



R.N.O

1974 - 1999
25 ans de surveillance
du milieu marin

Surveillance du Milieu Marin

Travaux du Réseau National d'Observation
de la Qualité du Milieu Marin

Edition 1999

Ifremer



SOMMAIRES DES EDITIONS PRECEDENTES

1988 (épuisée)

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
NIVEAUX ET TENDANCES DES PARAMETRES PRIORITAIRES
GROS PLAN SUR LES NITRATES EN RADE DE BREST

1989-1990

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
NIVEAUX ET TENDANCES DES PARAMETRES PRIORITAIRES (suite)
GROS PLAN SUR LA SURVEILLANCE DES EFFETS BIOLOGIQUES

1991

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
TENDANCES DES POLLUANTS DANS LA MATIERE VIVANTE
GROS PLAN SUR LA SURVEILLANCE MICROBIOLOGIQUE ET PHYTOPLANCTONIQUE

1992-1993

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
SURVEILLANCE DES ELEMENTS NUTRITIFS ET DE LA CHLOROPHYLLE
QUALITE DU MILIEU MARIN LITTORAL : UNE SYNTHESE

1994

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
SURVEILLANCE DES EFFETS BIOLOGIQUES PAR LA MESURE DE L'ACTIVITE ENZYMATIQUE EROD
L'ARSENIC ET LE CHROME DANS LES COQUILLAGES

1995

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
LES CONTAMINANTS DANS LA MATIERE VIVANTE
LES METAUX LOURDS DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE SEINE (CAMPAGNE 1993)

1996

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
LE MACROBENTHOS MARIN : TEMOIN DES VARIATIONS DE L'ENVIRONNEMENT COTIER
LA SURVEILLANCE DES CONTAMINANTS DANS LA MATIERE VIVANTE : COMPARAISON FRANCE / ETATS-UNIS

1997

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
QUADRIGE, UNE BASE DE DONNEES POUR L'ENVIRONNEMENT LITTORAL

1998

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS
LES CONTAMINANTS CHIMIQUES DANS LES SEDIMENTS DU LITTORAL MEDITERRANEEN

En cas d'utilisation de données ou d'éléments de ce bulletin, il doit être cité sous la forme suivante :

RNO 1999.- Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Edition 1999. Ifremer et Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement.

Surveillance du milieu marin

TRAVAUX DU RNO

Edition 1999

Editorial

25 ANS DE SURVEILLANCE RNO

1

LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

2

LE METHYLMERCURE DANS LES MOLLUSQUES
DU LITTORAL FRANCAIS

3

LE TRIBUTYL ETAIN (TBT) DANS LES SEDIMENTS
DES ETANGS LITTORAUX MEDITERRANEENS

4

INDEX DES SUJETS TRAITES DEPUIS 1988

 Ifremer



25 ANS DE SURVEILLANCE DU MILIEU MARIN

Jusque dans les années 70, l'observation des eaux côtières, -au plan physique comme au plan biologique, largement (et à tort !) assimilée à l'océanographie au sens large- a procédé par "campagnes" ponctuelles, dans la digne tradition des princes de Monaco. Seuls quelques laboratoires isolés avaient commencé à réaliser des séries systématiques (c'est-à-dire des mesures du même paramètre, au même endroit, à une fréquence fixe), démarche ingrate dont l'intérêt scientifique était peu ou mal perçu, dont l'intérêt opérationnel pour la gestion des milieux n'avait pas été analysé, et dont la coordination était inexistante.

Pourtant, plus encore qu'en météorologie, l'intérêt des séries longues en océanographie côtière apparaît aujourd'hui évident compte tenu des échelles de temps, décennales voire plus, des cycles bio-géo-chimiques caractérisant les processus qui s'y déroulent. Au-delà de cette nécessité incontournable pour la connaissance, on se rend compte aujourd'hui, à l'exemple du cadmium suivi en Gironde, du lindane ou du TBT en zones sous influences portuaires, que ces séries constituent aussi :

- un outil irremplaçable pour évaluer l'efficacité et/ou la pertinence d'une politique de gestion des apports et/ou des prélèvements (nutriments, rejets de dragages, effluents, ...).
- les seuls éléments de preuve incontestables de l'apparition ou de la diminution d'un risque, mais aussi de son étendue réelle, souvent différente de ce qu'on pouvait imaginer.

C'est sans doute d'ailleurs ce dernier argument (vis-à-vis des Conventions Internationales) qui a arraché la décision politique extrêmement structurante que fut le lancement du RNO en 1974. A posteriori, en effet, on peut être reconnaissant à ces pionniers non seulement pour les effets directs de leurs engagements techniques et financiers (800 000 données aujourd'hui validées et gérées dans la base Quadrige) mais aussi pour leurs conséquences indirectes :

(a) Une amélioration considérable des outils analytiques, en fiabilité et en résolution, sinon dans leurs méthodes elles-mêmes. En effet, le caractère répétitif (dans le temps) et comparatif (dans l'espace) ne pouvait laisser passer des valeurs erronées, qui, sinon, le seraient sans doute restées !

(b) Des pistes sérieuses pour définir et lancer des programmes de recherche sur les "anomalies" révélées par le RNO dans certains bassins. Ces

programmes, appuyés sur la réalité du terrain, ont motivé sans difficulté des chercheurs de haut niveau et des développements technologiques dont la pertinence garantie a assuré la bonne fin.

(c) Des opportunités de collaboration inter laboratoires, au niveau national (intercalibration, recherche) et international (discussion des lignes guides des méthodes), qui se sont toujours révélées fécondes.

Enfin, puisque les 25 ans du réseau sont aussi ceux du Bulletin, on ne peut pas éviter de noter le progrès accompli entre les listings austères du début et le souci de communiquer des données interprétées, à l'usage d'un plus large public, illustré par le présent numéro. Ce progrès n'est pas seulement typographique, il marque la reconnaissance que la "cible" du RNO s'est considérablement élargie avec la prise de conscience et l'intérêt du public en matière de données objectives sur la qualité du milieu.

Pour conclure, observons que les outils de validation/gestion/diffusion de la donnée (Quadrige) et de sa promotion (le Bulletin et d'innombrables publications) semblent avoir évolué plus vite que le contenu technique du RNO lui-même : les schémas d'échantillonnage ont été adaptés progressivement en fonction des observations (et des budgets) disponibles, mais l'analyse des fonctionnalités du réseau n'a pas fait l'objet d'un réexamen approfondi (objectifs patrimoniaux, prise en compte de nouveaux risques liés à l'évolution des apports tant qualitative que quantitative).

