

Jean-François CHIFFOLEAU et Didier CLAISSE
IFREMER Centre Atlantique, Unité RBE/BE

Mathilde ROUSSELET
IFREMER Sète, Unité ODE/UL

Avril 2014 – RST/RBE/BE/2014.02

Ifremer

La contamination chimique marine à Banyuls

Résultats du Réseau d'Observation de la Contamination
CHimique (ROCCH)



Localisation du point de prélèvement ROCCH "Banyuls- Labo Arago" - J.Oheix ©Ifremer

1 Introduction

Le ROCCH (Réseau d'Observation de la Contamination CHimique du milieu marin) est comme son nom l'indique un observatoire de la contamination. Créé dans le milieu des années 70 sous le nom de RNO, il a pour objectif le suivi des contaminants sur le littoral national et comme stratégie l'utilisation de matrices intégratrices de la contamination, la chair de mollusques d'une part et le sédiment d'autre part. Cette stratégie est basée sur le fait que les contaminants en milieu marin sont très peu concentrés et par conséquent extrêmement difficiles à mesurer, alors que les matrices intégratrices, qui concentrent d'une manière proportionnelle et très importante un grand nombre de contaminants, sont plus faciles à prélever et à analyser.

Les résultats acquis par le ROCCH sont fournis aux commissions des mers régionales OSPAR et MEDPOL, à la DCE (Directive Cadre sur l'Eau) et à la DGAL (Direction Générale de l'Alimentation).

Dans le cadre du ROCCH matière vivante, environ 80 stations sont visitées chaque année à date fixe depuis l'année 1979 pour bon nombre d'entre elles (Figure 1). Au départ, l'échantillonnage avait lieu au milieu de chaque trimestre mais depuis quelques années, il a été restreint à 2 périodes, novembre et février. Cette fréquence d'échantillonnage était justifiée par le fait que les concentrations en contaminants dans la chair de mollusque fluctuent tout au long de l'année en fonction du cycle de reproduction de l'animal, les concentrations étant plus élevées en hiver et plus faibles en été.

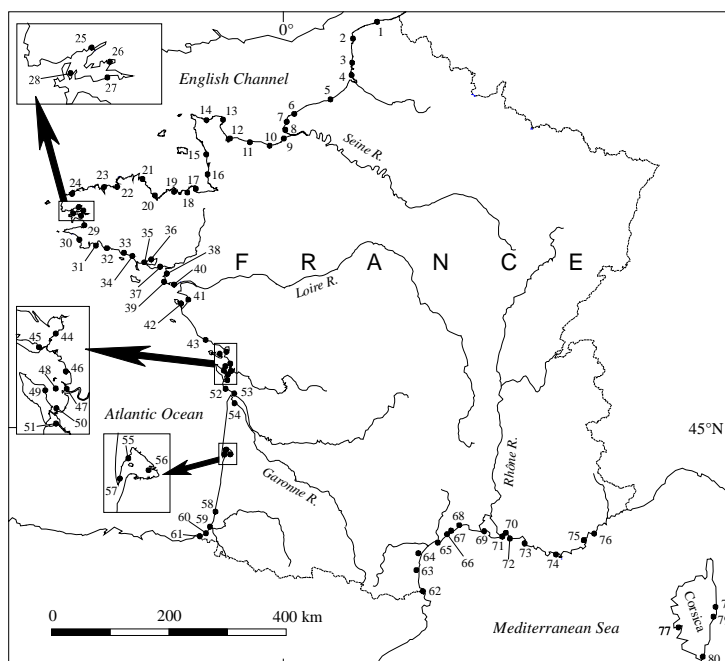


Figure 1 – Plan d'échantillonnage du ROCCH « Matière Vivante »

Les espèces de mollusques échantillonnées sont des moules (*Mytilus edulis* en Manche et Atlantique et *Mytilus galloprovincialis* en Méditerranée) et des huîtres (*Crassostrea gigas*) dans les régions où les moules sont absentes. Elles sont prélevées à la main sauf dans de rares

cas où une plongée est nécessaire, ce qui est le cas en particulier de la station de Banyuls. L'échantillonnage suit les recommandations internationales (www.ospar.org) en terme de taille (nombre d'individus, longueur moyenne).

Les contaminants analysés sont :

- des métaux, dont le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc et le mercure qui sont suivis depuis la mise en place de l'observatoire et auxquels se sont rajoutés parfois sporadiquement l'argent, le nickel, le chrome et le vanadium.
- des contaminants organiques, parmi lesquels les HAP (hydrocarbures polyaromatiques) et les PCB (Polychlorobiphényles), suivis dès l'origine, et d'autres familles faisant partie de demandes particulières, comme les PBDE (Polybromodiphényléthers) ou les dioxines
- des pesticides, dont le DDT et ses produits de dégradation et le lindane, suivis dès le départ. Actuellement, depuis l'avènement de la DCE, d'autres pesticides commencent à être analysés dans le cadre du ROCCH.

Pour la suite de ce document, on s'affranchira des variations saisonnières évoquées plus haut en basant les comparaisons spatiales ou temporelles sur une saison unique, généralement le mois de février qui constitue certainement la période la plus stable et donc la plus reproductible pour ce genre d'exercice. Parfois, notamment dans le cas de certaines molécules organiques, ce sera la période de novembre qui sera choisie.

2 La contamination chimique à Banyuls

Cette station fait partie des stations suivies depuis la mise en place de l'observatoire. Avant l'avènement de la Directive Cadre sur l'Eau (2006), les analyses étaient effectuées en temps réel, c'est à dire que les résultats étaient fournis aux bases de données dans les 6 mois suivant les prélèvements. Depuis 2007, en Méditerranée, le choix a été fait d'utiliser un autre réseau, le RINBIO (Réseau Intégrateur Biologique) pour contrôler la contamination Chimique. Les prélèvements du 4^{ème} trimestre sont toujours effectués, mais les analyses sont sous-traitées par groupes et périodiquement, ce qui fait qu'actuellement nous ne disposons toujours pas des résultats. En revanche, les échantillons prélevés en février, destinés au contrôle sanitaire, sont toujours analysés mais les analyses ne concernent pour Banyuls que les métaux. La présente étude subit donc les effets de ces choix réglementaires.

2.1 Les métaux traces

De nombreux métaux traces sont mesurés dans le cadre du ROCCH dont certains depuis le début du programme de surveillance : le cadmium (Cd), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le plomb (Pb), le zinc (Zn). En complément, d'autres métaux ont fait l'objet d'un suivi plus épisodique, l'argent (Ag), le chrome (Cr), le nickel (Ni), le vanadium (V).

2.1.1 L'argent, le nickel, le chrome et le vanadium

Ces 4 éléments traces ne font pas partie des listes prioritaires de contaminants à suivre. Toutefois, ils ont fait l'objet d'études ponctuelles dans le cadre du ROCCH et leur suivi pérenne a débuté au début des années 2000. Devant l'absence de problématiques environnementales, les suivis du chrome et du vanadium ont été stoppés en 2007. En revanche, les suivis de l'argent et du nickel sont poursuivis actuellement.

