la présence de populations naturelles et de leur distance à la côte ;
- Des mesures normalisées par l'utilisation d'échantillons homogènes au regard de la population d'origine, de la taille, de l'âge et de leur environnement... ;
- Des expérimentations réalisées avec une espèce sélectionnée.

Sur la façade méditerranéenne française, le biomonitoring actif est utilisé depuis une quinzaine d'années dans le cadre du Réseau Intégrateurs Biologiques (RINBIO). Ce réseau, opéré tous les 3 ans, se base sur l'installation d'environ 100 stations artificielles de moules en mer et en lagune le long des 1 800 km de côtes françaises en Méditerranée. Les résultats acquis dans le cadre de ce réseau ont été ajustés selon des modèles de régression linéaire permettant de modéliser l'effet de la variable biologique sur les capacités accumulatrices de la moule. Néanmoins, ces modèles ne peuvent pas être appliqués en l'absence de relation linéaire entre la concentration en contaminant et l'indice de condition des individus, et ne permettent pas de comparaison entre plusieurs campagnes. Un modèle statistique a donc été développé dans ce sens (Bouchoucha et Andral, 2010).

La valorisation internationale de ce réseau de surveillance a été réalisée dans un premier temps dans le cadre d'un programme Interreg II-C, avec une première campagne *Mytilos* réalisée en 2004 (Andral et Tomasino 2007a). Cette expérience transfrontalière en Méditerranée occidentale a été complétée en 2005 et 2006 dans le cadre du programme Interreg III-B/MEDOCC. En 2007, le projet européen *Mytimed* a initié l'étendu du réseau, suivi des campagnes *Mytiad*, *Mytior* et *Mytiturk* afin de réaliser une base inédite de la contamination chimique à l'échelle de toute la Méditerranée avec le soutien du MEDPOL et de l'AERM&C.

De nombreux partenaires ont été impliqués à travers la mise en œuvre et la participation de ces 7 campagnes menées entre 2004 et 2011 : l'IRSN et l'Université de Perpignan pour la France, l'IEO, l'IMEDEA, l'Agence catalane de l'eau et le CSIC pour l'Espagne, le PSTS, l'ICRAM et l'ISPRA pour l'Italie, le HCMR et l'ANEM (Grèce), l'INSTM (Tunisie), l'INRH et l'Université d'Agadir (Maroc), l'ISMAL (Algérie), le NCMS (Liban), le HIMR (Syrie), le FRI (Albanie), l'IMB (Montenegro), l'IRB (Croatie), le MBS (Slovénie), le MBRC (Libye), le DFMR (Chypre), l'Egypte, le Ministère turc de l'environnement et les Universités turques d'Izmir, de Mersin et de Tubitak, ainsi que la Commission Internationale pour l'Exploration Scientifique de la Méditerranée (CIESM).

Ce rapport présente les résultats de ces 7 campagnes pour les contaminants qui ont permis l'obtention de modèles permettant leur comparaison à l'échelle de toute la Méditerranée.

L'ensemble des résultats brut est bancarisé au LERPAC.

1. Matériel et méthode

1.1. Protocole Rinbio

La méthodologie du Réseau Intégrateur Biologiques Rinbio est appliquée par l'Ifremer depuis 1996 et brièvement repris ci-après (Andral et *al.* 2004).

1.1.1. Principe

La moule est le modèle biologique utilisé, conditionnée en lots de taille homogène.

Chaque échantillon est composé d'un lot de 3 kg de moules calibrées, stocké dans une poche ostréicole. Une immersion de 3 mois environ est recommandée afin d'obtenir un compromis entre plusieurs exigences :

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

1.1.2. Structure et support des mouillages

Un mouillage de subsurface est constitué d'une poche conchylicole reliée à un lest de 30 kg, maintenue en pleine eau à une profondeur de 15 m grâce à un flotteur (Figure 1). Afin de garantir un meilleur pourcentage de récupération, la poche peut être également fixée sur des points d'immersions adaptés (bouées des phares et balises, récifs artificiels, filières).

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

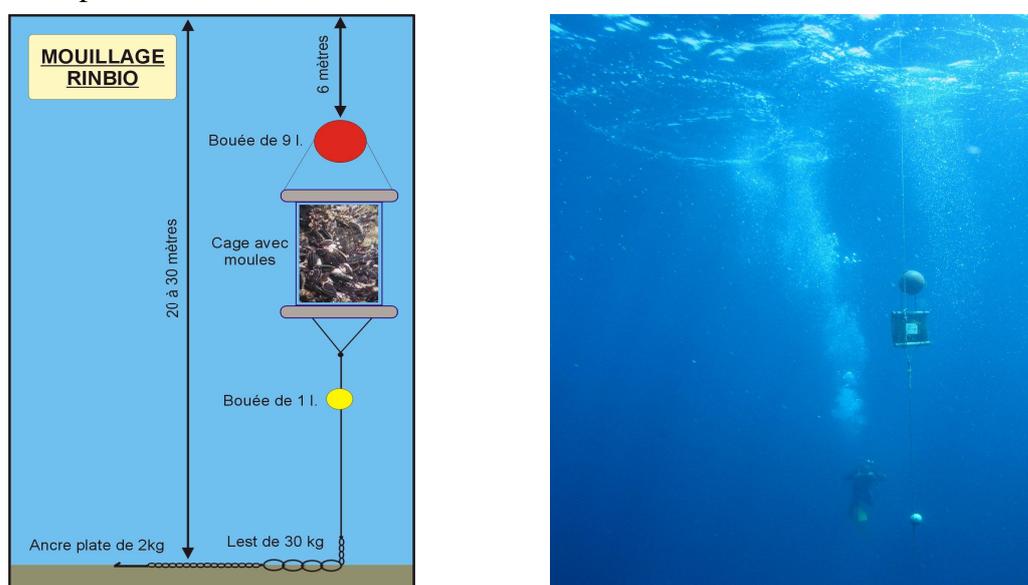


Figure 1. Structure du mouillage Rinbio

1.1.3. Paramètres analysés

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

- Mortalité du lot, taille de la coquille, poids humide de chair, poids sec de chair, poids sec de coquille, indice de condition ;
- Concentrations moyennes en métaux lourds (cadmium, mercure, nickel, plomb) et en contaminants organiques (polychlorobiphényles (PCB), hydrocarbures aromatiques polycycliques ((PAH), HCHs, DDTs) ;

Sur un nombre réduit de stations, des mesures complémentaires ont permis de connaître les niveaux de plusieurs autres contaminants organiques :

- Les dioxines et furanes,
- Les PBDE,
- Les nonyl et octyl o phénols.

1.2. Campagnes à la mer

Sept campagnes océanographiques coordonnées par l'Ifremer ont été réalisées grâce au soutien actif de chaque partenaire : MYTILOS (2004, 2005 et 2006), MYTIMED (2007), MYTIAD (2008), MYTIOR (2009) et MYTITURK (2011). Ces campagnes couvrent (Figure 2) :

- La Méditerranée occidentale (côtes continentales européennes et du Maghreb, îles Baléares, Sicile, Sardaigne, Corse) ;
- La Méditerranée centrale (Adriatique, mer Ionienne, côte Libyenne) ;
- Une partie de la Méditerranée orientale (Mer Egée, Turquie et Chypre).



Figure 2. Localisation des stations prospectées et campagnes associées.

La flotte océanographique française de façade (N/O EUROPE, N/O THETYS) et des moyens nautiques locaux des partenaires (bateaux de location, zodiacs, N/O K. Piri Reis, N/O Astrea, N/O Phylia) ont été utilisés. Près de 300 stations artificielles de moules ont été installées sur les côtes méditerranéennes et 247 ont été récupérées 3 mois plus tard. Selon les années, entre 40 et 60 substances chimiques ont été analysées sur les échantillons. La base de données de l'ensemble des campagnes est disponible auprès du LER-PAC.

Les résultats de la campagne Mytimed 2007 des stations localisées le long des côtes libyennes et syriennes n'ont pas été utilisés en raison d'une forte mortalité des échantillons de moules et de données acquises uniquement sur l'espèce brachidontes. De même, une campagne a été réalisée en 2010 le long des côtes égyptiennes, mais l'utilisation de l'espèce brachidontes n'a pas permis l'exploitation des résultats dans le cadre de cette étude.

1.3. Traitement des données - Modèle de capteur "moule"

Le facteur de bio-accumulation des contaminants par le capteur "moule" est lié à la croissance des individus durant leur période d'immersion et donc de la capacité trophique des différents milieux.

Ainsi, la comparaison des concentrations brutes dans les tissus de mollusques issus de milieux de niveaux trophiques hétérogènes n'est donc pas possible directement. C'est pourquoi, un ajustement des données est réalisé jusqu'à aujourd'hui pour l'interprétation de chaque campagne Rinbio (Andral et *al.* 2004, Andral et Tomasino 2007b, Andral et *al.* 2011).

Cette technique n'est cependant exploitable que lorsqu'une relation linéaire existe entre la concentration en contaminant et l'indice de condition des moules représentatif de leur croissance. En outre, elle ne permet pas la comparaison entre différentes campagnes réalisées à des périodes et avec un matériel biologique différents.

Ainsi, afin de se affranchir de la variabilité liée aux conditions trophiques des différentes stations et du niveau d'iso-contamination (bruit de fond) des différentes zones, un modèle statistique a été développé et a été appliqué à ces données (Bouchoucha et Andral 2010). Ses principales étapes sont présentées ci-après.

Pour permettre un traitement des données prenant en compte les spécificités régionales, les stations des différentes campagnes ont été réorganisées par zones géographiques, selon une adaptation du découpage MEDPOL (Figure 3).