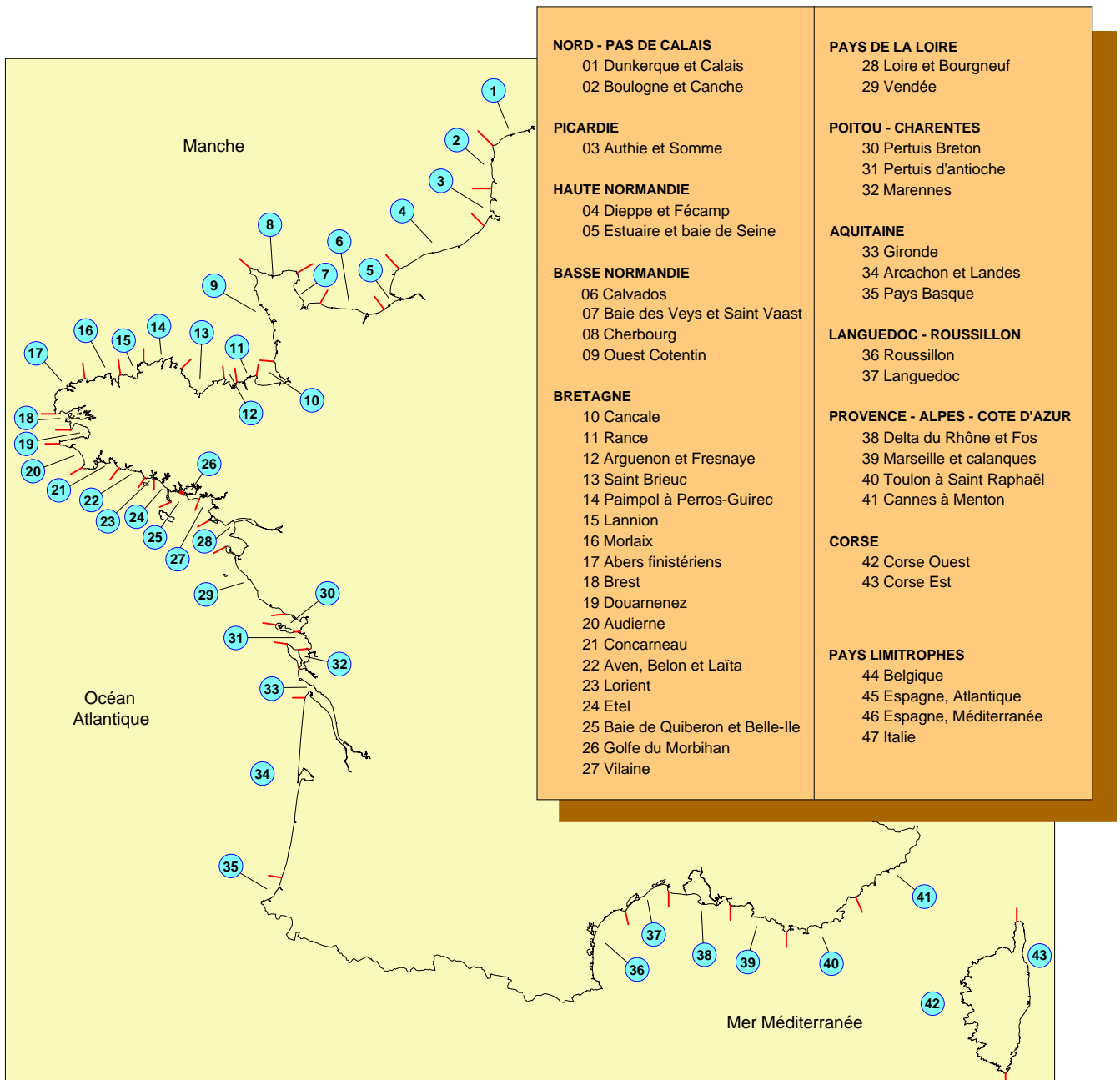
On objectera qu'un tel réexamen serait contraire aux principes même de l'élaboration des séries longues. Ceci est en partie vrai - quoique l'élimination des redondances reste indispensable - et c'est bien dans le contexte d'une extension, rendue nécessaire par la demande socio-économique et possible par la mobilisation de moyens supplémentaires, que nous souhaitons engager cette réflexion, dès le colloque d'anniversaire d'octobre 99, et la prolonger pour aboutir à des propositions qui configureront le RNO pour les 25 premières années du prochain millénaire.

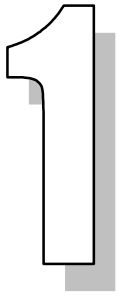
Bruno Barnouin

Directeur de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral
Ifremer

RESEAU NATIONAL D'OBSERVATION DE LA QUALITE DU MILIEU MARIN

DISPOSITION DES SITES DE SURVEILLANCE





LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

Didier CLAISSE

1. CADRE GÉNÉRAL

Le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) a été mis en place par le Ministère chargé de l'Environnement avec pour premier objectif l'évaluation des niveaux et des tendances des contaminants et des paramètres généraux de la qualité du milieu. L'ensemble des activités du RNO est coordonné par l'IFREMER pour le compte du Ministère.

Les premiers prélèvements ont débuté en juin 1974, et jusqu'en 1978 ont essentiellement porté sur les eaux marines. Par la suite se sont développés les programmes de surveillance des contaminants dans la matière vivante et le sédiment. Le progrès des connaissances, et notamment une analyse critique des résultats de la période 1974-1984, a permis d'optimiser les programmes "niveaux et tendances".

En 1987 un deuxième objectif, la surveillance des effets biologiques, a été introduit dans les programmes du RNO. Cette surveillance vise à évaluer la qualité du milieu marin par la mesure des perturbations biologiques de la flore ou de la faune.

2. PROGRAMMES EN COURS ET TRAVAUX MENÉS EN 1998

2.1. Surveillance des paramètres généraux de qualité

Cette surveillance ne porte que sur les masses d'eaux. Les paramètres de base sont la température, la salinité, les sels nutritifs (nitrate, nitrite, ammonium, phosphate), la chlorophylle *a* et les phéopigments. Sur certains sites, l'oxygène dissous et le silicate sont aussi mesurés.

En 1998, ce type de surveillance a été pratiqué sur onze sites : Calais-Dunkerque, Baie de Seine, Baie des Veys, Rade de Brest, Rade de Lorient,

Estuaire de la Loire, Gironde, Golfe de Fos, Etang de Berre, Villefranche sur Mer-Menton et Golfe d'Ajaccio. En Manche-Atlantique, ce suivi comporte deux à cinq campagnes par an, uniquement en périodes hivernale et estivale, et le plan d'échantillonnage s'attache à décrire au mieux l'ensemble de la masse d'eau par des prélèvements répartis sur toute la gamme de salinité. En Méditerranée, six à douze campagnes par an portent sur un nombre limité de stations fixes. Sur la quasi-totalité des sites, les Cellules Qualité des Eaux Littorales (CQEL) du Ministère chargé de l'Environnement, avec l'appui des Ports Autonomes, organisent les campagnes dont les échantillons sont analysés par des laboratoires locaux. Le tableau 1 récapitule les travaux de surveillance dans l'eau menés en 1998.

Régions	Sites	Nombre de campagnes		Nombre d'échantillons pour l'année
		Hiver	Eté	
Nord-Pas de Calais	1. Dunkerque	2	1	60
Haute Normandie	5. Seine (baie)	3	2	150
	5. Seine (estuaire)	6 dans l'année		12
Basse Normandie	7. baie des Veys	2	2	12
Bretagne	18. Brest	3	1	120
	23. Lorient	2	2	60
Pays de la Loire	28. Loire	3	2	125
Aquitaine	33. Gironde	2	2	120
Provence-Alpes-Côte d'Azur	38. Fos (golfe)	10 dans l'année		90
	38. Fos (Rhône)	12 dans l'année		12
	38. Berre	10 dans l'année		70
	41. Nice - Menton	8 dans l'année		80
Corse	42. Ajaccio	2	1	42
TOTAL		78		953

Tableau 1 : Surveillance 1998 (hydrologie).