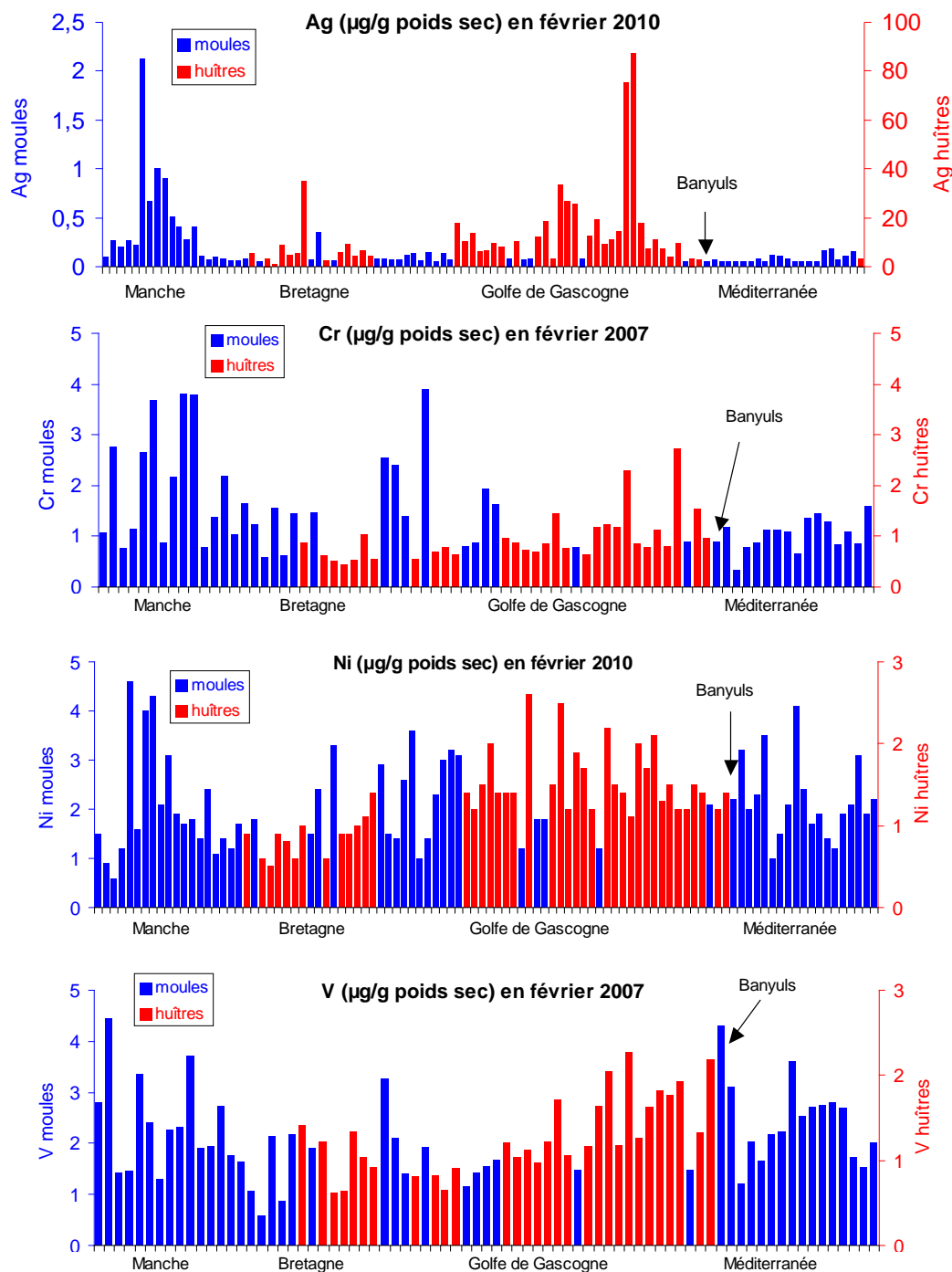


Figure 2 - Distribution de l'argent, du nickel, du chrome et du vanadium dans les mollusques du littoral Français (données du ROCCH).

Il s'agit de métaux traces produits et rejetés généralement par l'industrie. Le cas de l'argent est particulier. Provenant majoritairement de l'industrie photographique, il décroît spectaculairement en milieu marin depuis le début des années 2000.

La différence de bioaccumulation d'un métal peut être importante entre les moules et les huîtres. C'est en particulier le cas de l'argent que les huîtres accumulent environ 50 fois plus intensément que les moules dans leurs tissus à exposition environnementale égale (Figure 2). C'est aussi le seul élément pour lequel on observe des régions globalement très contaminées (Figure 2). Il s'agit des estuaires de la Seine (moules) et de la Gironde (huîtres) dans lesquels les niveaux rencontrés dépassent très largement les niveaux moyens ou médians.