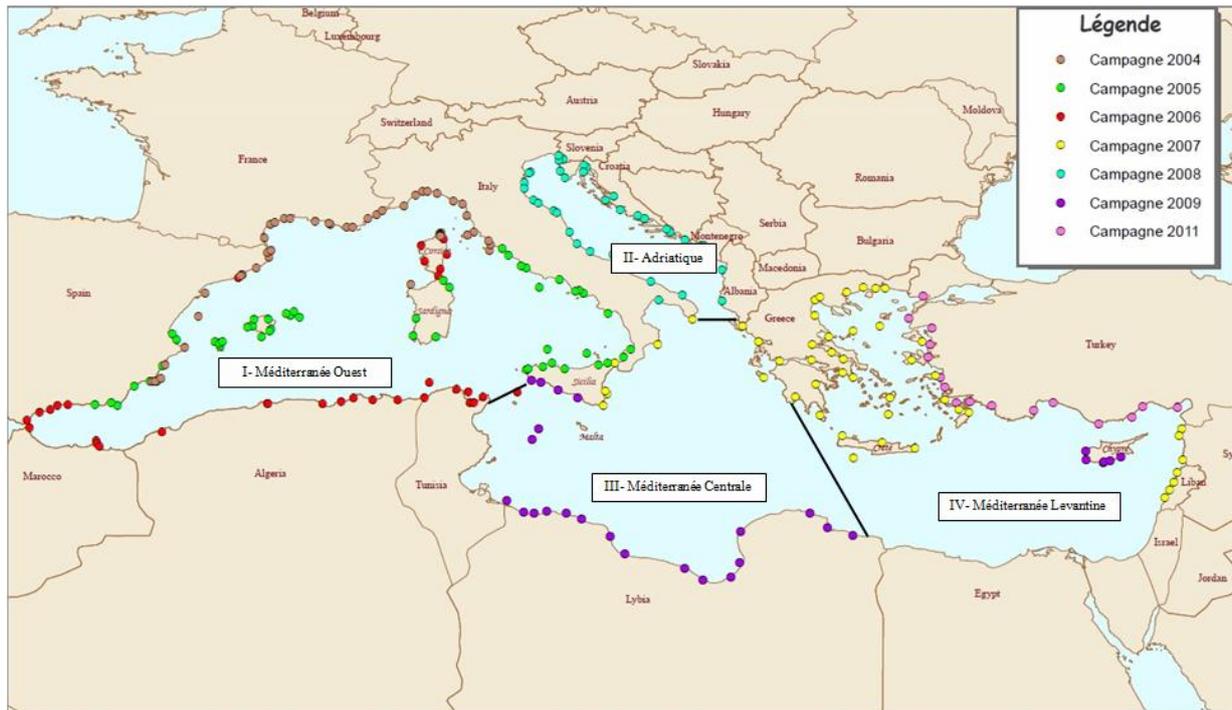


Figure 3. Découpage géographique des éco-régions MED POL (UNEP/MAP 2011).

Le modèle se base sur l'hypothèse de l'existence d'une loi de proportionnalité entre la concentration mesurée dans la moule et la concentration dans le milieu selon l'équation suivante :

$$C^{(s)}(t) \in X^{(s)}(t) F[\quad , \quad ^{(s)}(t)]$$

Avec s la station, t la campagne, $C^{(s)}(t)$ concentration dans le coquillage à la date t , $X^{(s)}(t)$ concentration dans l'eau, F réponse de capteur de forme paramétrique simple, \quad vecteur des paramètres et $\quad^{(s)}(t)$ vecteur des paramètres du capteur.

La résolution de cette équation se base 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 par la suite iso-contamination et noté X^0 , est propre à chaque campagne. Il peut s'apparenter à son bruit de fond.

Ainsi au sein de chaque zone méditerranéenne ou de chaque campagne, les stations (s) se répartissent en deux groupes :

- Le groupe 1, formé des stations soumises à une iso-contamination (X^0) du milieu de stabulation pour lesquelles $X^{(s)} \in X^0$.
- Le groupe 2, formé des stations en situation de sous- ou sur-contamination ($X^{(s)} \gg X^0$ ou $X^{(s)} \ll X^0$).

Il convient de préciser que la notion d'appartenance à un groupe ou à l'autre n'est pas binaire, mais représentée par des poids statistiques.

A partir des stations à l'iso-contamination, il est possible de modéliser la réponse du capteur « moule » en fonction de plusieurs paramètres : le poids sec de chair, le poids de coquille et le pourcentage de matière grasse.

Toutes les stations sont prises en compte dans la construction du modèle. Cependant leur influence est pondérée par leur poids statistique d'appartenance au groupe 1. Ainsi, une station ayant un fort poids statistique sera influente. A l'inverse, une station avec un faible poids statistique aura une influence très limitée.

La détermination du modèle suit les étapes suivantes :

- 1 - Une première régression robuste est réalisée à partir de l'échantillon global, en se basant sur une maximisation d'une fonction d'objectif.
- 2 - Un diagnostic est réalisé, permettant l'élimination des points de levier qui rendent le modèle instable.
- 3 - La régression de l'étape 1 est de nouveau effectuée, mais à partir cette fois de l'échantillon filtré.

Le modèle obtenu est ensuite appliqué à l'ensemble des stations, quel que soit leur poids statistique.

Il est alors possible d'estimer des concentrations dans l'eau pour l'ensemble des stations (estimation à une constante près, sauf pour les contaminants pour lesquels le modèle est calibré). Néanmoins, ce mode d'interprétation n'a pas été retenu car, à ce stade, le modèle n'a été calibré que sur les côtes françaises et pour un nombre réduit de contaminants (Gonzalez et al. 2013).

Le modèle permet également de calculer des écarts relatifs entre le niveau de contamination dans l'eau et le niveau d'iso-contamination associé. Ces écarts, notés $^{(s)}(z)$ sont calculés par le modèle pour chaque station (s) et chaque zone géographique (z) selon l'équation suivante :

$$^{(s)}(z) = X^{(s)}(z) - X^0(z) / X^0(z)$$

Des seuils sont ensuite calculés afin de répartir les stations en différentes classes selon la valeur de leur Kappa (). 5 classes de sous-contamination, une classe "bruit" correspondant à l'iso-contamination et 5 classes de sur-contamination sont ainsi définies sur la base des écarts à la normalité de la valeur du .

Les stations ainsi classées et affranchies du niveau d'iso-contamination de leurs zones respectives peuvent être comparées entre elles, quelle que soit leur zone géographique.

Contraintes du modèle

Pour qu'une zone soit prise en compte dans le calcul du modèle pour un contaminant donné, il est nécessaire que plus de 5 stations présentent des valeurs uniques supérieures à la limite de détection du dit contaminant (condition 1).

De plus, pour pouvoir obtenir un modèle pour le contaminant considéré, il est également nécessaire de retrouver au total plus de 20 stations présentant des valeurs uniques supérieures à la limite de détection, pour les zones retenues par la condition 1 (condition 2).

Ces deux conditions sont nécessaires à la détermination d'un modèle à l'échelle de toute la Méditerranée.

Seuls les contaminants pour lesquels suffisamment de conditions ont été remplies sont abordés dans la section « résultats ». Il s'agit, pour les métaux, du Cadmium, du Nickel, du Mercure et du Plomb. Pour les composés organiques, il s'agit du PCB 153 et du Fluoranthène.

2. Résultats

Pour chacun des contaminants retenus, les résultats présentés portent sur :

- Les proportions de stations en iso-, sur- ou sous-contamination, pour chaque zone.
- Les classes de contamination de toutes les stations en sur-contamination.
- Les concentrations brutes médianes dans la moule pour toutes les stations à l'iso-contamination de chaque zone MEDPOL, permettant ainsi de savoir si les niveaux d'iso-contamination diffèrent d'une zone à l'autre.

2.1. Cadmium

Le cadmium n'existe pas à l'état natif, mais se retrouve dans la plupart des minerais de zinc. Il est principalement utilisé pour la fabrication de batteries et pour les revêtements anti-corrosion. La combustion du pétrole et l'utilisation d'engrais chimiques peuvent aussi être des sources de cadmium. En milieu marin, le cadmium provoque notamment des effets sur le développement larvaire de certains crustacés. Il inhibe par ailleurs les processus de détoxification des molécules organiques.

Dans le cadre de cette étude, toutes les stations ont été considérées pour le cadmium car toutes les valeurs sont supérieures à la limite de détection.

Toutes zones confondues, 81% des stations ont des concentrations estimées dans l'eau correspondant au niveau d'iso-contamination de leur zone (Figure 4).

Parmi les stations restantes, 11% sont en sur-contamination et 8% en sous-contamination. La zone I (Méditerranée Ouest) présente le pourcentage le plus élevé de stations en sur-contamination (6%).

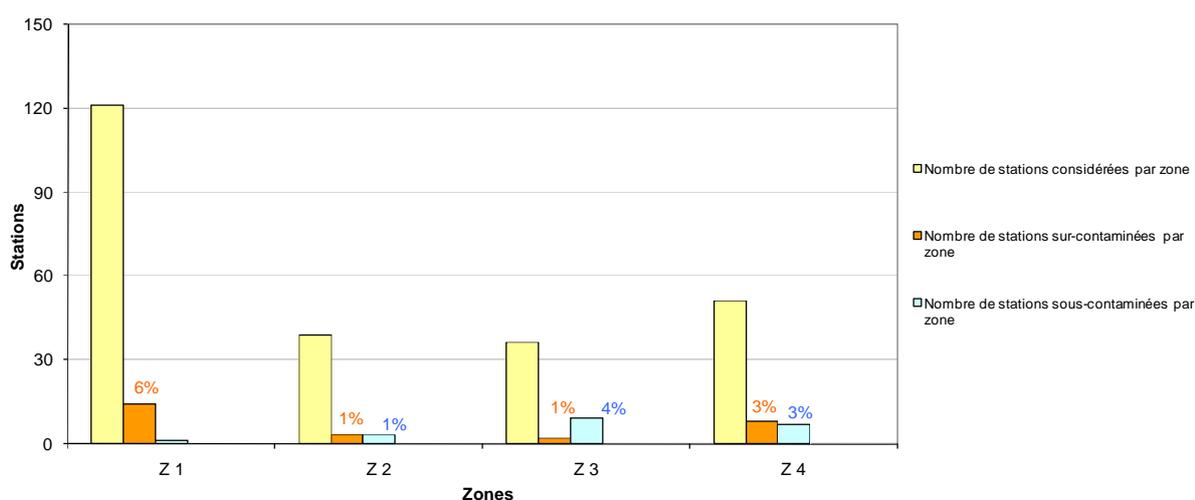


Figure 4. Nombre de station total, en sur-contamination et en sous-contamination pour le Cd, par zone géographique.

Cette zone (I- Méditerranée Ouest) ne présente cependant comme maximum que deux stations de classe 4 (Adra et Aguilas, Espagne) (Figure 5). Une seule station se caractérise par une contamination de classe 5, Khios, en Grèce. Cette station présente une concentration brute de 2,28 mg/kg p.s (Tableau I).

A titre indicatif, lors de la dernière campagne Rinbio 2012, la concentration brute la plus importante était de 2,74 mg/kg p.s. pour l'étang de la Peyrade, alors que pour les stations côtières, les concentrations variaient de 0,5 à 1,5 mg/kg p.s.