2.2. Surveillance des contaminants

Compte tenu des difficultés de collecte d'échantillons valides pour des analyses de traces dans l'eau et de la faible représentativité spatiale et temporelle de ceux-ci, cette surveillance porte en priorité sur la matière vivante, compartiment mieux adapté pour répondre aux objectifs du RNO. Les organismes marins, moules et huîtres, sont ici utilisés comme indicateurs quantitatifs de contamination. Ce volet du RNO constitue le principal outil de connaissance systématique des niveaux de contamination du littoral français. Depuis l'optimisation spatiale du plan d'échantillonnage menée en 1997, les points de prélèvements sont au nombre de 80 et sont échantillonnés quatre fois par an par les agents IFREMER. En complément à ce programme principal la surveillance des contaminants s'effectue aussi une fois par an dans le poisson sur un site (baie de Seine).

Régions	Nombre de points de prélèvements	Nombre d'échantillons pour l'année	Espèce
Nord - Pas de Calais	2	8	Moule
Picardie	2	8	Moule
Haute Normandie	4	16	Moule
	1	25	Flet
Basse Normandie	7	28	Moule
Bretagne	12	48	Moule
	11	44	Huître
Pays de la Loire	1	4	Moule
	3	12	Huître
Poitou - Charentes	1	4	Moule
	7	28	Huître
Aquitaine	1	4	Moule
	10	40	Huître
Languedoc - Roussillon	7	28	Moule
Provence - Alpes - Côte d'Azur	9	36	Moule
Corse	3	12	Moule
TOTAL	81	345	

Tableau 2 : Surveillance 1998 dans la matière vivante. Un échantillon se compose de 50 moules, de 10 huîtres, ou d'un poisson dont l'analyse porte sur le muscle et sur le foie.

Les analyses sont effectuées par IFREMER, au centre de Nantes pour les métaux et à celui de Brest pour les polluants organochlorés. Les mesures d'hydrocarbures sont sous-traitées. Une partie aliquote des échantillons est systématiquement conservée pour d'éventuels contrôles a posteriori ou pour la recherche ultérieure d'autres contaminants. Les paramètres mesurés sont présentés ci-dessous :

Contaminants mesurés dans la matière vivante
<p>Métaux : mercure (Hg), cadmium (Cd), plomb (Pb), zinc (Zn), cuivre (Cu).</p>
<p>Organochlorés : DDT, DDD, DDE, lindane (γ-HCH), α-HCH, polychlorobiphényles (Congénères 28, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 180).</p>
<p>Hydrocarbures polyaromatiques (une fois par an) Naphthalène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Acénaphthène, Acénaphthylène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(a)pyrène, Dibenzo(a,h)anthracène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(g,h,i)pérylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène.</p>

La surveillance des contaminants est aussi pratiquée dans les sédiments. En fonction des vitesses de sédimentation, des remises en suspension, de la bioturbation, etc., le premier centimètre de la couche superficielle peut intégrer plusieurs années de contamination. Dans ces conditions il est inutile de revenir tous les ans sur un même lieu. Une campagne annuelle portant sur des façades différentes chaque année permet de couvrir en huit à dix ans

l'ensemble du littoral français. Les contaminants recherchés sont les mêmes que dans la matière vivante, accompagnés des paramètres descriptifs et normalisateurs propres à cette matrice, tels que granulométrie, carbone organique, carbonates, aluminium, fer, lithium, manganèse. En 1998, la surveillance dans les sédiments a porté sur le littoral de la Manche et de la Mer du Nord, du Cap d'Antifer à la frontière belge.

2.3. Surveillance des effets biologiques

Cette surveillance peut se faire à différents niveaux d'organisation biologique (communauté, population, individu, cellule, etc.). Il n'existe pas encore de consensus au plan international sur le choix des techniques à mettre en oeuvre, hormis la nécessité de parvenir à ce consensus compte tenu de son importance. Toutefois, sur proposition des différents pays, des recommandations de techniques appliquées à la surveillance d'effets biologiques sont incorporées aux programmes de surveillance internationaux dont le RNO. Les groupes zoologiques concernés sont la macrofaune benthique et les poissons.

Jusqu'en 1991, l'activité RNO dans ce domaine a donc consisté à mener des études de faisabilité des techniques de surveillance biologique en vue de leur mise en oeuvre éventuelle dans un programme de routine. En 1992, deux sites pilotes ont été créés pour la mesure en routine de l'activité enzymatique EROD (Ethoxyrésorufine-o-dééthylase) dans le poisson (Seine et Fos). Les premiers résultats ont été présentés dans l'édition 1994. Depuis 1997, ce suivi n'est maintenu que dans les limandes de baie de Seine. En Méditerranée, les efforts portent depuis 1998 sur la mise au point de la mesure de quelques biomarqueurs sur des animaux sédentaires (moules).

Comme par le passé, le RNO a soutenu financièrement le suivi benthique des Pierres Noires réalisé par le Laboratoire de Biologie des Invertébrés Marins et Malacologie du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, avec le soutien de la Station Biologique de Roscoff. Cette action qui a débuté un an avant l'échouage de l'Amoco Cadiz s'intègre bien dans les objectifs de la surveillance des effets biologiques. Les résultats acquis ont été présentés dans l'édition 1996 de ce bulletin.

2.4. Assurance de qualité

L'organisation d'intercalibrations spécifiques au RNO, l'aide aux laboratoires, le suivi des développements méthodologiques restent un thème permanent dans les programmes RNO. La participation aux exercices internationaux de calibration est systématiquement recherchée. IFREMER et de nombreux laboratoires partenaires du RNO sont impliqués dans le programme européen QUASIMEME (*Quality Assurance for Information from Marine Environmental Monitoring in Europe*). En ce qui concerne les analyses de routine dans la matière vivante et le sédiment, l'usage de matériel de référence, inclus dans les séries analytiques est systématique. De nombreux laboratoires partenaires bénéficient d'un ou plusieurs agréments du Ministère chargé de l'Environnement. D'autres en ont entrepris la démarche.

2.5. Gestion des données. Publications

La gestion informatisée des données a fortement évolué depuis l'origine, en parallèle avec le développement de l'outil informatique lui-même, aussi bien matériel que logiciel. Depuis juillet 1996 les données des différents réseaux de surveillance dont IFREMER a la charge sont archivées dans une base moderne (QUADRIGE), regroupant notamment les données du RNO et des réseaux microbiologique (REMI) et phytoplanctonique (REPHY). Divers outils et programmes d'extraction ont été développés. L'homogénéisation des concepts et des structures entre les différents réseaux de mesure contenus dans cette base a induit quelques modifications pour le RNO, en particulier pour ce qui concerne le découpage du littoral (voir édition 1997).

Depuis 1988, le besoin d'une information régulière et synthétique sur les résultats des travaux du RNO a mené à la création de ce bulletin annuel. Les éditions successives ont présenté chaque année les résultats d'un volet particulier du RNO (voir sommaires en page de garde et index en fin d'ouvrage).

IFREMER a développé un site WEB incluant une large section consacrée à la surveillance : <http://www.ifremer.fr/delao/surveillance/>. On peut y trouver une présentation des réseaux gérés par IFREMER ainsi que quelques résultats synthétiques du RNO. Il est également possible de consulter le site du Réseau National des Données sur l'Eau (RNDE) qui présente les réseaux de surveillance à partir d'un atlas géographique : <http://www.rnde.tm.fr/>.