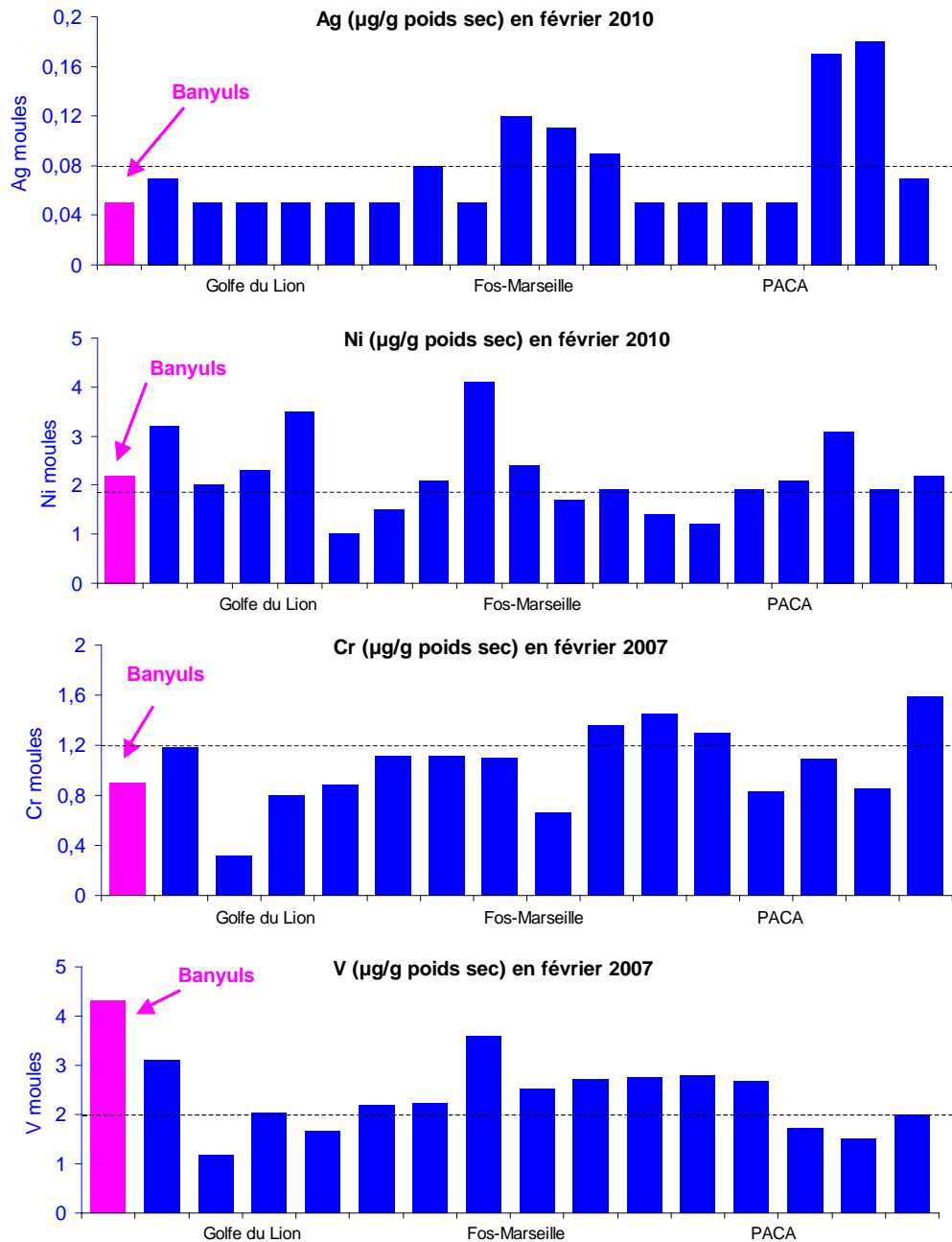


Figure 3 - Distribution de l'argent, du nickel, du chrome et du vanadium dans les moules Méditerranéennes. En pointillés, médiane nationale de la période chez les moules.

Dans ce contexte, les niveaux mesurés à Banyuls dans les moules se situent à des niveaux moyens par rapport aux niveaux nationaux médians (Figure 3), sauf pour ce qui concerne le vanadium pour lequel les niveaux figurent parmi les plus élevés du littoral français.

Parmi ces 4 éléments, l'argent et le nickel ne montrent pas de tendance significative à l'augmentation ou la diminution avec le temps. En revanche, le chrome montre une tendance à l'augmentation et à l'inverse le vanadium montre une tendance à la diminution des concentrations avec le temps (Figure 4). Ceci signifie qu'au moins pour le vanadium, les concentrations ont du être très importantes à une époque passée par rapport aux médianes nationales, et que s'il a existé une source anthropique importante dans cette région, elle semble en passe de tarir.

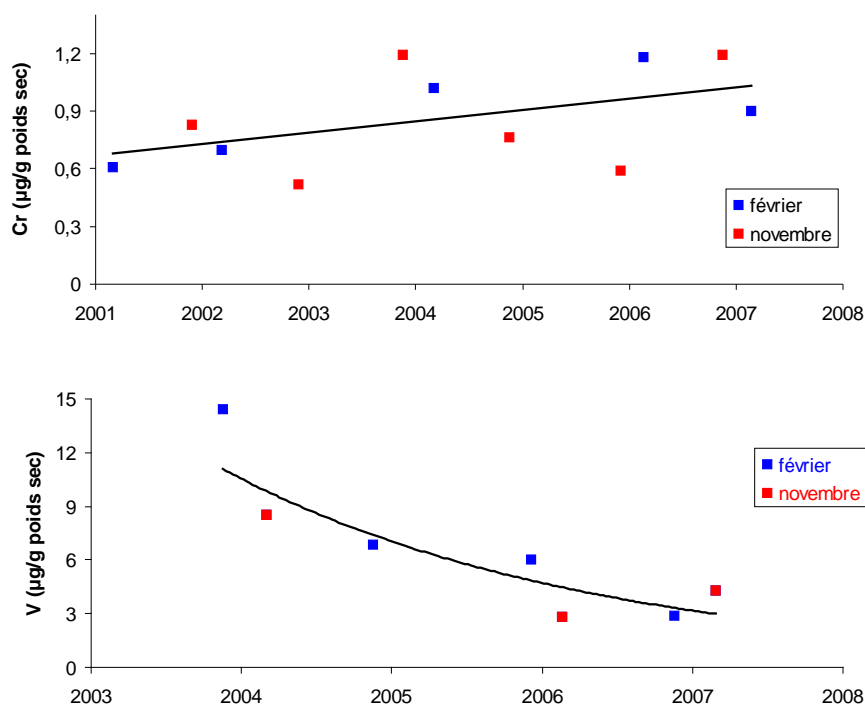


Figure 4 - Evolution des concentrations de chrome et vanadium avec le temps.

De manière générale, le vanadium parvient dans l'environnement à partir d'effluents industriels dont la fabrication d'oxyde de titane. Il serait intéressant de rechercher quel autre type de source aurait pu être présente dans la région de Banyuls.

2.1.2 Le cadmium, le plomb, le cuivre, le zinc et le mercure

Ces éléments traces font partie des contaminants problématiques et à ce titre sont suivis par le programme ROCCH depuis la création de l'observatoire, même si actuellement seuls le cadmium, le plomb et le mercure font partie des listes prioritaires à la fois environnementales et sanitaires (Directive Cadre sur l'Eau, contrôle sanitaire des produits alimentaires).

Nous disposons donc ici de suivis à long terme pour ces éléments (Figure 5) et donc de points de comparaison très intéressants entre toutes les stations de l'observatoire ROCCH. Seul bémol : le cuivre est un élément qui est régulé par la moule. En conséquence, ses niveaux varient très peu d'un endroit à l'autre ou avec le temps.