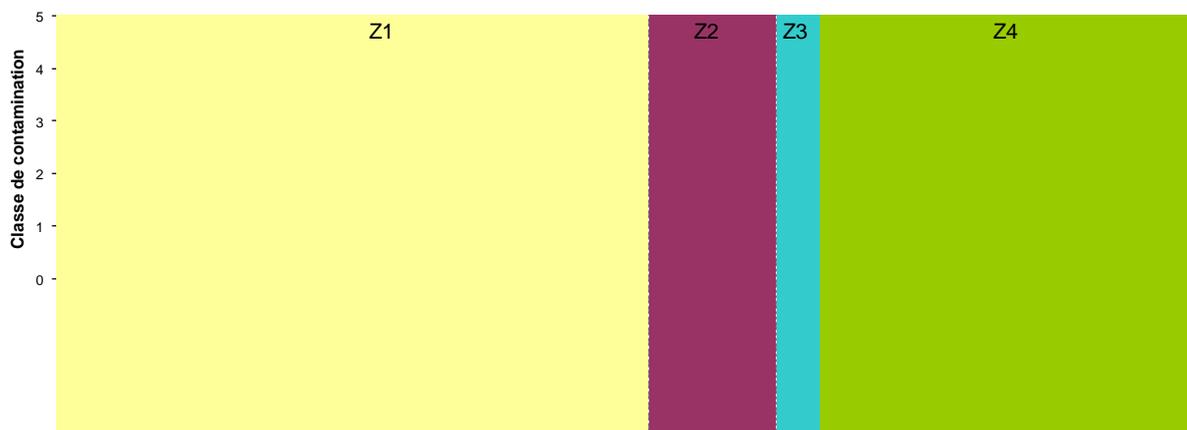


Figure 5. Classe de contamination des stations en sur-contamination pour le Cd, par zone géographique.

Tableau I. Concentrations brutes en Cd pour les stations en sur-contamination de classe 5.

Zone géographique	Station	Concentration en Cd (mg/kg p.s.)	Indice de condition
Zone IV	Khios	2,28	0,131

Iso-contamination dans la moule

Pour les stations à iso-contamination (*i.e.* ayant des concentrations estimées dans l'eau correspondant au bruit de fond de leur zone respective), la médiane de la concentration brute dans la moule est calculée pour chaque zone (Tableau II).

On constate que la zone II- Adriatique présente une iso-contamination nettement plus faible que les autres zones et que le niveau d'iso-contamination le plus élevé se trouve en Zone IV- Méditerranée Levantine.

Tableau II. Concentration brute en Cadmium pour les stations à l'iso-contamination: valeurs médiane, minimale et maximale pour chaque zone MEDPOL (mg/kg p.s.).

Zone géographique	Médiane - Cadmium (min - max)
I- Méditerranée Ouest	1,16 (0,56 - 2,58)
II- Adriatique	0,65 (0,45 - 1,03)
III- Méditerranée Centrale	1,87 (1,19 - 3,32)
IV- Méditerranée Levantine	2,29 (0,67 - 3,76)

2.2. Nickel

Le nickel peut être d'origine naturelle (activité volcanique, érosion) ou anthropique (utilisation de combustibles fossiles, production de métaux non ferreux, catalyseur dans l'industrie chimique, production de pigments). Le nickel est faiblement bio-accumulable, mais peut avoir des effets sur le développement embryonnaire d'invertébrés marins.

Dans le cadre de cette étude, toutes les stations ont été considérées pour le nickel car toutes les valeurs sont supérieures à la limite de détection.

Toutes zones confondues, 74% des stations ont des concentrations correspondant au niveau d'iso-contamination de leur zone respective.

Parmi les stations restantes, 19% sont en sur-contamination et 7% en sous-contamination (Figure 6). On constate que ces pourcentages varient selon les zones d'étude considérées.

Seules les zones I- Méditerranée Ouest et IV- Méditerranée Levantine présentent des écarts importants au niveau d'iso-contamination (classes 4 et 5) (Figure 7). En zone I, on trouve notamment 5 stations de classes 5 le long des côtes d'Afrique du Nord (Tabarka en Tunisie avec un maximum de 3,4 mg/kg p.s, Oued Zhor, Skikda et Oran en Algérie et Nador au Maroc (Tableau III).

A titre indicatif, lors de la dernière campagne Rinbio 2012, la concentration brute la plus importante était de 4,63 mg/kg p.s. pour la station Canari, alors que pour les stations côtières, les concentrations brutes étaient toutes inférieures à 2 mg/kg p.s.

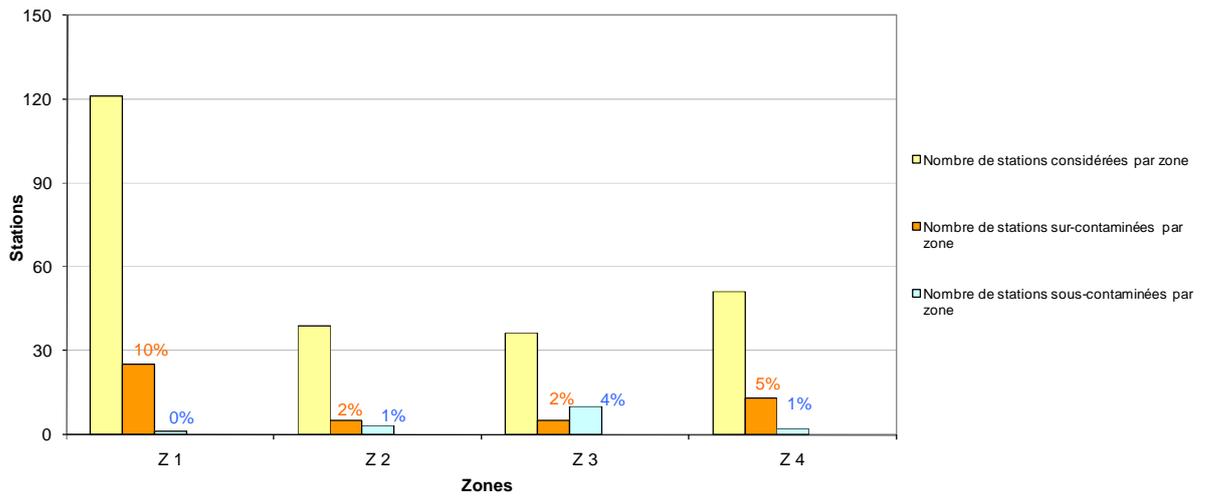


Figure 6. Nombre de station total, en sur-contamination et en sous-contamination pour le Ni, par zone géographique.

En zone IV, on trouve 4 stations de classe 4 (Largo en Grèce : 5,8 mg/kg p.s., Golfes de Fethiye, d'Iskenderun et de Mersin : respectivement 8,5, 6,1 et 7,8 mg/kg p.s.).

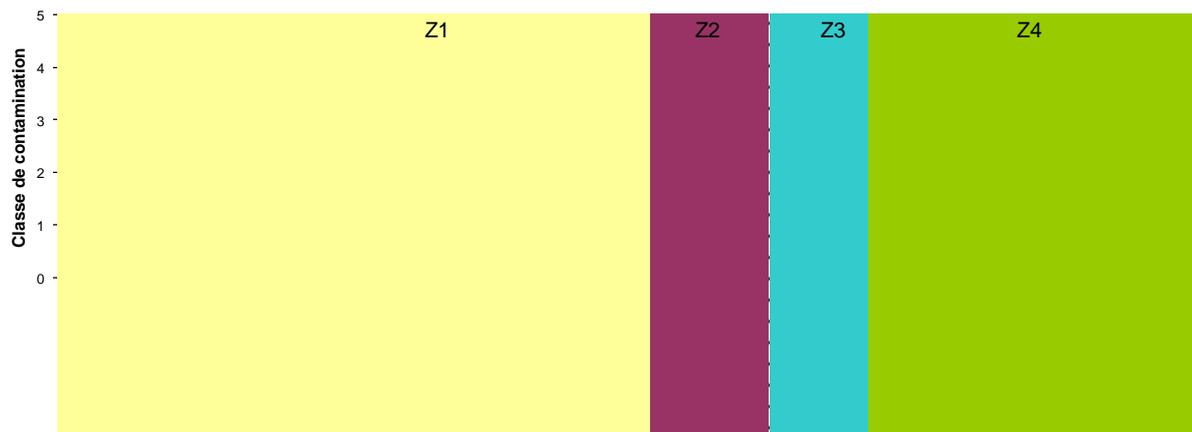


Figure 7. Classe de contamination des stations en sur-contamination pour le Ni, par zone géographique.

Tableau III. Concentrations brutes en Ni pour les stations en sur-contamination de classe 5.

Zone géographique	Station	Concentration en Ni (mg/kg p.s.)	Indice de condition
Zone I	Tabarka	3,4	0,069
Zone I	Oued Zhor	3,1	0,069
Zone I	Skikda	2,4	0,09
Zone I	Oran	2,5	0,091
Zone I	Nador	2,7	0,1

Iso-contamination dans la moule

Pour les stations à l'iso-contamination (*i.e.* ayant des concentrations estimées dans l'eau correspondant au bruit de fond de leur zone respective), la médiane de la concentration brute dans la moule est calculée pour chaque zone (Tableau IV).

Tableau IV. Concentration brute en Nickel pour les stations à l'iso-contamination : valeurs médiane, minimale et maximale pour chaque zone MEDPOL (mg/kg p.s.).

Zone géographique	Médiane - Nickel (min - max)
I- Méditerranée Ouest	0,8 (0,5 - 1,6)
II- Adriatique	1,07 (0,79 - 1,83)
III- Méditerranée Centrale	2,41 (1 - 4,04)
IV- Méditerranée Levantine	2,45 (1,18 - 4,54)

On constate une nette différence entre les stations de Méditerranée occidentale (Zones I et II) et les stations de Méditerranée Orientale (Zones III et IV) pour lesquelles le niveau d'iso-contamination est plus élevé.

2.3. Mercure

Le mercure, seul métal volatil, peut être transporté en grande quantité dans l'atmosphère. Il peut être d'origine naturelle (volcanisme, feux de forêts, dégazage de la croûte terrestre) ou anthropique (nombreux emplois dans l'industrie).

Le mercure est le plus toxique des métaux traces, plus particulièrement sous ses formes organiques (méthylmercure). L'accumulation du mercure est par ailleurs très importante dans les chaînes trophiques et des concentrations toxiques pour l'homme peuvent être atteintes dans la chair de poissons situés en bout de chaîne alimentaire.

Dans le cadre de cette étude, les résultats de la campagne Mytior 2009 (couvrant une grande partie de la zone III et dans une moindre mesure une partie de la zone IV) n'ont pas été pris en compte pour ce contaminant, en raison de problèmes analytiques.

En dehors de cette campagne, toutes les stations ont été considérées pour le mercure car toutes les valeurs sont supérieures à la limite de détection.

Toutes zones confondues, 76% des stations considérées ont des concentrations estimées dans l'eau correspondant au niveau d'iso-contamination de leur zone respective (Figure 8).

Parmi les stations restantes, 15% sont en sur-contamination et 9% en sous-contamination. On constate que ces pourcentages varient légèrement selon les zones d'étude considérées.