Depuis l'édition 1998 de ce bulletin, plusieurs publications en relation avec les techniques ou les résultats de la surveillance RNO sont parues :

BAUMARD P., BUDZINSKI H., GARRIGUES P., SORBE J.C., BURGEOT T., BELLOCQ J., 1998. Concentrations of PAHs in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level. *Marine Pollution Bulletin*, 36, 12, pp.951-960.

MAUVAIS J.L. et GOARNISSON R. (coordinateurs), 1999. Etat de l'environnement sur la façade atlantique. *Editions Ifremer, série bilans & prospectives*. ISBN 2-905434-98-8

MOREL M., ANDRAL B., BERTHOME J.P., JOANNY M., 1999. Surveillance de la qualité de l'environnement littoral. *Editions Ifremer, série bilans & prospectives*. ISBN 2-84433-012-6.

NAKHLE K., 1999. Le flet comme bioindicateur quantitatif de la contamination de l'estuaire de la Seine par le cadmium et le mercure. *Rapport de DEA. Université de Paris VII*. 33p.

3. ASPECTS INTERNATIONAUX

Au plan international, le RNO s'inscrit dans le cadre de la Convention de PARIS, dite convention OSPAR. Celle-ci résulte de la fusion en 1994 des anciennes Conventions de PARIS et d'OSLO. Cet accord international sur la protection de la mer dans l'Atlantique du nord-est reprend les mandats des

deux précédents, mais enrichit son activité de l'expérience acquise par la North Sea Task Force, qui avait préparé un rapport sur l'état de santé de la Mer du Nord.

OSPAR s'intéresse donc à la surveillance et à la réduction des pollutions d'origine tellurique (ancienne Convention de Paris) et des immersions à partir de bateaux ou d'aéronefs (ancienne Convention d'Oslo). Mais elle a aussi dans son programme de travail la préparation, à l'horizon de l'an 2000, d'une évaluation de la qualité du milieu marin sur la zone de la convention. Ceci suppose de procéder d'abord à une description scientifique des influences de l'activité humaine sur le milieu marin, dans les domaines physique, chimique et biologique, puis d'en faire une évaluation globale qui permette d'orienter les décisions politiques d'aménagement et de restauration du milieu.

Les travaux d'OSPAR sont organisés en trois niveaux. La Commission est le niveau politique qui suit la mise en oeuvre de la convention. En dessous, on trouve deux groupes technico-politiques : PRAM (*Programmes and measures committee*) traite des aspects plutôt réglementaires et industriels comme les permis d'immersion ou les technologies propres, et ASMO (*Environmental assesment and monitoring committee*) prépare le rapport d'état "QSR 2000". Enfin, plusieurs groupes de travail, rattachés à PRAM ou ASMO s'occupent de domaines techniques spécialisés. Parmi ceux-ci, le groupe SIME (*Concentrations, trends and effects of substances in the marine environment*) est celui qui traite les données de surveillance, dont celles du RNO. A cet effet celles-ci sont systématiquement communiquées au CIEM* qui les gère pour le compte d'OSPAR. La base de donnée du CIEM contient donc toutes les données de surveillance transmises par les pays membres. Cette base est mise à disposition des groupes de travail OSPAR lors des évaluations périodiques de l'environnement de la zone de la Convention.

**Conseil International pour l'Exploration de la Mer*

Le groupe SIME travaille à définir un programme de surveillance destiné à répondre à des questions bien identifiées, après avoir déterminé les critères d'évaluation des futurs résultats.

Le comité ASMO a établi la liste des problèmes d'environnement identifiés qui va permettre de définir les programmes de surveillance pour les eaux de la convention. Ces programmes portent soit sur l'ensemble de la zone, soit sur l'une ou l'autre des sous-régions qui la composent. Le RNO se trouve impliqué dans la sous-région II (Mer du Nord et Manche) et dans la sous-région IV (Golfe de Gascogne et côtes ibériques).

En Méditerranée, la Convention de Barcelone, qui est le pendant méditerranéen d'OSPAR, prépare la phase III du programme de surveillance MED POL.

2

LE METHYLMERCURE DANS LES MOLLUSQUES DU LITTORAL FRANÇAIS

Daniel COSSA et Didier CLAISSE

1. INTRODUCTION

Le méthylmercure (MeHg) constitue l'espèce chimique du mercure la plus bioaccumulable et la plus toxique pour l'ensemble de la faune et en particulier pour le consommateur de produits de la mer. Pour ces raisons IFREMER et le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement ont initié une étude destinée à déterminer la part prise par cette molécule dans la contamination des mollusques prélevés habituellement dans le cadre du RNO. Une méthode de dosage du méthylmercure a été développée afin de l'appliquer à la détermination des niveaux de concentration rencontrés chez les moules et les huîtres. Les analyses ont porté sur les échantillons récoltés en février, mai, août et novembre 1996, soit 369 échantillons provenant de 96 points de prélèvements répartis le long du littoral français.

2. MERCURE ET METHYLMERCURE EN MILIEU MARIN

Le mercure est le seul élément chimique dont l'introduction dans le milieu marin par l'activité humaine ait entraîné mort d'homme. 48 décès, 700 paralysés et plusieurs milliers d'individus atteints ont en effet été recensés suite au déversement de 150 tonnes de mercure dans la baie de Minamata dans le sud du Japon au cours des années 50 et 60. Cette maladie tragique fut le résultat de l'ingestion par des pêcheurs et leur famille de poissons contaminés par le méthylmercure, un dérivé du mercure qui s'accumule dans les organismes marins à des taux extrêmement élevés. Cette accumulation chez les poissons est telle que ces animaux constituent le vecteur principal de méthylmercure jusqu'à l'Homme (facteur d'accumulation de 10^6 à 10^7).

Si la présence de mercure méthylyé dans la chair de poisson ne peut occasionner une toxicité létale chez le consommateur que dans les cas extrêmes où l'imprudence humaine est patente, elle peut provoquer des problèmes neurologiques chez certains gros mangeurs de poissons, même lorsque ces derniers ont été pêchés dans des régions très éloignées des sources de contamination. En particulier, des retards du développement psychomoteur, résultant de l'absorption de méthylmercure lors de la phase embryonnaire ou lors de l'allaitement, ont été détectés chez des enfants. C'est

pourquoi, dans ses recommandations, l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) insiste sur la prévention auprès des femmes enceintes ou allaitantes. La dose hebdomadaire admissible établie en 1989 par l'OMS est de 200 μg de mercure méthylé pour un individu adulte. A partir de cette valeur des normes de concentration dans les produits de la mer ont été fixées dans divers pays. En Europe (décision 93/351/EEC) elle est fixée à 0,5 mg.kg^{-1} (poids humide) sauf pour certaines espèces de haut niveau trophique pour lesquelles elle est repoussée à 1 mg.kg^{-1} (p.h.). Le Ministère de la santé de l'Etat du Minnesota aux Etats-Unis a proposé une nouvelle norme exprimée non plus en mercure total (toutes espèces chimiques confondues) mais en mercure méthylé. Elle est de 0,16 mg.kg^{-1} (p.h.). Cette teneur n'est pas éloignée des concentrations que l'on rencontre chez certains poissons prédateurs même ceux capturés loin des sources ponctuelles de mercure. C'est le cas de certains thonidés et squales.