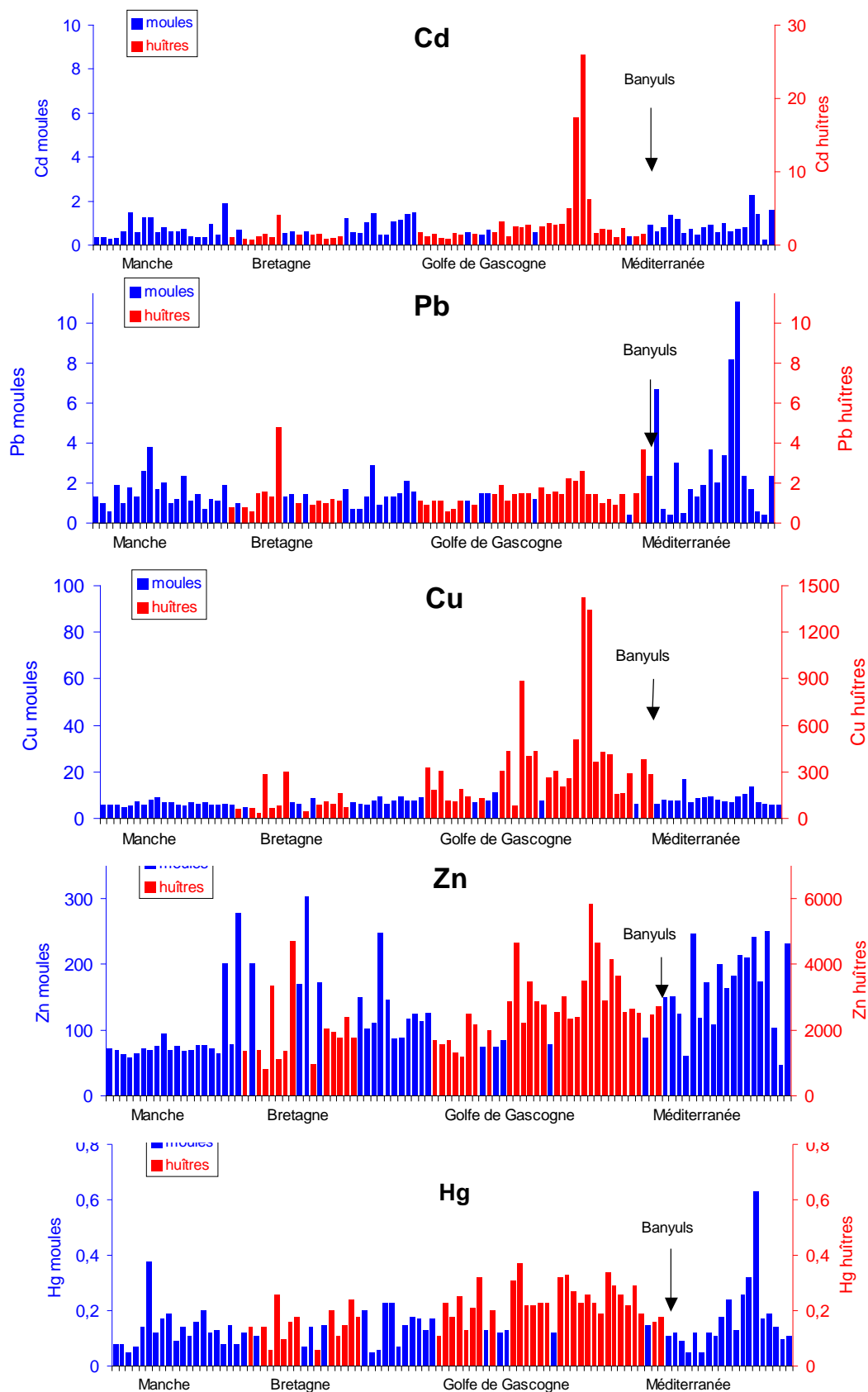


Figure 5 - Distribution du cadmium, du plomb, du cuivre, du zinc et du mercure (en $\mu\text{g/g}$ de poids sec) dans les mollusques du littoral Français en février 2010 (données du ROCCH).

Le cadmium, le cuivre et le zinc sont largement plus accumulés dans les chairs des huîtres que dans les chairs de moule (Figure 5), les rapports de bioconcentration entre ces 2 espèces étant de l'ordre de 3, 10 et 20 respectivement pour ces 3 métaux. Globalement, les concentrations les plus importantes sont rencontrées en estuaire de Gironde (Cd, Cu et Zn) et en rade de Toulon (Pb, Hg).

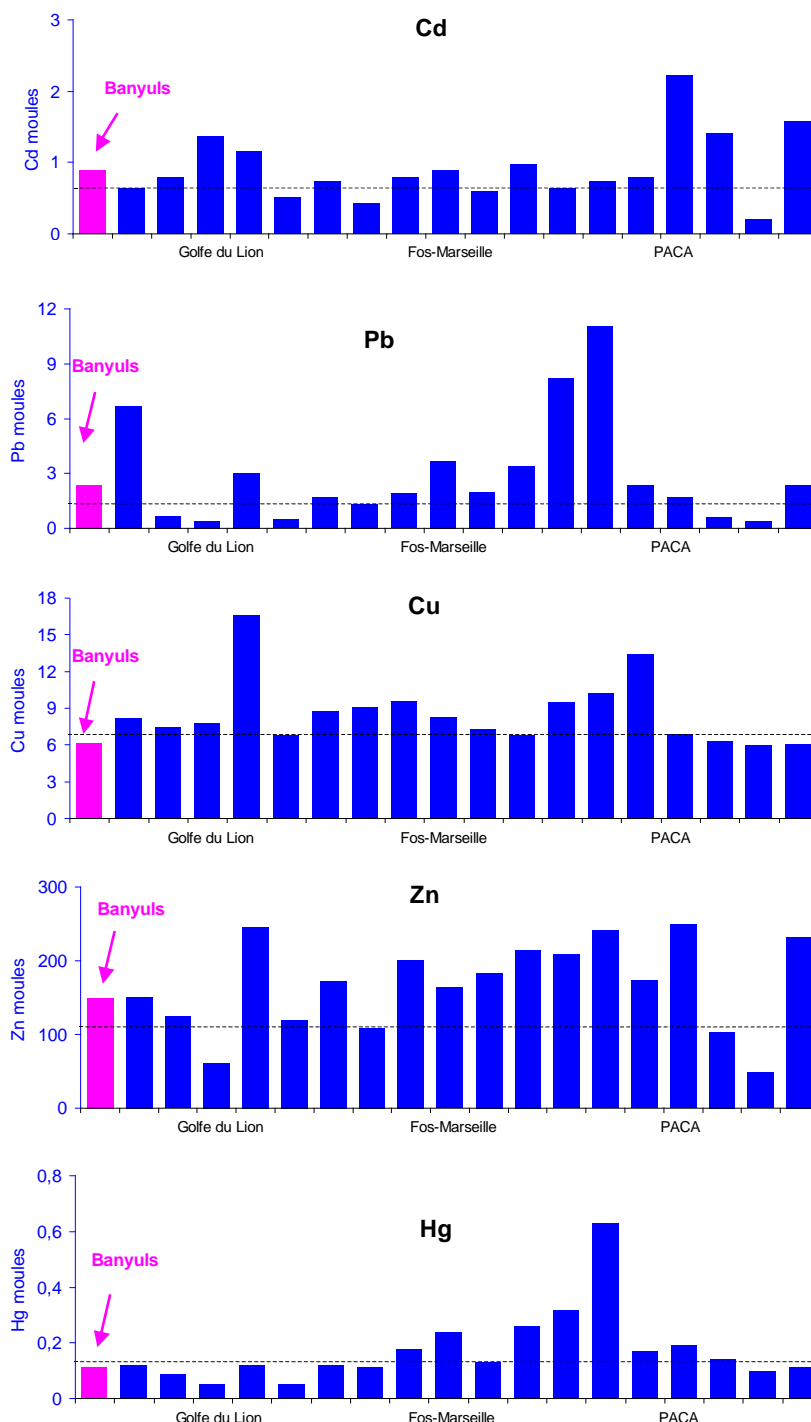


Figure 6 - Distribution du cadmium, du plomb, du cuivre, du zinc et du mercure (en $\mu\text{g/g}$ de poids sec) dans les moules Méditerranéennes en février 2010. En pointillés, médiane nationale de la période chez les moules.