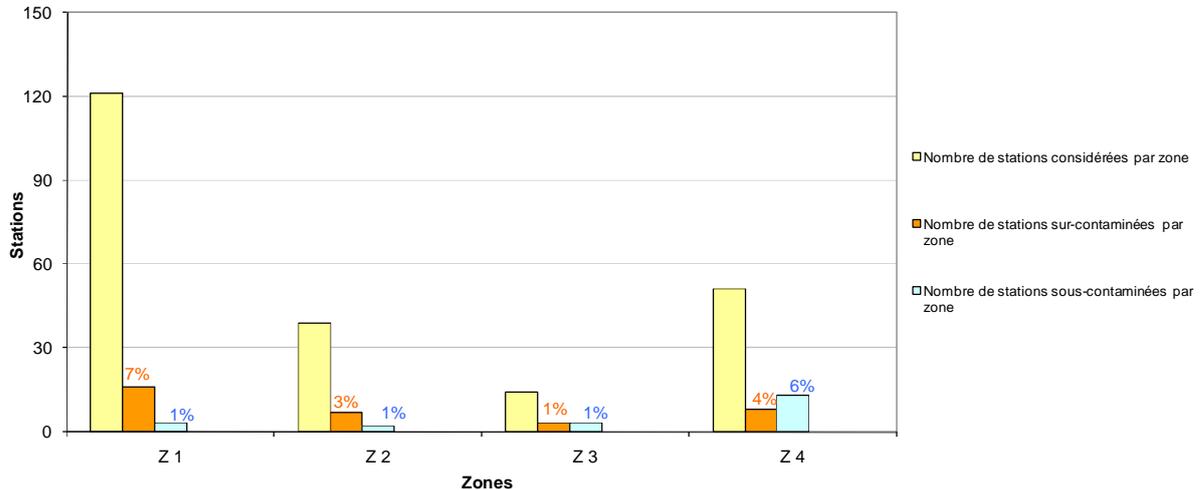


Figure 8. Nombre de station total, en sur-contamination et en sous-contamination pour le Hg, par zone géographique.

Les zones I- Méditerranée Ouest et IV- Méditerranée Levantine se caractérisent par des niveaux de contamination importants localement (Figure 9), présentant respectivement 7 et 3 stations de classe 5 (Tableau V).

Les zones II- Adriatique et III- Méditerranée Centrale présentent au maximum des stations de classe 4 (Split et Trieste pour la zone II et Augusta pour la zone III).

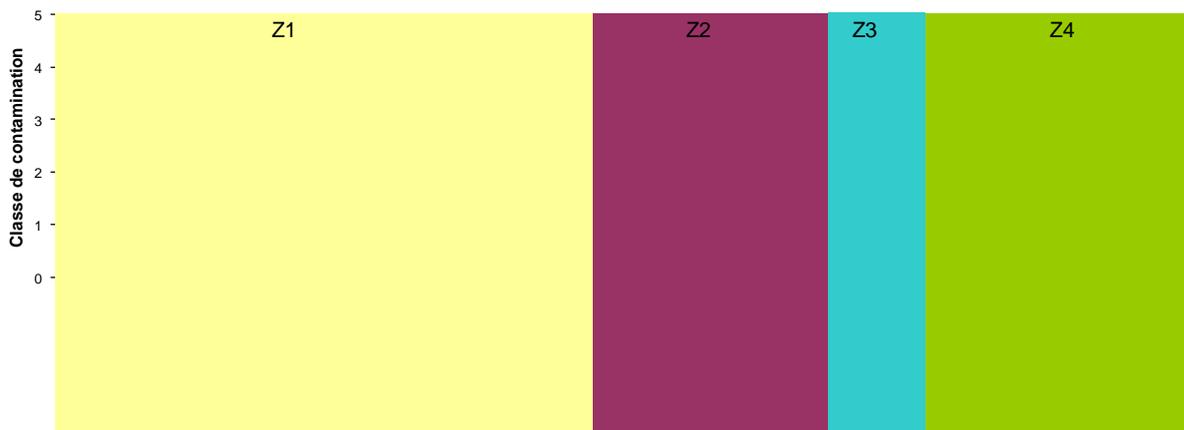


Figure 9. Classe de contamination des stations en sur-contamination pour le Hg, par zone géographique.

Tableau V. Concentrations brutes en Hg pour les stations en sur-contamination de classe 5.

Zone géographique	Station	Concentration en Hg (mg/kg p.s.)	Indice de condition
Zone I	Portoscuso	0,33	0,080
Zone I	Palerme	0,23	0,080
Zone I	Skikda	0,2	0,090
Zone I	Maddalena	0,17	0,090
Zone I	El Portus	0,13	0,130
Zone I	Alger 2	0,12	0,140
Zone I	Montalto di castro	0,11	0,139
Zone IV	Kusadasi Gulf	0,197	0,066
Zone IV	Gulluk Gulf	0,173	0,078
Zone IV	Khios	0,162	0,131

A titre indicatif, la station présentant la concentration brute la plus élevée mesurée lors de la dernière campagne Rinbio 2012 était la petite rade de Toulon avec une valeur de 0,28 mg/kg p.s, la médiane des stations en mer ouverte se situant à 0,12 mg/kg p.s.

Iso-contamination dans la moule

Pour les stations à iso-contamination (*i.e.* ayant des concentrations estimées dans l'eau correspondant au bruit de fond de leur zone respective), la médiane de la concentration brute dans la moule est calculée pour chaque zone (Tableau VI).

Tableau VI. Concentration brute en Mercure pour les stations à l'iso-contamination : valeurs médiane, minimale et maximale pour chaque zone MEDPOL (mg/kg p.s.).

Zone géographique	Médiane - Mercure (min - max)
I- Méditerranée Ouest	0,08 (0,04 - 0,17)
II- Adriatique	0,09 (0,05 - 0,12)
III- Méditerranée Centrale	0,14 (0,12 - 0,16)
IV- Méditerranée Levantine	0,13 (0,05 - 0,17)

Tout comme pour le nickel, on constate une différence entre les stations de Méditerranée occidentale (Zones I et II) et les stations de Méditerranée Orientale (Zones III et IV) pour lesquelles le niveau d'iso-contamination est plus élevé.

2.4. Plomb

Le plomb, rarement disponible à l'état natif, est présent dans de nombreux minerais. Il est utilisé pour la fabrication d'accumulateurs et comme antidétonant dans les carburants. Les apports atmosphériques représentent la majorité des apports au milieu marin. Les formes organiques (composés alkylés) sont les plus toxiques et inhibent notamment la croissance du phytoplancton. Le plomb peut également provoquer des anomalies dans le développement embryonnaire des bivalves.

Toutes zones confondues, 81% des stations considérées ont des concentrations estimées dans l'eau correspondant au niveau d'iso-contamination de leur zone respective.

Parmi les stations restantes, 14% sont en sur-contamination et 5% en sous-contamination.

Seule la Zone I-Méditerranée Ouest présente 5 stations en sur-contamination de classe 5 (Figure 11 ; Tableau VII) avec un maximum à Portoscuso (Sairdaine) de 8,3 mg/kg p.s. On retrouve également trois stations de classe 4 des concentrations brutes de 3,1, 2,9 et 2,1 mg/kg p.s., respectivement pour Portoferraio, Oristano et Huveaune (Figure 11).

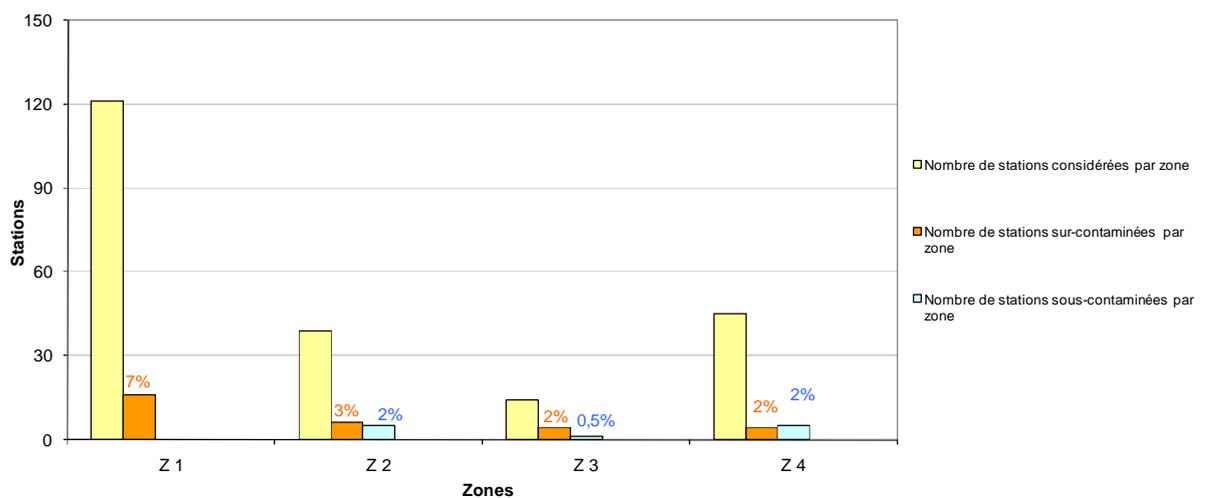


Figure 10. Nombre de station total, en sur-contamination et en sous-contamination pour le Pb, par zone géographique.

Tout comme pour le mercure, la station côtière présentant la concentration brute la plus élevée mesurée lors de la dernière campagne Rinbio 2012 était la petite rade de Toulon avec une valeur de 3,42 mg/kg p.s. La station pour laquelle la concentration la plus élevée a été relevée se situe dans l'étang de La Peyrade avec une valeur de 8,49 mg/kg p.s, la médiane de la campagne se situant à 1,07 mg/kg p.s.

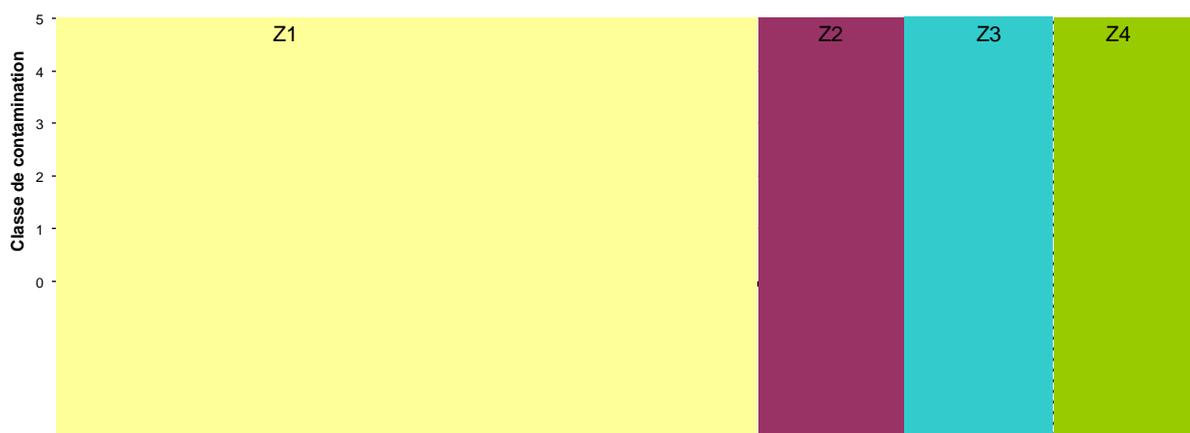


Figure 11. Classe de contamination des stations en sur-contamination pour le Pb, par zone géographique.