* mg.kg^{-1} =
milligramme par
kilogramme

Les composés de mercure se divisent en deux classes chimiques principales : le mercure inorganique, incluant le mercure élémentaire, et organique, incluant le méthylmercure. Liquide et volatil à température ambiante, le mercure élémentaire (Hg^0) est un élément trace constitutif de l'écorce terrestre. Le mercure inorganique existe aussi à l'état naturel à la valence II. La forme la plus répandue dans la croûte terrestre est le sulfure de mercure (HgS) sous forme de cinabre. Parmi les formes organiques, les formes méthylées sont les plus connues, en particulier le $(\text{Me})_2\text{Hg}$ et le MeHg^+ . Dans l'atmosphère, le mercure est surtout présent sous forme élémentaire. Sous l'action du rayonnement ultraviolet et par l'interaction avec des radicaux libres ou l'ozone, le Hg^0 est oxydé dans la pluie. Dans les sols et les eaux Hg(II) inorganique a une forte affinité pour la matière organique et les particules en suspension.

Dans les eaux douces le méthylmercure représente 1 à 10 % du mercure total. Le méthylmercure est souvent complexé en milieu naturel par des ligands inorganiques ou organiques (MeHgOH , MeHgCl , MeHgSR). Le caractère lipophile de ces molécules facilite leur pénétration dans la cellule. Du fait de son affinité pour les groupements sulfhydriles de certaines protéines, le méthylmercure est incorporé dans la chaîne alimentaire et s'y accumule en raison de taux d'excrétion faibles. Il est d'abord absorbé par le phytoplancton puis par les divers consommateurs de l'écosystème. Il est ainsi largement responsable de l'accumulation de mercure dans les organismes (bioaccumulation) et du transfert de l'élément d'un niveau trophique à un autre (bioamplification). Le méthylmercure représente de 10 à 30 % du mercure total chez les végétaux, de 20 à 80 % chez les invertébrés, de 80 à 100 % chez les poissons et les prédateurs tels certains oiseaux et mammifères. Ainsi, pour des raisons trophiques, on peut s'attendre à ce que les mollusques filteurs (échelon secondaire), comme la moule ou l'huître, accumulent moins de méthylmercure que des poissons prédateurs. En conséquence, leur consommation présente a priori moins de risque que celles des poissons.

Cependant, la présente étude a été jugée nécessaire en raison du rôle de témoins (indicateurs quantitatifs) de la contamination chimique littorale que jouent ces bivalves. Il s'agit de la première étude systématique d'ampleur nationale sur les niveaux de concentration en méthylmercure des mollusques intertidaux.

3. METHODE

Après solubilisation en milieu alcalin des tissus de mollusque lyophilisés, on procède à l'éthylation du méthylmercure en solution par le tétraéthylborate de sodium. L'éthylméthylmercure (volatil) formé, ainsi que toutes les autres formes éthylées du mercure, sont alors entraînées sous courant d'azote et piégées sur une colonne de Tenax®. Les dérivés alkylés du mercure sont ensuite désorbés à 200°C puis séparés par chromatographie en phase gazeuse, pyrolysés et enfin détectés par fluorescence atomique à 254 nm (CVAFS Model II Mercury Analyser, PSAAnalytical). Cette méthode dérive de celle initialement décrite par Bloom (1989) et modifiée par Liang et al. (1994). De plus, nous avons bénéficié pour cette mise au point des conseils de M. Coquery et S. Azémard du Laboratoire de l'Environnement Marin de l'Agence Internationale de l'Energie Atomique à Monaco (MEL-IAEA).

La justesse d'une mesure est obtenue par comparaison des concentrations mesurées par rapport à la valeur certifiée d'un matériau de référence, le CRM-IAEA-142, certifié en mercure total (119-133 $\mu\text{g.kg}^{-1}$) et en méthylmercure (43-51 $\mu\text{g.kg}^{-1}$). Au cours des séries analytiques dont il est rendu compte ici les teneurs en méthylmercure mesurées dans l'échantillon IAEA-142 ont varié de 31 à 57 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, avec une moyenne de 43 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. La justesse exprimée en pourcentage de déviation par rapport au CRM est meilleure que 10 % [(47 - 43) x 100] / 47].

* $\mu\text{g.kg}^{-1}$ =
microgramme par
kilogramme

La reproductibilité globale sur l'ensemble de la période d'analyse a été calculée à partir des résultats obtenus sur les échantillons certifiés. Le coefficient de variation (écart-type / moyenne) est de 17 %. Au cours d'une même journée d'analyse la reproductibilité se situe autour de 10 %.

Dans le domaine du dosage de traces on utilise souvent comme définition de la **limite de détection** un multiple de l'écart-type sur les blancs. Or, le blanc a toujours été négligeable dans les conditions opératoires décrites. La limite de détection a donc été calculée comme 3,19 fois l'écart-type sur une valeur très faible. La sensibilité du détecteur n'étant pas constante au cours du temps, la limite de détection a varié au cours de l'étude entre 2 et 4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

4. RESULTATS

4.1. Concentrations en méthylmercure

Sauf rares exceptions chaque point de prélèvement a été échantillonné quatre fois en 1996, soit un total de 369 échantillons de moules et huîtres analysés. Les concentrations par échantillon en méthylmercure (MeHg), mercure total (HgT) et rapport MeHg / HgT sont présentées dans le tableau 1. La figure 1 illustre la répartition par site RNO des concentrations en méthylmercure. La figure 2 illustre la répartition par site du pourcentage de méthylmercure par rapport au mercure total.

Les teneurs en méthylmercure mesurées sur l'ensemble du littoral varient de 8 à 238 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (poids sec de tissus mous), avec pour moyenne générale 64,

pour médiane 59 et pour écart-type 35 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (p.s.). Cette gamme de concentrations est semblable à celle des rares mesures déjà publiées pour les bivalves marins (Najdek et Bazulic, 1986 ; Vukadin et al., 1986 ; Mikac et al., 1996). Les teneurs en méthylmercure mesurées ne présentent pas de danger pour la santé du consommateur en regard de la consommation moyenne de mollusque et de la valeur guide de l'Organisation Mondiale de la Santé (200 μg de méthylmercure par individu et par semaine).

Tous points confondus la concentration moyenne dans les huîtres ne diffère pas significativement de la concentration moyenne dans les moules : respectivement 67 ± 6 et 62 ± 7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Dans le bassin de Marennes-Oléron où huîtres et moules se côtoient aux points "Les Palles" et "La Moulière" les concentrations diffèrent peu entre les deux espèces.

Comme pour le mercure total, les concentrations en méthylmercure maximales s'observent en hiver. Ce phénomène est probablement lié, comme pour la plupart des métaux, aux changements physiologiques chez les mollusques au cours du cycle saisonnier.

Les teneurs moyennes par site présentées (figure 1) sont calculées à partir de tous les points du site concerné. Les plus fortes se situent au Pays de Caux (98 ± 34 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.), le long du littoral sud-breton avec un maximum en rade de Lorient (113 ± 22 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.), en sud-Vendée (99 ± 43 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.), au Pays Basque (94 ± 30 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.), en Languedoc et delta du Rhône (88 ± 68 et 86 ± 30 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.) ainsi qu'à Ajaccio (83 ± 41 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.s.).