Les concentrations mesurées à Banyuls pour ces 5 éléments traces se situent autour des médianes nationales des moules pour la période considérée (Figure 6), ce qui en fait des niveaux plutôt faibles pour ces 5 métaux.

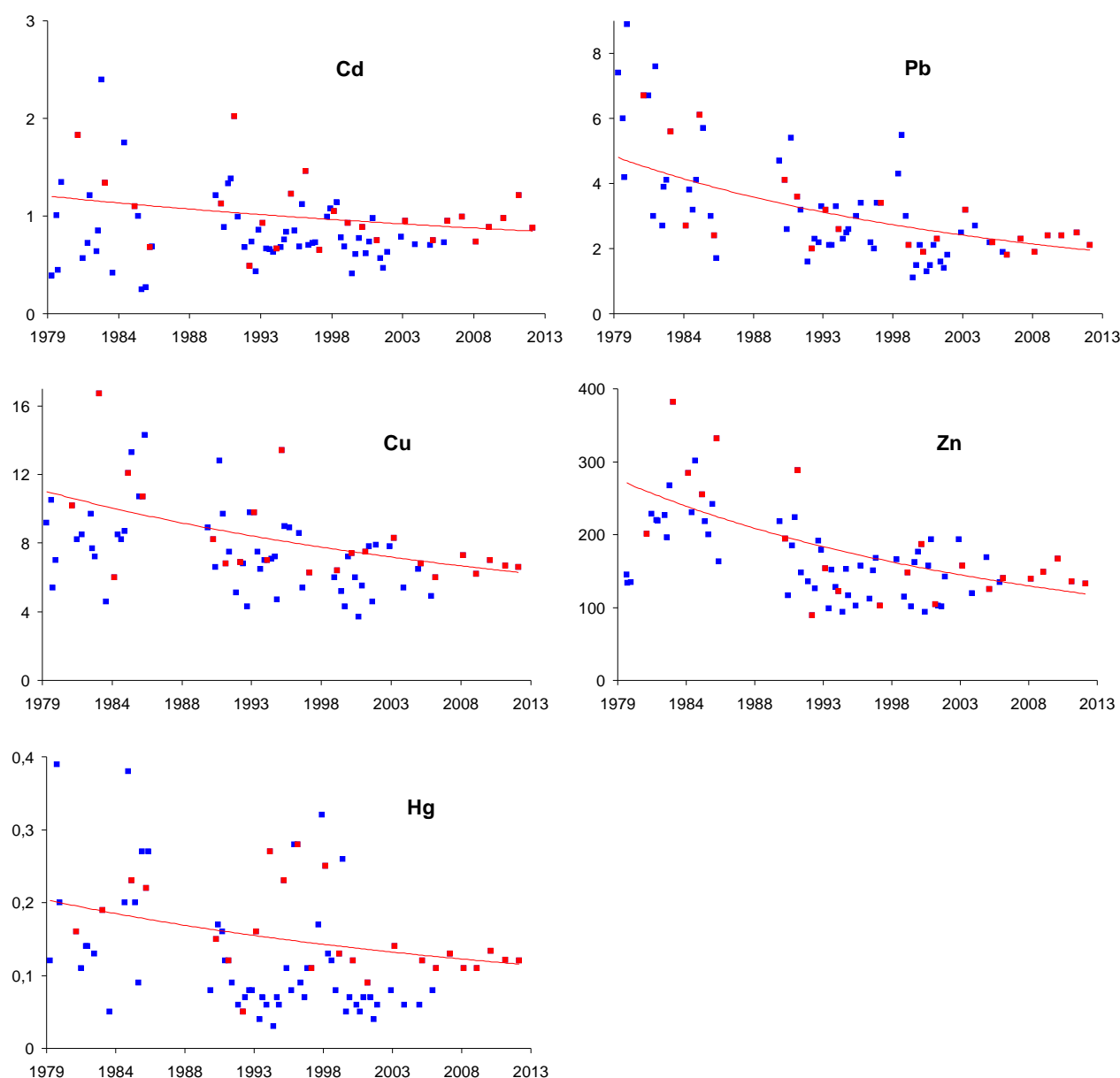


Figure 7 - Evolution des concentrations en Cd, Pb, Cu, Zn et Hg (en $\mu\text{g/g}$ de poids sec) dans les moules à Banyuls. Carrés bleus, toutes données. Carrés rouges, sélection des prélèvements de février. Courbe rouge, évolution des concentrations en février.

Bien que comme nous l'avons vu plus haut les concentrations de ces contaminants à Banyuls figurent parmi les niveaux les plus bas du littoral Français, elles ont toutes fortement diminué depuis le début du suivi. Toutefois une étude statistique plus fine montrerait sans doute des tendances contrastées, dans la mesure où il semble en première observation que les niveaux soient plutôt stables depuis le milieu des années 90.

2.2 Les contaminants organiques

2.2.1 Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Il s'agit de contaminants très toxiques et considérés depuis longtemps comme prioritaires. A ce titre, ils font partie du suivi ROCCH depuis sa mise en œuvre en 1979.

Composés de plusieurs cycles aromatiques, ils sont a priori une infinité, mais dans les programmes de surveillance on se focalise sur une liste restreinte de 16 HAP « parents ». Ce sont les polluants retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA). Elle contient les HAP les plus étudiés et posant des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité. Ces composés sont issus pour la plupart de la combustion du pétrole, du charbon et de l'incinération d'ordures ménagères.

Ces 16 HAP sont les suivants : naphthalène (NA), acénaphthylène, acénaphtène, fluorène (FE), Anthracène (AN), phénanthrène (PHE), fluoranthène (FA), pyrène (PY), benzo(a)anthracène (BaA), chrysène (CHR), benzo(a)pyrène (BaP), benzo(b)fluoranthène (BbF), dibenzo(ah)anthracène (DbahA), benzo(k)fluoranthène (BkF), benzo(ghi)pérylène (BghiP) et indeno(1,2,3-cd)pyrène (IP).