La zone IV- Méditerranée Levantine présente également des stations de classe 4 (Athènes et Pointe Athènes avec des concentrations brutes de 3,3 et 4,5 mg/kg p.s., respectivement).

Tableau VII. Concentrations brutes en Pb pour les stations en sur-contamination de classe 5.

Zone géographique	Station	Concentration en Pb (mg/kg p.s.)	Indice de condition
Zone I	Portoscuso	8,3	0,08
Zone I	Portman	5,3	0,11
Zone I	Cabo del Agua	6,4	0,11
Zone I	El Portus	6,2	0,13
Zone I	Liobregat	2,7	0,17

Iso-contamination dans la moule

Pour les stations à iso-contamination (*i.e.* ayant des concentrations estimées dans l'eau correspondant au bruit de fond de leur zone respective), la médiane de la concentration brute dans la moule est calculée pour chaque zone (Tableau VIII).

On ne constate pas de différences majeures entre les zones.

Tableau VIII. Concentration brute en Plomb pour les stations à l'iso-contamination : valeurs médiane, minimale et maximale pour chaque zone MEDPOL (mg/kg p.s.).

Zone géographique	Médiane - Plomb (min - max)
I- Méditerranée Ouest	1,10 (0,50 - 1,60)
II- Adriatique	1,08 (0,69 - 1,42)
III- Méditerranée Centrale	1,10 (0,97 - 1,61)
IV- Méditerranée Levantine	1,32 (0,81 - 1,82)

2.5. Fluoranthène

Le fluoranthène est un HAP particulièrement représentatif de sa famille. Il est donc utilisé comme un indicateur de leur distribution. Les HAP ont plusieurs origines, naturelles ou anthropiques, mais leur principale voie d'introduction dans l'environnement résulte de l'utilisation des carburants fossiles, la combustion des charbons et pétroles et des feux de forêts.

Seules les stations pour lesquelles la concentration en fluoranthène est supérieure à la limite de détection ont été considérées dans cette analyse.

Toutes zones confondues, 83% de ces stations ont des concentrations estimées dans l'eau correspondant au niveau d'iso-contamination de leur zone respective.

Parmi les stations restantes, 17% sont en sur-contamination et aucune ne se caractérise par une sous-contamination (Figure 12).

Toutes zones confondues, aucune station ne se caractérise par une sur-contamination de classe 5 et les stations de classe 4 identifiées se localisent toutes dans la zone I-Méditerranée Ouest (Tableau IX).

Les zones III-Méditerranée Centrale et IV- Méditerranée Levantine présentent localement des stations de classe 3. Pour la zone III, on trouve les stations Mazara del Vallo (4,8 µg/kg p.s.) et Taranto (5,8 µg/kg p.s.). Pour la zone IV, on trouve les stations Corinthos (5,5 µg/kg p.s.), Psidia Frida (5,5 µg/kg p.s.), Eystatios (5,4 µg/kg p.s.), Lesbos (7,1 µg/kg p.s.) et Axios (7,3 µg/kg p.s.).

A titre comparatif la station présentant le niveau le plus élevé dans la campagne Rinbio 2012 était celle de Toulon Petite Rade avec une valeur de 13,4 µg/kg p.s, la médiane de la campagne étant à 2.5 µg/kg p.s.

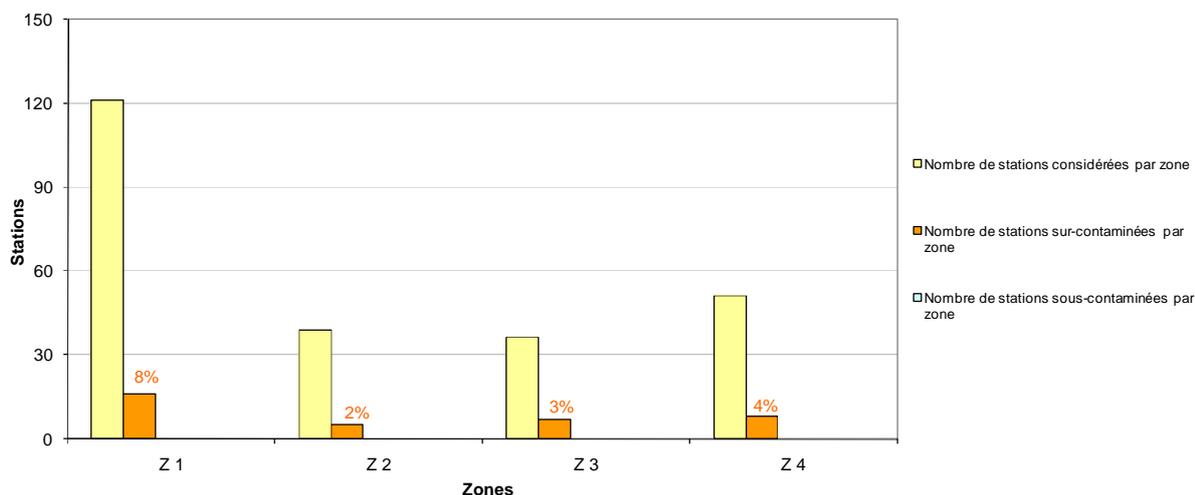


Figure 12. Nombre de station total, en sur-contamination et en sous-contamination pour le fluoranthène, par zone géographique.

La zone II- Adriatique présente quant à elle au maximum des stations de classe 1.

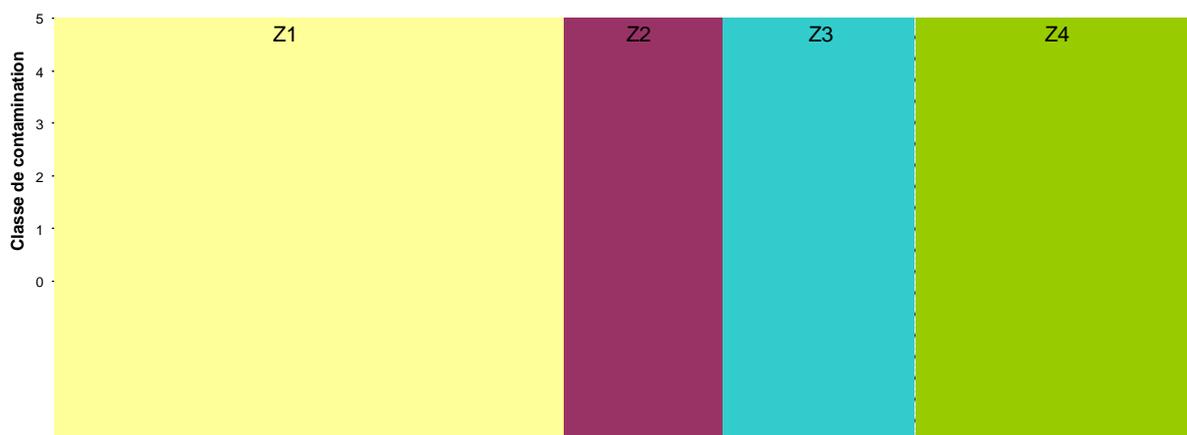


Figure 13. Classe de contamination des stations en sur-contamination pour le fluoranthène, par zone géographique.

Tableau IX. Concentrations brutes en Fluoranthène pour les stations en sur-contamination de classe 4.

Zone géographique	Station	Concentration en Fluoranthène (µg/kg p.s.)	Indice de condition
Zone I	San Antonio Abad	11	0,06
Zone I	Formentera	7,6	0,06
Zone I	Sidi Daoud	10,1	0,07
Zone I	Santa Eulalia	6	0,07
Zone I	Korbous	11	0,08
Zone I	Bagnoli	16	0,09
Zone I	Napoli	8,9	0,11
Zone I	Cornigliano	7,5	0,13
Zone I	Adra	11	0,19

Iso-contamination dans la moule

Pour les stations à l'iso-contamination (*i.e.* ayant des concentrations estimées dans l'eau correspondant au bruit de fond de leur zone respective), la médiane de la concentration brute dans la moule est calculée pour chaque zone (Tableau X).

Tableau X. Concentration brute en Fluoranthène pour les stations à l'iso-contamination : valeurs médiane, minimale et maximale pour chaque zone MEDPOL ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$).

Zone géographique	Médiane - Fluoranthène (min - max)
I- Méditerranée Ouest	1,80 (1 - 3,2)
II- Adriatique	2,40 (1,1 - 4,1)
III- Méditerranée Centrale	1,70 (1,2 - 2,6)
IV- Méditerranée Levantine	1,70 (1,1 - 2,7)

On constate que le niveau d'iso-contamination est relativement homogène entre les 4 zones géographiques, avec un niveau légèrement plus élevé en Adriatique.

2.6. PCB 153

Le PCB 153 est le congénère le plus représentatif de la famille des PCB. Il est donc utilisé comme un indicateur de leur distribution. La présence de ces composés organochlorés dans l'environnement résulte de leur utilisation passée comme fluides diélectriques, utilisation strictement réglementée depuis plusieurs années (usage interdit en France depuis 1987). Les PCB se démarquent par une très forte persistance, un caractère bio-accumulable et une toxicité en cas d'exposition chronique à faibles doses, ce qui fait d'eux des contaminants prioritaires. La disparition totale des équipements contenant des PCB est prévue pour 2025 par la Convention de Stockholm.

Seules les stations pour lesquelles la concentration en PCB 153 est supérieure à la limite de détection ont été considérées dans cette analyse.

Toutes zones confondues, 68% des stations considérées ont des concentrations estimées dans l'eau correspondant au niveau d'iso-contamination de leur zone respective. Parmi les stations restantes, 27% sont en sur-contamination et 5% en sous-contamination. On constate que ces pourcentages varient selon les zones d'étude considérées (Figure 14), avec un maximum pour la zone I-Méditerranée Ouest (16%).

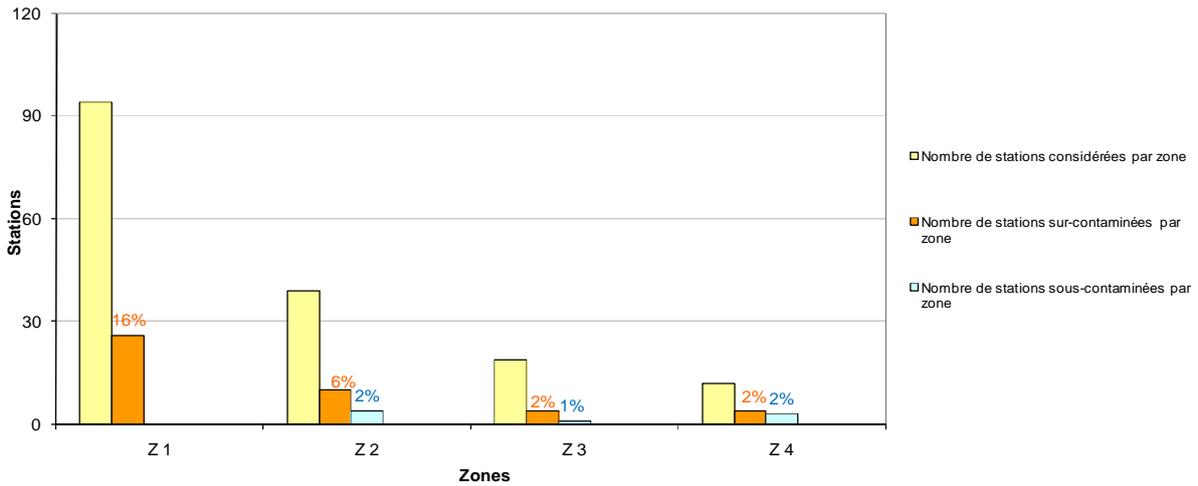


Figure 14. Nombre de station total, en sur-contamination et en sous-contamination pour le PCB 153, par zone géographique.