4.2. Proportion de méthylmercure par rapport au mercure total

Les pourcentages de mercure méthylé par rapport au mercure total varient de 11 à 88 % avec pour médiane 43 %. Les pourcentages les plus élevés correspondent aux régions Manche-est, Bretagne-sud et littoral languedocien (figure 2). Au niveau mondial il existe très peu de données comparatives dans les bivalves. Mikac et al. (1996) font état d'un taux de méthylmercure d'environ 40 % chez des moules de l'estuaire de la rivière Krka (Croatie). Comme attendu, ces taux de mercure méthylé sont inférieurs à ceux obtenus chez les poissons.

Deux régions présentant de fortes teneurs en mercure total se caractérisent en contrepartie par des proportions de méthylmercure relativement faibles. Il s'agit du Pays de Caux et du Bassin de Marennes-Oléron. Ces observations, qui suggèrent une biodisponibilité accrue des formes non méthylées en certains endroits du littoral, posent le problème de la spéciation chimique du mercure en milieu côtier, sujet encore très mal connu.

Quelques valeurs repères : concentration en méthylmercure ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, p.s.)

Organismes	Régions	MeHg	Sources
coquille St.-Jacques	Baie de Seine	30 - 50	Cossa et al., 1990
sole	Baie de Seine	270	Cossa et al., 1990
sole	Méditerranée	385	Thibaud et Noël, 1989
roussette	Cotentin	3670	Cossa et al., 1990
thon rouge	Méditerranée	4792	Thibaud et Noël, 1989
moules	Adriatique (estuaire de la Krka)	21 - 43	Mikac et al., 1996

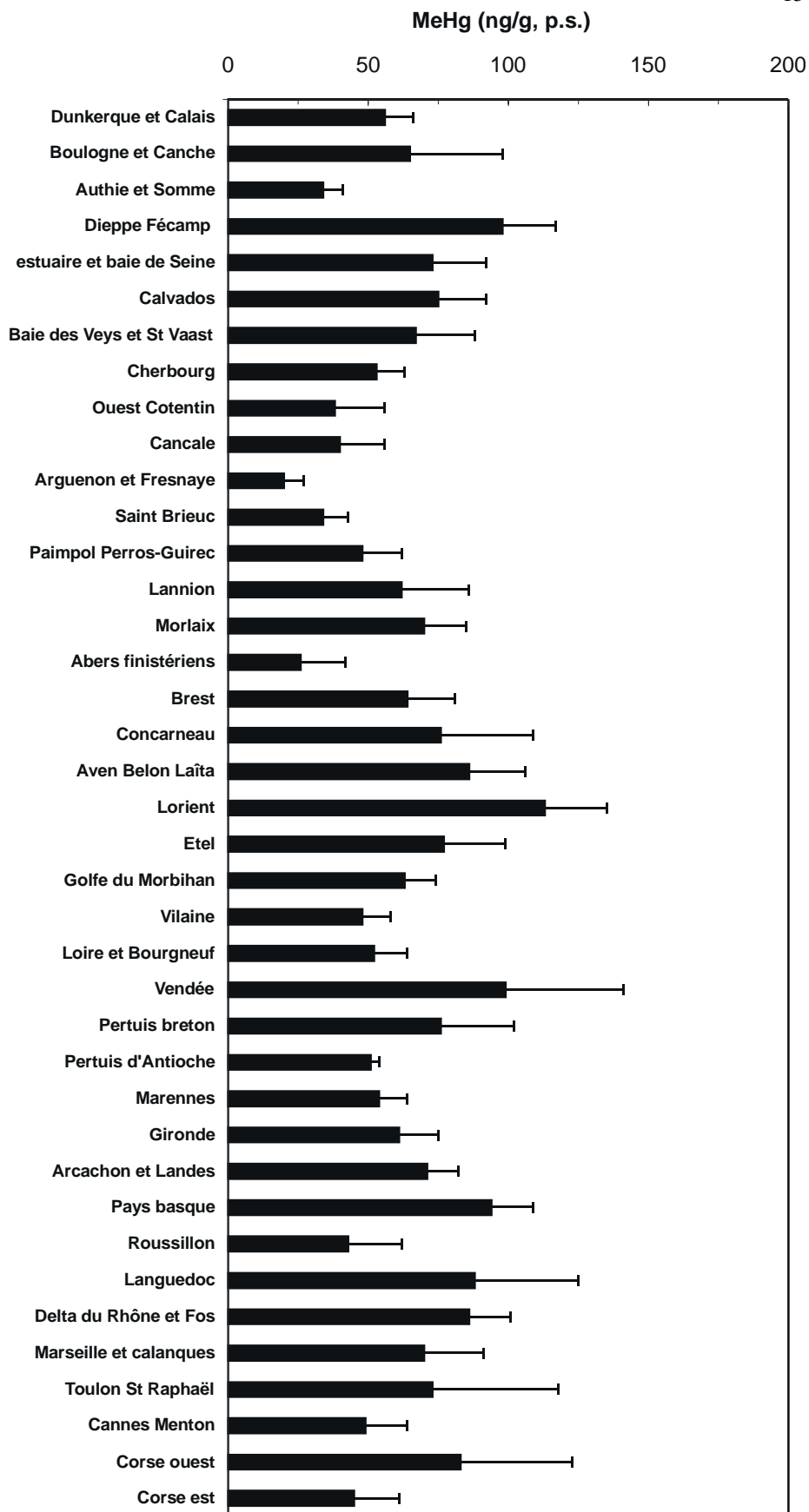


Figure 1 : concentrations moyennes en méthylmercure et intervalles de confiance à 95% par site RNO (1996)