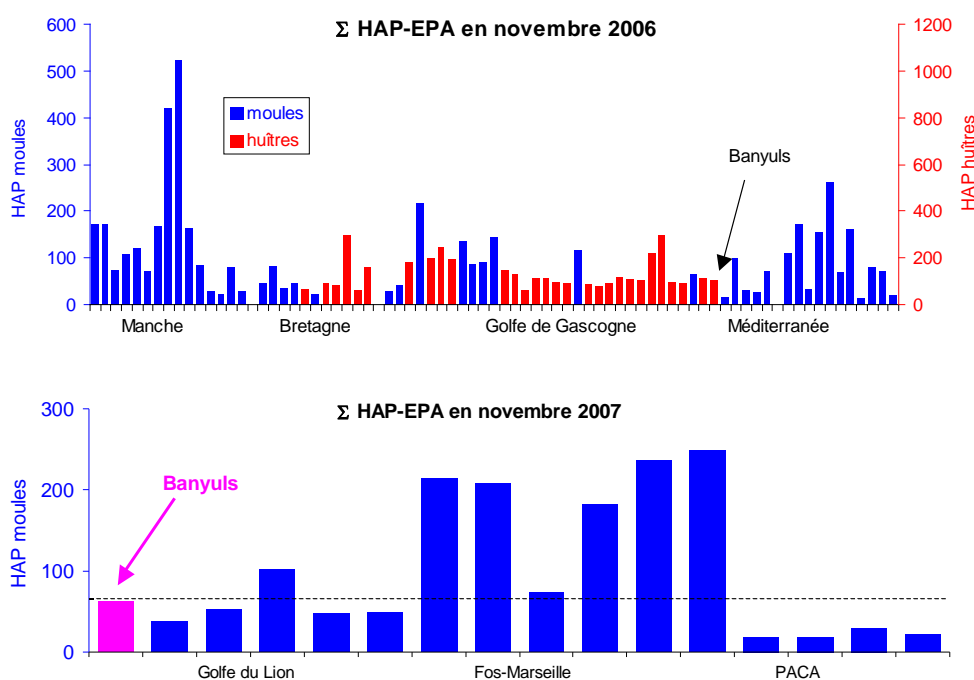


Figure 8 – Distribution des HAP (somme des HAP-EPA) en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec sur les côtes de France (en haut) et zoom sur la Méditerranée (en bas) en novembre 2006. En pointillés : la médiane nationale pour les moules.

Le facteur de bioaccumulation des HAP est du même ordre entre les moules et les huîtres. On rencontre les concentrations les plus élevées en estuaire de Seine et dans la région de Fos sur mer. Les niveaux de concentration à Banyuls ($16 \mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec) sont beaucoup plus faibles que la médiane des concentrations chez les moules et correspondent aux niveaux les plus bas enregistrés en Méditerranée.

Ces différentes molécules montrent une distribution respective particulière qui est celle de leur source. On parle d’empreinte. Généralement, on retrouve donc toujours la même empreinte dans une même région (empreinte caractéristique), et sur un même point en fonction du temps (Figure 9).

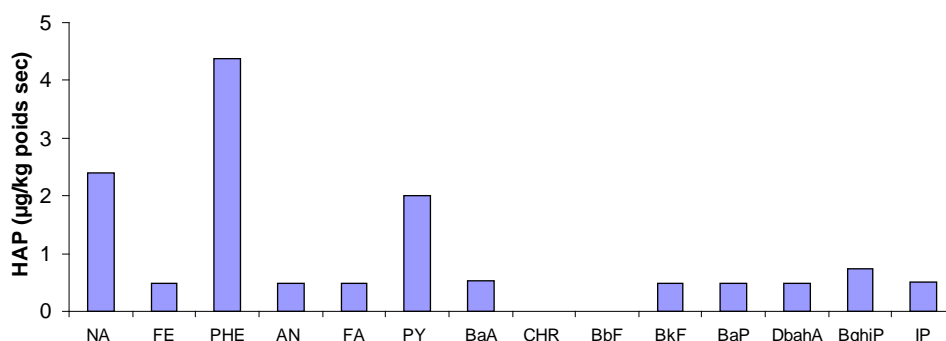


Figure 9 – Empreinte caractéristique des HAP à Banyuls en novembre 2006. Les abréviations des HAPs sont explicitées plus haut.

L’évolution temporelle peut donc être regardée en suivant un seul HAP, qui est représentatif du pool de HAP en présence pour une même région. Généralement, on choisit le fluoranthène, HAP à 4 noyaux aromatiques et très toxique. A Banyuls, on observe durant toute sa période de suivi (Figure 10) que son niveau a remarquablement chuté à la fin des années 90.

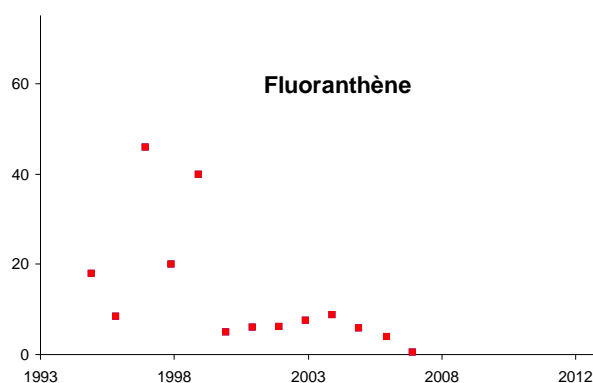


Figure 10 - Evolution des concentrations en fluoranthène (en µg/kg de poids sec) dans les moules à Banyuls.

2.2.2 Les Polychlorobiphényles (PCB)

Contaminants prioritaires eux aussi, il s’agit d’une famille de composés synthétiques, aromatiques et plus ou moins chlorés, extrêmement toxiques issus de la fabrication et de l’utilisation des isolants électriques et des conducteurs thermiques. Ils sont de plus fortement rémanents. Leur fabrication et leur utilisation en France sont interdites depuis la fin des années 80.

On compte plus de 200 molécules (congénères) dans cette famille mais dans le cadre du ROCCH, seulement 9 parmi les plus caractéristiques sont suivis, les CB 28, 52, 101, 105, 118,

138, 153, 156 et 180. Le CB 153 est généralement choisi comme congénère témoin de la contamination par les PCB.

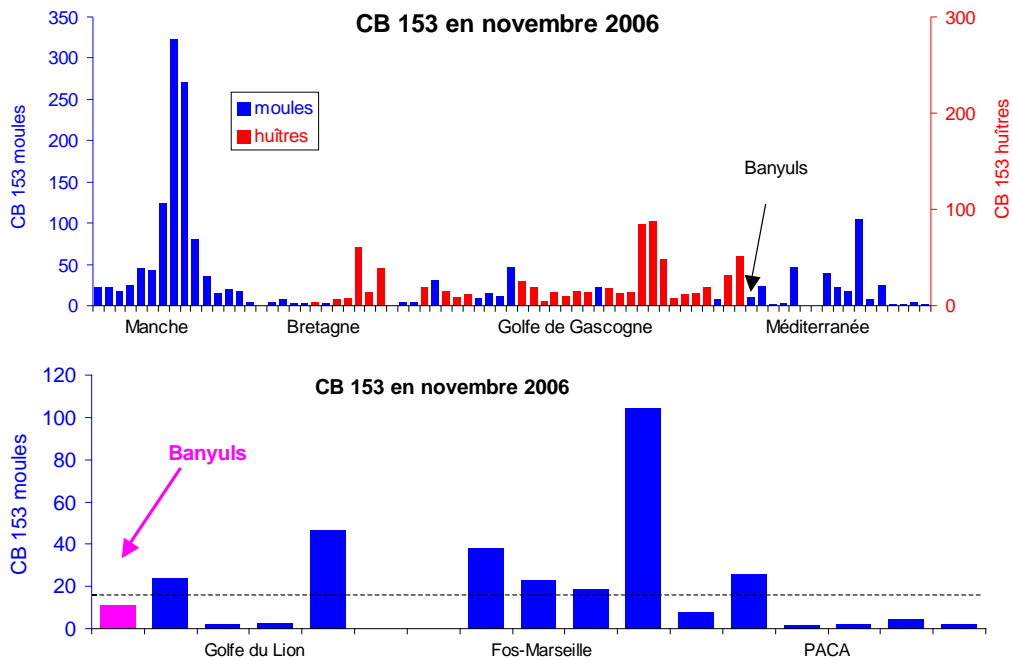


Figure 11 – Distribution des PCB (illustrée par le PCB 153) en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec sur les côtes de France (en haut) et zoom sur la Méditerranée (en bas) en novembre 2007. En pointillés : la médiane nationale pour les moules.