Bien que la Zone I renferme le plus grand nombre de stations définies en sur-contamination par rapport à son bruit de fond, on ne retrouve que des stations de classe 3 au maximum. La seule station présente un niveau de sur-contamination de classe 5 est Taranto dans la zone III (Figure 15, Tableau XI), avec une valeur de 46,4 µg/kg p.s.

On retrouve également des stations de classe 4 dans la zone II, avec des concentrations brutes de 13 µg/kg p.s. (Neum), 17,8 µg/kg p.s. (Bakar), 20,9 µg/kg p.s. (Rijeka), 24,1 µg/kg p.s. (Kotor) et 31,3 µg/kg p.s. (Radovia).

La zone IV présente quant à elle au maximum des stations de classe 1.

Tout comme pour le fluoranthène, le plomb et le mercure, la station côtière présentant la concentration brute la plus élevée mesurée lors de la dernière campagne Rinbio 2012 était la petite rade de Toulon avec une valeur de 56,30 µg/kg p.s, la médiane de la campagne étant de 2.64 µg/kg p.s.

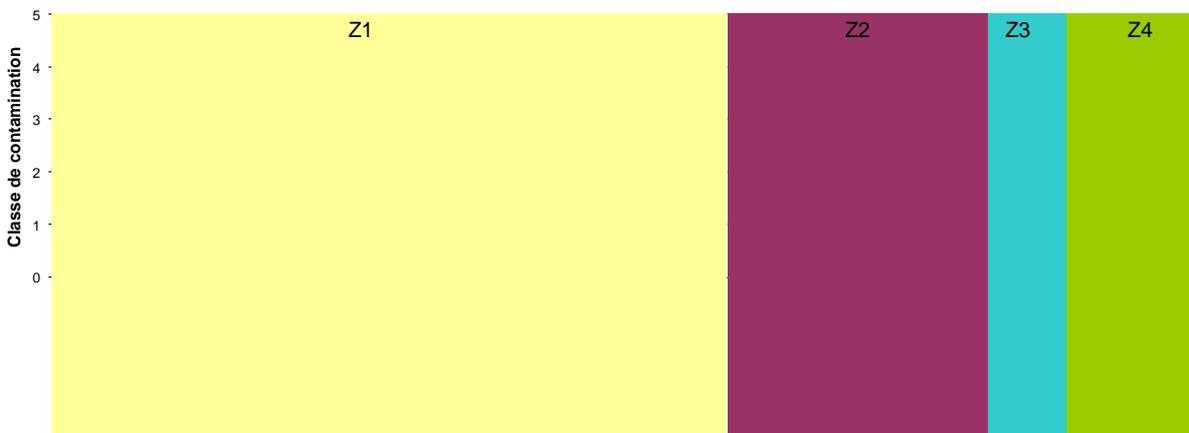


Figure 15. Classe de contamination des stations en sur-contamination pour le PCB 153, par zone géographique.

Tableau XI. Concentrations brutes en PCB 153 pour les stations en sur-contamination de classe 5.

Zone géographique	Station	Concentration en PCB 153 ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$)	Indice de condition
Zone III	Taranto	46,4	0,107

Iso-contamination dans la moule

Pour les stations à l'iso-contamination (*i.e.* ayant des concentrations estimées dans l'eau correspondant au bruit de fond de leur zone respective), la médiane de la concentration brute dans la moule est calculée pour chaque zone (Tableau XII).

On constate un bruit de fond dans la moule nettement supérieur en zone II- Adriatique.

Tableau XII. Concentration brute en PCB 153 pour les stations à l'iso-contamination : valeurs médiane, minimale et maximale pour chaque zone MEDPOL ($\mu\text{g}/\text{kg p.s.}$).

Zone géographique	Médiane - PCB 153 (min - max)
I- Méditerranée Ouest	2,50 (1 - 11,7)
II- Adriatique	9,00 (4,6 - 14)
III- Méditerranée Centrale	1,80 (1,2 - 2,5)
IV- Méditerranée Levantine	1,20 (1 - 1,6)

3. Synthèse cartographique

Les représentations cartographiques suivantes synthétisent les résultats ainsi obtenus après application du modèle de capteur "moule" pour l'ensemble de la façade méditerranéenne prospectée (Figures 16 à 21).

Ainsi, pour chaque contaminant, une première représentation graphique (A) permet de visualiser l'ensemble des stations présentant un niveau de contamination supérieur au niveau d'iso-contamination de chaque zone géographique MEDPOL. La deuxième représentation (B) reprend les concentrations brutes de ces stations, ainsi que le niveau d'iso-contamination correspondant à chaque zone géographique.

L'estimation des niveaux d'iso-contamination montre des différences géographiques.

Concernant les métaux, une tendance générale montre des niveaux d'iso-contamination croissants d'Ouest en Est (Figure 16 à 18), excepté pour le plomb, pour lequel le niveau d'iso-contamination est relativement homogène sur l'ensemble du bassin méditerranéen (Figure 19).

Il en est d'ailleurs de même pour le fluoranthène, avec un niveau d'iso-contamination légèrement supérieur pour la zone II- Adriatique (Figure 20).

En revanche, concernant le PCB 153, le niveau d'iso-contamination estimé par le modèle montre une nette différence entre la zone II- Adriatique et les 3 autres zones (Figure 21).

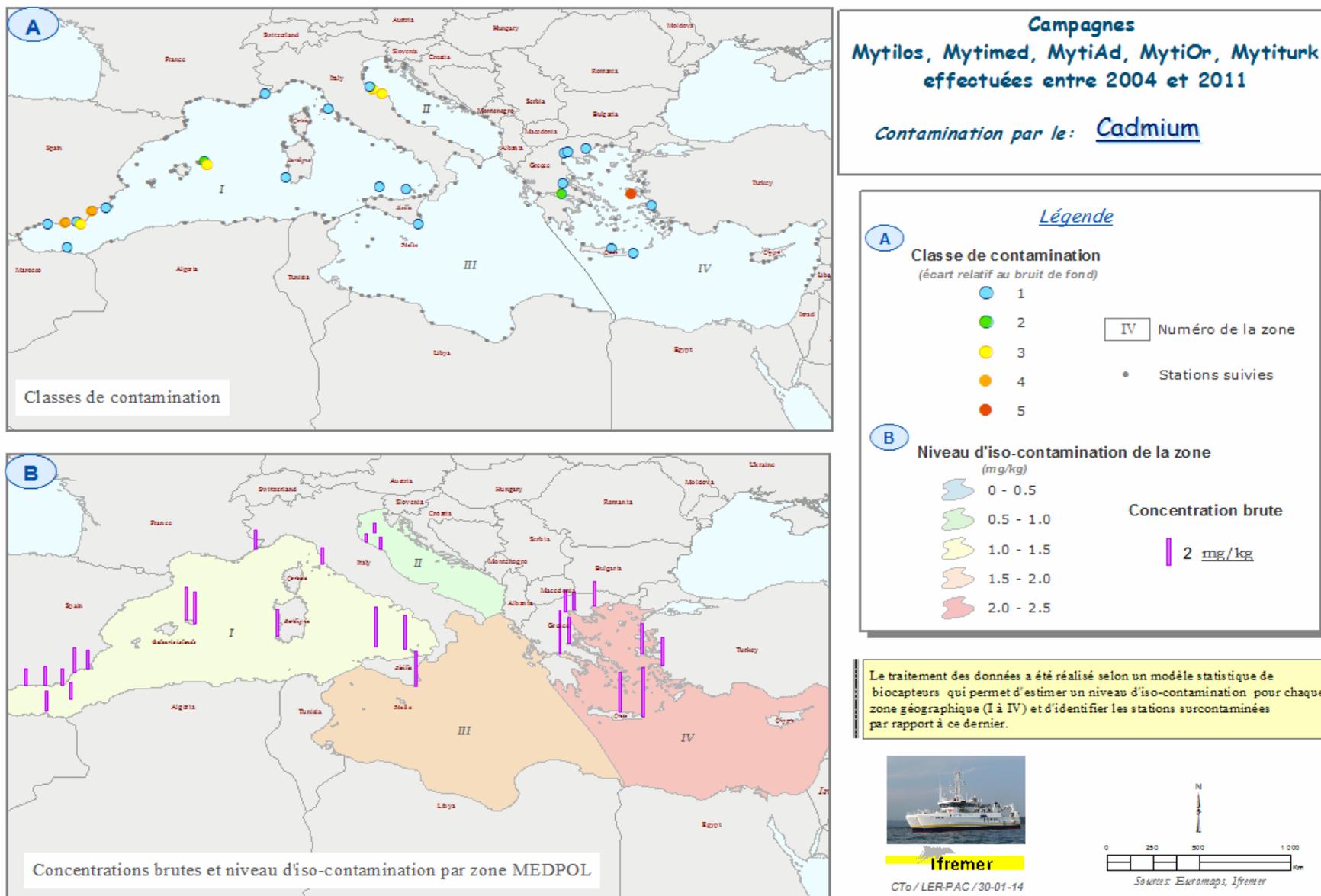


Figure 16. Synthèse cartographique des stations sur-contaminées sur l'ensemble du bassin méditerranéen - résultats pour le cadmium.