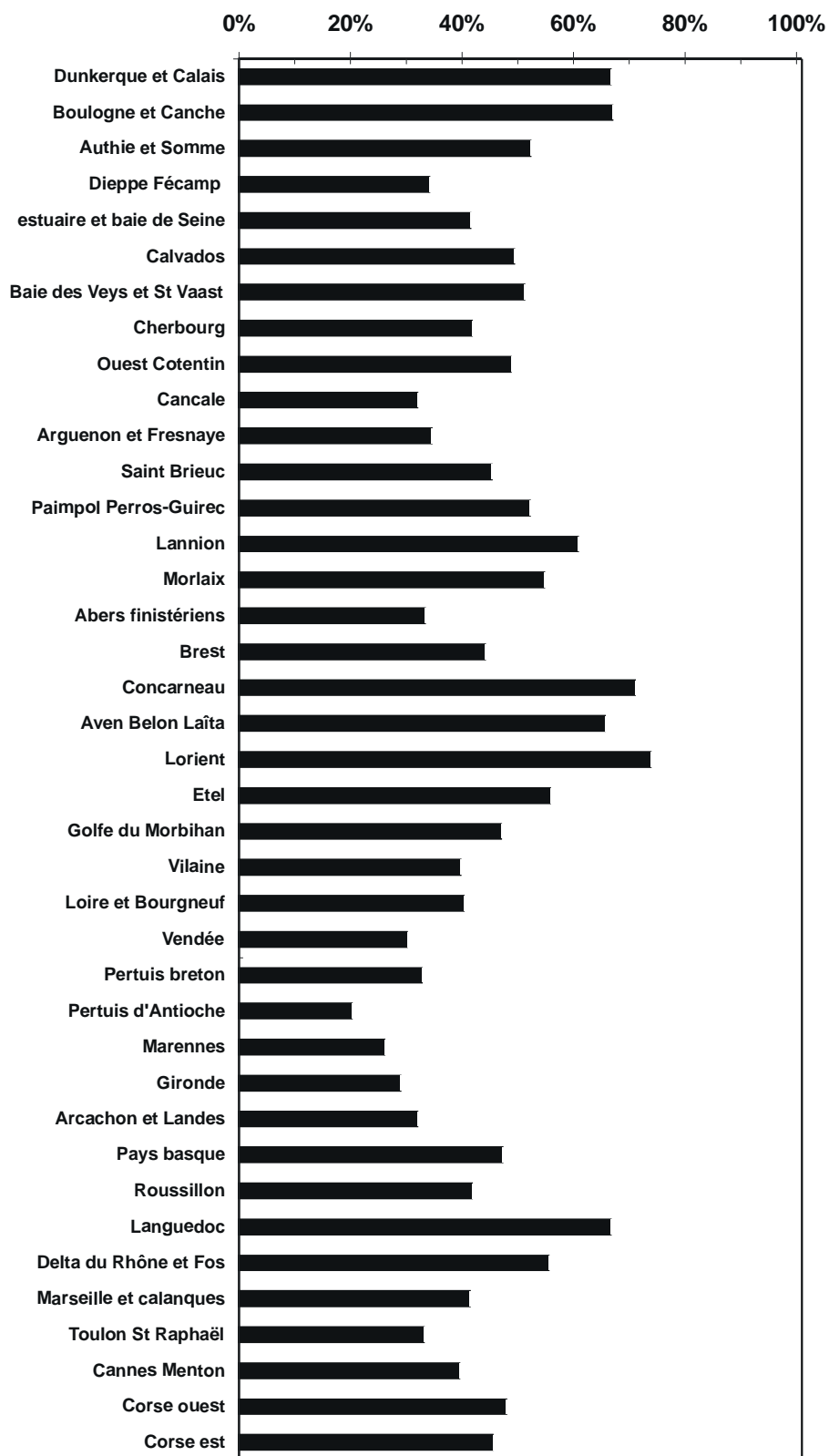


Figure 2 : proportion de méthylmercure par rapport au mercure total par site RNO (1996)

Tableau 1. Concentrations en méthylmercure (**MeHg**), mercure total (**HgT**) et rapport **MeHg / HgT** dans les mollusques du RNO prélevés en 1996.

Site	Point	Date	MeHg ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, p.s.)	HgT ($\mu\text{g.kg}^{-1}$, p.s.)	MeHg / HgT	Espèce
Dunkerque et Calais	Cap Blanc nez	22/02/96	49	99	0.50	Moule
		20/05/96	39	80	0.49	Moule
		01/08/96	33	60	0.55	Moule
		28/11/96	68	80	0.85	Moule
	Cap Gris nez	12/02/96	84	117	0.72	Moule
		06/05/96	43	70	0.62	Moule
		05/08/96	37	60	0.62	Moule
		04/12/96	81	99	0.82	Moule
	Oye plage	22/02/96	76	106	0.72	Moule
		24/05/96	44	80	0.55	Moule
		01/08/96	51	78	0.65	Moule
		21/11/96	63	81	0.78	Moule
Boulogne et Canche	Ambleteuse	12/02/96	101	136	0.74	Moule
		06/05/96	31	80	0.38	Moule
		26/08/96	42	70	0.60	Moule
		03/12/96	86	100	0.86	Moule
Authie et Somme	Berck Bellevue	26/02/96	47	72	0.65	Moule
		07/05/96	30	70	0.43	Moule
		29/08/96	32	50	0.65	Moule
		18/11/96	38	50	0.77	Moule
	Pointe de St. Quentin	27/02/96	41	90	0.46	Moule
		07/05/96	25	70	0.36	Moule
		06/09/96	23	50	0.46	Moule
Dieppe et Fécamp	Bas Fort Blanc	15/02/96	70	144	0.48	Moule
		14/05/96	75	210	0.36	Moule
		22/08/96	64	80	0.79	Moule
		21/12/96	89	130	0.68	Moule
	Varengeville	15/02/96	119	184	0.65	Moule
		13/05/96	68	180	0.38	Moule
		22/08/96	80	150	0.54	Moule
		21/12/96	93	150	0.62	Moule
	Vaucottes	06/03/96	175	523	0.33	Moule
		21/05/96	116	698	0.17	Moule
		27/08/96	83	460	0.18	Moule
		25/11/96	144	530	0.27	Moule
Baie de Seine	Antifer-Digue	07/03/96	86	210	0.41	Moule
		20/05/96	59	220	0.27	Moule
		27/08/96	36	80	0.44	Moule
		21/11/96	46	110	0.42	Moule
	Cap de la Hève	05/03/96	184	400	0.46	Moule
		19/05/96	61	210	0.29	Moule
		29/08/96	48	130	0.37	Moule
		21/11/96	65	120	0.54	Moule
	Digue nord du Havre	06/03/96	131	220	0.60	Moule
		19/05/96	67	290	0.23	Moule
		19/08/96	43	90	0.48	Moule
		21/11/96	65	100	0.65	Moule
	Villerville	15/02/96	98	250	0.39	Moule
		07/05/96	49	170	0.29	Moule
		06/08/96	45	90	0.50	Moule
		21/11/96	82	120	0.68	Moule
Calvados	Bernières	24/02/96	116	260	0.45	Moule
		20/05/96	58	240	0.24	Moule
		25/11/96	158	270	0.58	Moule
	Hermanville	23/02/96	101	220	0.46	Moule
		13/05/96	49	150	0.32	Moule
		21/08/96	80	110	0.73	Moule
		25/11/96	90	140	0.64	Moule

Tableau 1. suite

Calvados (suite)	Ouireham	23/02/96	71	122	0.58	Moule	
		13/05/96	35	100	0.35	Moule	
		21/08/96	35	40	0.88	Moule	
		25/11/96	72	110	0.65	Moule	
	Port en Bessin	24/02/96	71	150	0.48	Moule	
		21/05/96	45	130	0.34	Moule	
		20/08/96	60	110	0.55	Moule	
		15/11/96	88	130	0.67	Moule	
Baie des Veys et Saint Vaast	Géfosse	06/05/96	41	140	0.29	Moule	
		26/08/96	66	90	0.73	Moule	
		14/11/96	49	90	0.54	Moule	
	Le Moulard	22/02/96	112	229	0.49	Moule	
		02/05/96	118	280	0.42	Moule	
		27/08/96	56	90	0.63	Moule	
		25/11/96	110	150	0.73	Moule	
	Ravenoville	21/05/96	41	120	0.34	Moule	
		27/08/96	28	60	0.46	Moule	
		25/11/96	46	60	0.76	Moule	
	Cherbourg	Grande rade de Cherbourg	22/02/96	66	158	0.42	Moule
			14/05/96	44	150	0.30	Moule
14/08/96			45	90	0.51	Moule	
03/12/96			57	110	0.52	Moule	
Ouest Cotentin	Bréville	06/05/96	16	90	0.18	Moule	
		29/08/96	16	40	0.40	Moule	
		12/11/96	39	70	0.56	Moule	
	Pirou Nord	20/05/96	29	120	0.24	Moule	
		28/08/96	51	60	0.85	Moule	
		13/11/96	77	90	0.85	Moule	
Cancale	Cancale	05/03/96	74	231	0.32	Huître	
		30/05/96	18	90	0.21	Huître	
		27/08/96	34	120	0.29	Huître	
		26/11/96	75	200	0.37	Huître	
	Le Vivier sur Mer	30/05/96	24	100	0.24	Moule	
		05/03/96	39	143	0.28	Moule	
		27/08/96	16	53	0.30	Moule	
		26/11/96	40	60	0.66	Moule	
Arguenon et Fresnaye	Baie de la Fresnaye	09/05/96	29	86	0.34	Moule	
		29/7/96	22	49	0.46	Moule	
		12/11/96	12	50	0.24	Moule	
		09/1/96	16	45	0.36	Moule	
Saint Briec	Baie de Morieux	20/02/96	31	89	0.35	Moule	
		13/05/96	23	49	0.47	Moule	
		05/08/96	8	34	0.25	Moule	
	Port Morvan	21/02/96	69	107	0.64	Moule	
		13/05/96	39	92	0.42	Moule	
		01/08/96	33	100	0.33	Moule	
		13/11/96	45	106	0.43	Moule	
	Pointe du Roselier	21/02/96	39	71	0.55	Moule	
		03/6/96	16	50	0.31	Moule	
		28/11/96	33	68	0.49	Moule	
		01/08/96	32	62	0.51	Moule	
	Paimpol à Perros-Guirec	Beg nod	24/1/96	67	108	0.62	Huître
30/05/96			35	96	0.37	Huître	
01/08/96			39	70	0.55	Huître	
12/11/96			50	94	0.53	Huître	
Lannion	St. Michel en Grève	06/05/96	98	139	0.70	Moule	
		12/11/96	58	108	0.53	Moule	
		04/03/96	47	104	0.45	Moule	
		27/08/96	44	58	0.76	Moule	