Le facteur de bioaccumulation entre les moules et les huîtres semble être du même ordre de grandeur (Figure 11). Les concentrations les plus élevées en France sont rencontrées à la sortie de l'estuaire de la Seine. A Banyuls, les niveaux mesurés en 2006 (de l'ordre de $11 \mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec) sont inférieures à la médiane nationale chez les moules, mais sont environ 8 fois plus élevés que les niveaux les plus bas enregistrés en Corse ($1,3 \mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec).

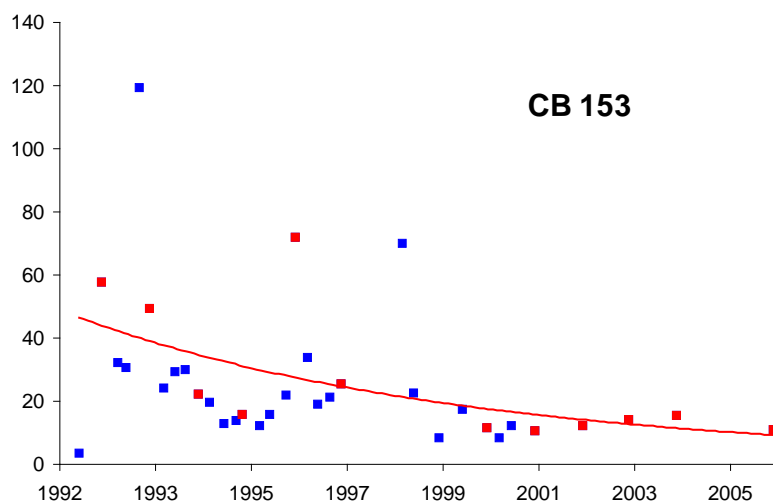


Figure 12 - Evolution des concentrations en CB 153 (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec) dans les moules à Banyuls. Carrés bleus, toutes données. Carrés rouges, sélection des prélèvements de novembre. Courbe rouge, évolution des concentrations en novembre.

Les concentrations en PCB dans les moules à Banyuls ont fortement diminué depuis le début du suivi, mais semblent avoir atteint un palier depuis la fin des années 90.

2.2.3 Les pesticides organo-chlorés

Depuis la mise en place du ROCCH à la fin des années 70, quelques pesticides organo-chlorés ont été suivis de manière récurrente du fait des réglementations internationales et d'une problématique environnementale importante notamment dans le golfe du Lion. Il s'agit de composés très toxiques comme :

- le DDT, insecticide puissant utilisé notamment contre les moustiques, interdit depuis le début des années 70, et de produits chimiques de structure très proches, le DDD et le DDE.
- Le HCH (Hexachlorocyclohexane), mélange technique composé de 5 isomères dont 2 sont notamment recherchés dans l'environnement pour leur caractère toxique, l'alpha-HCH et le gamma HCH appelé aussi lindane. Il s'agit d'un insecticide utilisé en agriculture et interdit en France depuis 1998.

On retrouve ces molécules aussi bien dans les huîtres que dans les moules. Les niveaux les plus élevés en DDT+DDD+DDE sont rencontrés dans les moules du Golfe du Lion (Figure 13), et dans les huîtres du Sud du Golfe de Gascogne (Gironde, Arcachon, Pays Basque). En revanche, les niveaux de gamma HCH (lindane) sont relativement homogènes avec toutefois des niveaux plus élevés que la moyenne en Bretagne.

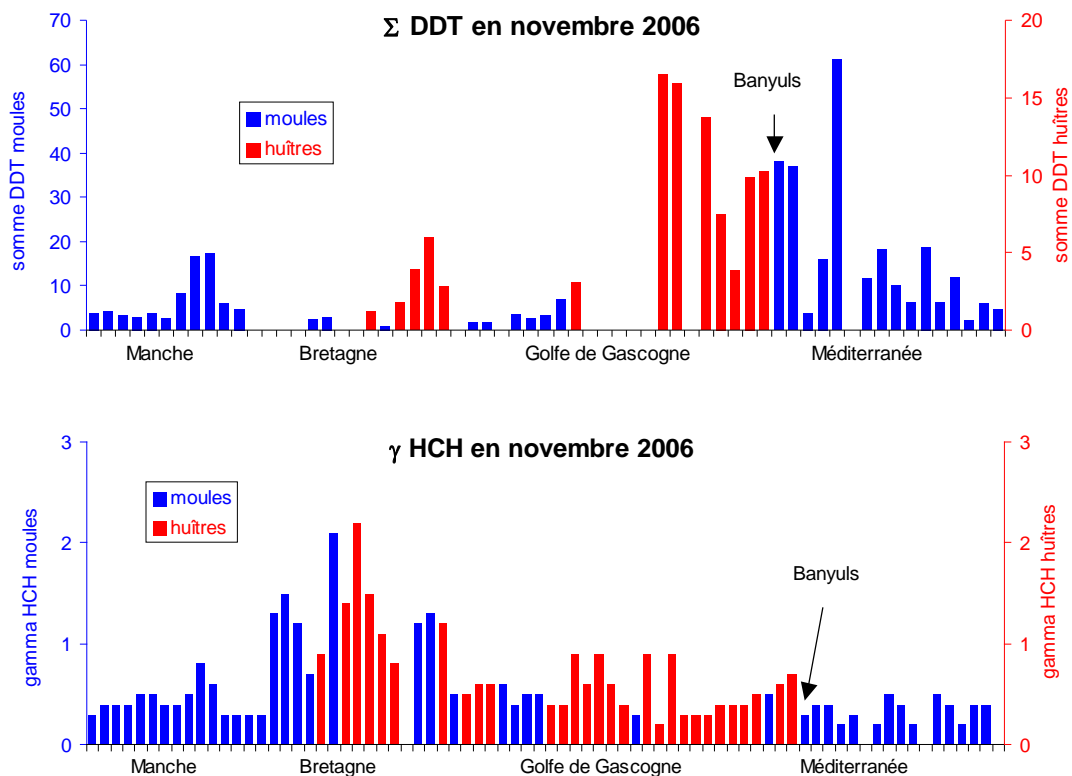


Figure 13 – Distribution de la somme DDD+DDT+DDE et du gamma HCH (lindane) en µg/kg de poids sec sur les côtes de France. Données du ROCCH.