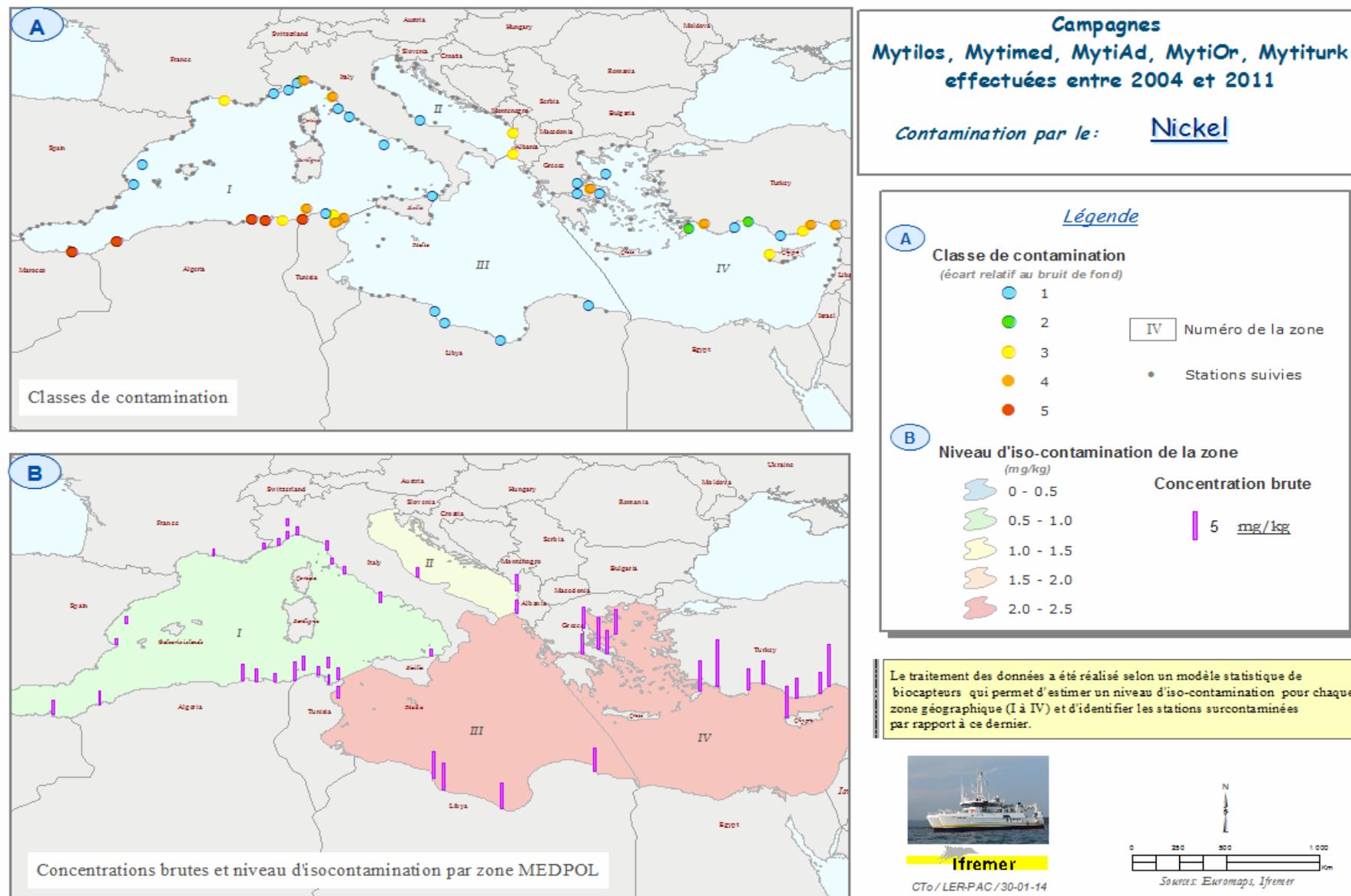


Figure 17. Synthèse cartographique des stations sur-contaminées sur l'ensemble du bassin méditerranéen - résultats pour le nickel.

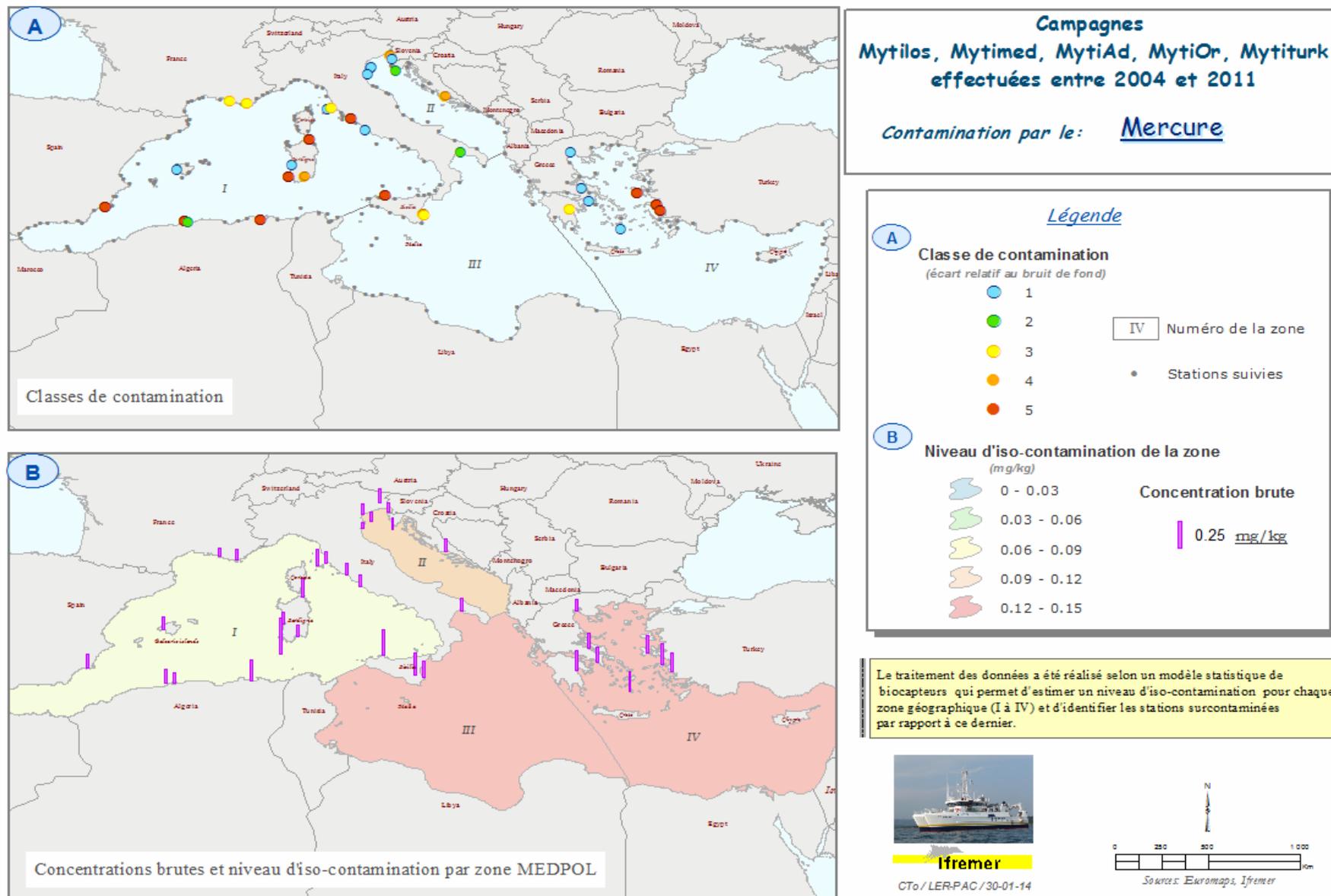


Figure 18. Synthèse cartographique des stations sur-contaminées sur l'ensemble du bassin méditerranéen - résultats pour le mercure.

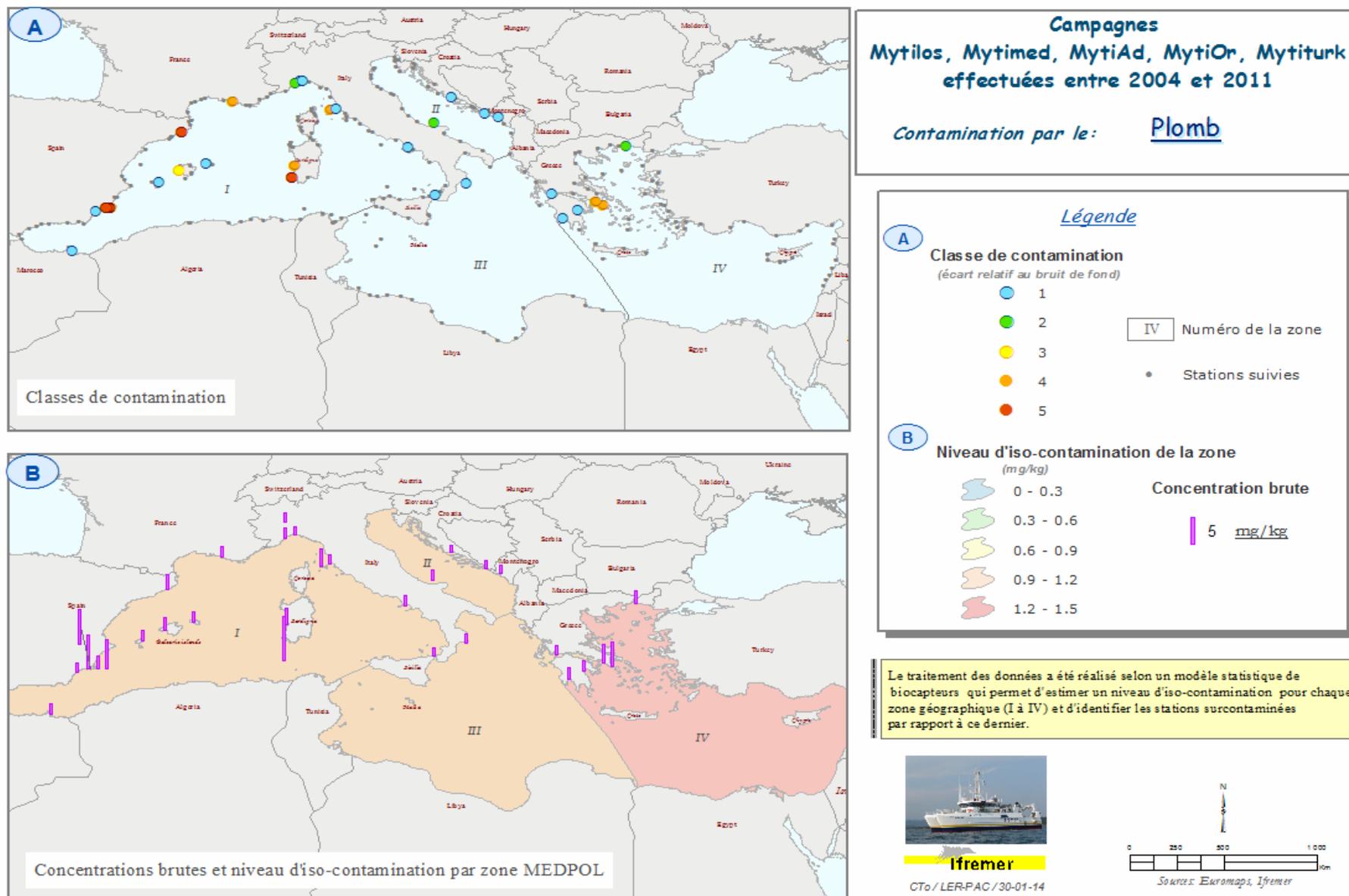


Figure 19. Synthèse cartographique des stations sur-contaminées sur l'ensemble du bassin méditerranéen - résultats pour le plomb.