Pour ce qui concerne plus spécifiquement la Méditerranée (Figure 14), on observe comme pour le reste du littoral français des distributions contrastées, avec pour le DDT des niveaux élevés en Golfe du Lion et en particulier des niveaux très importants à Banyuls (38 µg/kg poids sec en novembre 2006) puisqu'ils sont environ 8 fois plus élevés que la médiane nationale et 40 fois plus élevés que les teneurs minimales enregistrées en Nord Bretagne (0,9 µg/kg poids sec). A

L'inverse, la distribution est plus homogène pour le lindane, les concentrations oscillant de part et d'autre mais à proximité de la médiane nationale pour le moules de l'ordre de 0,4 µg/kg de poids sec.

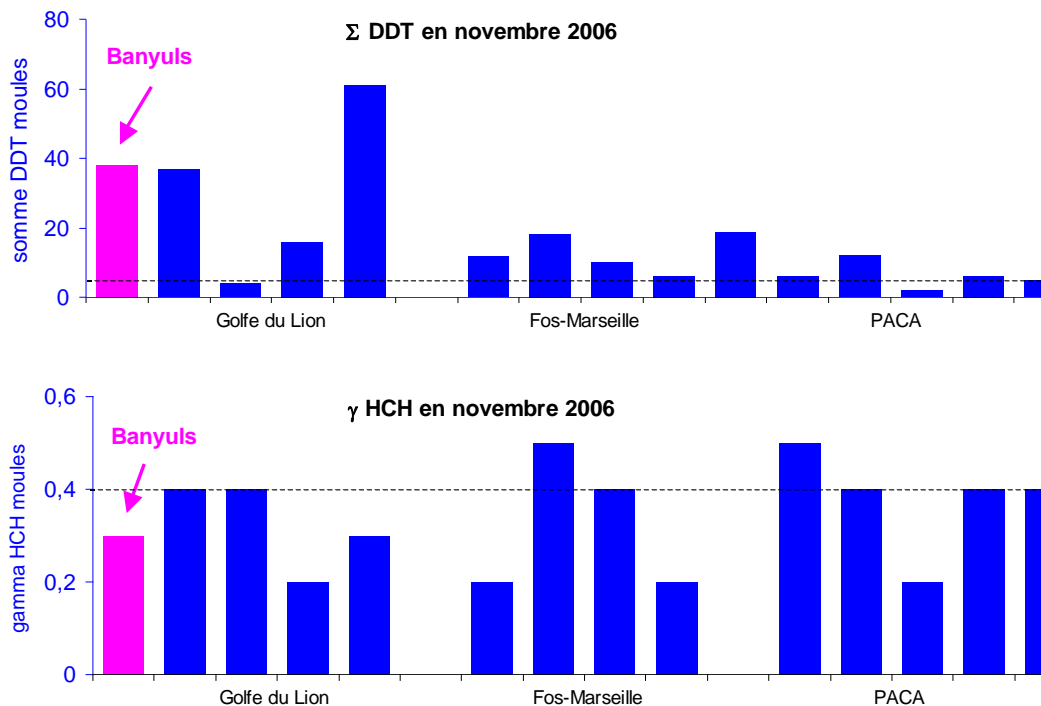


Figure 14 - Distribution de la somme DDD+DDT+DDE et du gamma HCH (lindane) en µg/kg de poids sec dans les moules Méditerranéennes. En pointillés, médiane nationale de la période chez les moules.

Enfin, les tendances temporelles pour ces 2 familles de pesticides organochlorés montrent une décroissance très importante des teneurs entre les années 80 et les données les plus récentes mesurées (Figure 15). L'interdiction de ces pesticides n'avait pas été suivie d'effets visibles dans les années qui avaient suivi ces décisions, du fait de la forte rémanence de ces composés, et sans doute d'une utilisation postérieure aux interdictions.

Ce graphe montre toute l'importance des séries à long terme et l'intérêt d'analyser les échantillons prélevés récemment, notamment pour ce qui concerne le DDT qui comme on l'a vu plus haut était encore à Banyuls en 2006 très élevé par rapport aux niveaux les plus bas enregistrés sur les côtes de France.

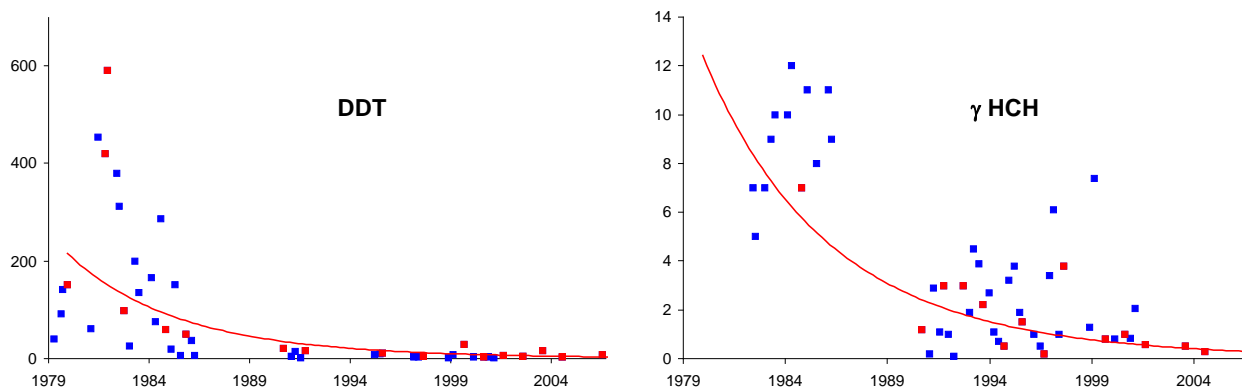


Figure 15 - Evolution des concentrations en CB 153 (en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de poids sec) dans les moules à Banyuls. Carrés bleus, toutes données. Carrés rouges, sélection des prélèvements de novembre. Courbe rouge, évolution des concentrations en novembre.

3 Conclusion

Les séries à long terme du ROCCH permettent de mettre en perspective la distribution spatiale de la contamination chimique des côtes françaises et son évolution temporelle. Pour ce qui concerne la station de Banyuls objet du présent rapport, nous avons observé que la contamination était plutôt faible par rapport à la situation nationale mis à part pour le vanadium et le DDT et partout en baisse, sauf étonnamment pour ce qui concerne le chrome.

Ce suivi mérite d'être poursuivi, mais sur une base allégée (au maximum une seule mesure par an, voire tous les 3 ans) sauf pour les contaminants problématiques comme le vanadium et le DDT.

Enfin, ce suivi suggère de rechercher les causes des phénomènes observés. Si l'origine du DDT est connue, il semble en revanche intéressant de se pencher sur l'origine du vanadium.