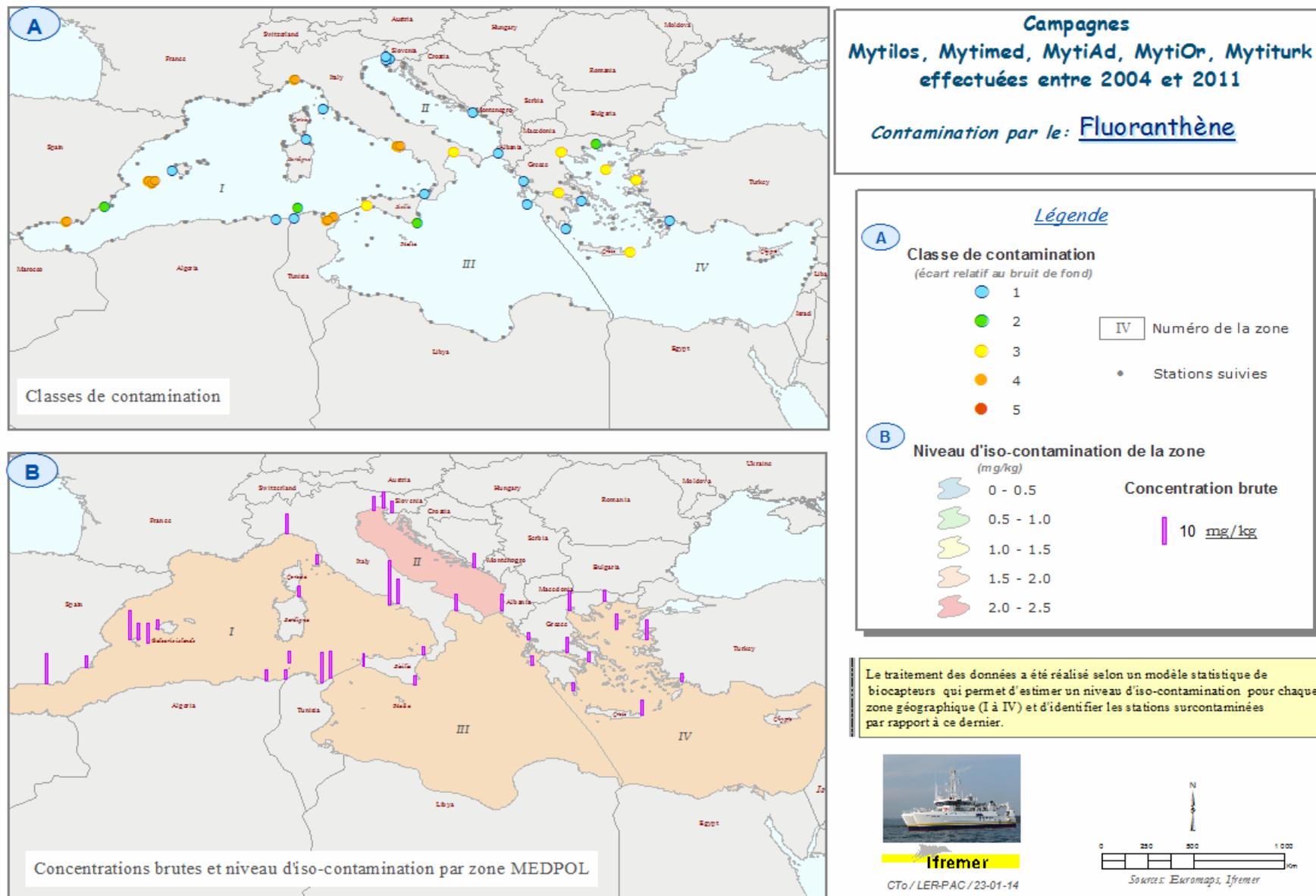


Figure 20. Synthèse cartographique des stations sur-contaminées sur l'ensemble du bassin méditerranéen - résultats pour le fluoranthène.

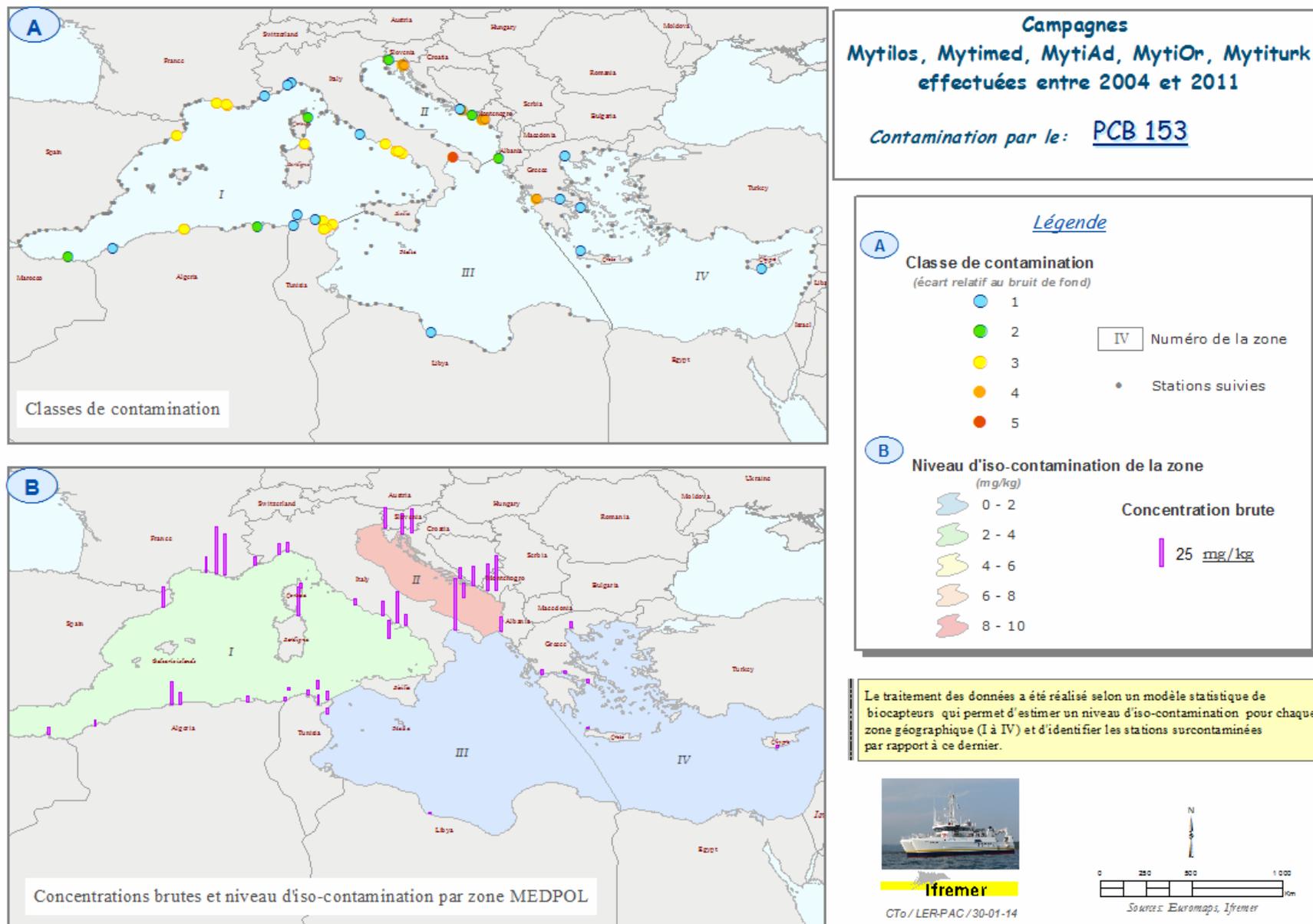


Figure 21 Synthèse cartographique des stations sur-contaminées sur l'ensemble du bassin méditerranéen - résultats pour le PCB 153.

4. Conclusion

Les travaux et les développements réalisés dans le cadre du réseau RINBIO en partenariat avec l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse ont permis d'utiliser pour la première fois l'outil stations artificielles de moules pour le suivi de la contamination chimique à l'échelle de la Méditerranée et d'obtenir ainsi une base inédite de la contamination chimique utilisant la même méthode.

Au travers des différents soutiens, ce programme a confirmé l'opérationnalité de la méthodologie RINBIO et a permis son transfert à l'ensemble des partenaires du projet.

A l'échelle de toutes les campagnes, les résultats présentent pour tous les contaminants des niveaux comparables à ceux mesurés dans le cadre du réseau RINBIO. On remarque que les secteurs les plus impactés concernent essentiellement les pôles urbains et industriels et les débouchés des principaux fleuves.

Le développement d'un modèle statistique de capteur "moule" et son application au jeu de données acquis entre 2004 et 2011 permettent de renseigner les niveaux de contamination relatifs de chaque site par rapport à un niveau d'iso-contamination, et donc de les comparer quelque soit le site de stabulation (bruit de fond).

En outre, contrairement à la méthode d'ajustement des données à un individu médian, le modèle permet également de revenir à une concentration dans l'eau, somme intégrée des contaminants biodisponibles à la fois dans la fraction dissoute et la fraction particulaire.

Néanmoins, pour cette étape, de nouvelles mesures associant des mesures directes dans l'eau aux résultats intégrés par le biocapteur doivent être entreprises, comme cela a été réalisé sur les côtes françaises (Gonzalez et *al.* 2013), avec le soutien de l'Agence de l'Eau RMC.

5. Bibliographie

Andral Bruno, Galgani François, Tomasino C, Bouchoucha M, Blottiere C, Scarpato Alfonso, Benedicto J, Deudero S, Calvo M, Cento Alexandro, Benbrahim S, Boulahdid Moustapha, Sammari Cherif (2011). Chemical contamination baseline in the Western Basin of the Mediterranean Sea based on transplanted mussels. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 61: 261-271.

Andral Bruno, Stanisière Jean Yves, Sauzade Didier, Damier Elodie, Thebault Hervé, Galgani François, Boissery Pierre (2004). Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin* 49: 704-712.

Andral Bruno, Tomasino Corinne (2007a). Intercalibration transfrontalière RINBIOC - Campagne MYTILOS 2004. Rapport Ifremer RST.DOP/LER-PAC/07-13. 48p.

Andral Bruno, Tomasino Corinne (2007b). 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.

Bouchoucha Marc, Andral Bruno (2010). Analyse statistique des données du réseau Rinbio : détermination d'une réponse universelle de capteur. Rapport Ifremer RST.DOPLER/PAC/10-14. 95p.

Gonzalez Jean-Louis, Bouchoucha Marc, Chiffoleau Jean-Francois, Andral Bruno (2013). Surveillance de la contamination chimique en Méditerranée - Calibrage du capteur moule. Rapport Ifremer RST.ODE/LER-PAC/13-01. 114p.