Tableau 1. suite

Morlaix	La Penzé	19/02/96	91	161	0.57	Huître
		03/6/96	80	115	0.69	Huître
		02/9/96	78	114	0.68	Huître
		12/11/96	32	114	0.28	Huître
	Rivière de Morlaix rive gauche	22/02/96	88	129	0.68	Huître
		02/9/96	72	127	0.57	Huître
		21/9/96	81	126	0.64	Huître
		12/11/96	40	139	0.29	Huître
Abers finistériens	Aber Benoît	06/02/96	49	126	0.39	Huître
		06/05/96	18	77	0.24	Huître
		12/08/96	19	37	0.52	Huître
		13/11/96	16	70	0.23	Huître
Brest	Aulne rive droite	19/02/96	71	135	0.53	Huître
		20/05/96	58	159	0.37	Huître
		18/07/96	31	76	0.41	Huître
		26/11/96	78	189	0.41	Huître
	Baie de Daoulas	19/02/96	55	158	0.35	Huître
		06/05/96	39	122	0.32	Huître
		18/07/96	18	69	0.27	Huître
		26/11/96	51	142	0.36	Huître
	Elorn rive gauche	22/02/96	165	280	0.59	Huître
		21/05/96	83	183	0.45	Huître
		01/07/96	84	111	0.75	Huître
		26/11/96	91	153	0.60	Huître
	Baie de Roscanvel	19/02/96	70	142	0.49	Huître
		20/05/96	37	110	0.34	Huître
		18/07/96	35	109	0.32	Huître
		26/11/96	53	182	0.29	Huître
Concarneau	Fouesnant	26/02/96	100	124	0.81	Moule
		20/05/96	107	142	0.75	Moule
		04/09/96	65	97	0.67	Moule
		26/11/96	33	64	0.51	Moule
Aven, Belon et Laïta	Riec sur Belon	22/02/96	94	140	0.67	Huître
		20/05/96	85	134	0.63	Huître
		31/07/96	59	118	0.50	Huître
		25/11/96	105	131	0.80	Huître
Lorient	La Potée de beurre	21/02/96	146	185	0.79	Moule
		20/05/96	108	142	0.76	Moule
		28/08/96	98	145	0.68	Moule
		13/11/96	101	140	0.72	Moule
Etel	Rivière d'Etel	21/02/96	72	172	0.42	Huître
		06/06/96	61	119	0.51	Huître
		28/11/96	98	124	0.79	Huître
Golfe du Morbihan	Arradon	22/02/96	95	191	0.50	Huître
		15/05/96	43	107	0.40	Huître
		13/08/96	40	92	0.43	Huître
		25/11/96	97	202	0.48	Huître
	Larmor - Baden	22/02/96	65	141	0.46	Huître
		15/05/96	44	80	0.54	Huître
		13/08/96	60	81	0.74	Huître
		28/11/96	63	190	0.33	Huître
	Locmariaquer	22/02/96	72	139	0.52	Huître
		15/05/96	46	102	0.45	Huître
		13/08/96	52	93	0.56	Huître
		28/11/96	76	186	0.41	Huître
Vilaine	Er Fosse	21/02/96	44	210	0.21	Moule
		04/06/96	48	207	0.23	Moule
		28/08/96	70	232	0.30	Moule
		28/11/96	68	128	0.53	Moule
	Pen bé	21/02/96	35	83	0.42	Moule
		06/05/96	24	105	0.23	Moule
		29/07/96	42	84	0.50	Moule
		13/11/96	56	86	0.65	Moule

Tableau 1. suite

Vilaine (suite)	Le Croisic	21/02/96	95	163	0.59	Moule
		03/05/96	51	125	0.41	Moule
		29/07/96	61	109	0.56	Moule
		14/11/96	14	68	0.21	Moule
	Piriac	21/02/96	43	102	0.42	Moule
		03/05/96	39	92	0.42	Moule
		29/07/96	51	92	0.55	Moule
		12/11/96	28	44	0.63	Moule
Loire et Bourgneuf	Chemoulin	05/03/96	76	160	0.47	Moule
		04/06/96	78	140	0.56	Moule
		01/08/96	55	135	0.41	Moule
		27/11/96	84	216	0.39	Moule
	Coupelasse	20/05/96	46	107	0.43	Moule
		30/07/96	47	154	0.31	Huître
		12/11/96	53	171	0.31	Huître
	Gresseloup	5/02/96	108	220	0.49	Huître
		20/05/96	41	129	0.32	Moule
		01/08/96	86	156	0.55	Huître
		12/11/96	85	245	0.35	Huître
	Tharon	22/02/96	26	80	0.32	Moule
		06/06/96	27	72	0.37	Moule
		30/07/96	28	80	0.34	Moule
		12/11/96	37	114	0.33	Moule
	Villès - Martin	5/03/96	33	90	0.37	Moule
		04/06/96	23	64	0.36	Moule
		01/08/96	23	47	0.48	Moule
		27/11/96	40	68	0.59	Moule
	Vendée	Talmont	13/02/96	64	490	0.13
13/05/96			63	261	0.24	Huître
12/08/96			151	270	0.56	Huître
7/11/96			116	295	0.39	Huître
Pertuis breton	Rivedoux	06/03/96	152	450	0.34	Huître
		21/05/96	69	210	0.33	Huître
		21/08/96	102	195	0.52	Huître
		18/11/96	55	129	0.42	Huître
	Baie de l'Aiguillon	18/11/96	34	196	0.17	Huître
		06/03/96	71	320	0.22	Huître
		20/05/96	48	211	0.23	Huître
		04/09/96	79	143	0.55	Huître
	Châtellaillon	07/03/96	54	360	0.15	Huître
		29/04/96	51	250	0.20	Huître
		28/08/96	51	193	0.27	Huître
		25/11/96	46	207	0.22	Huître
Marennes	Boyardville	22/01/96	109	260	0.42	Huître
		17/04/96	100	330	0.30	Huître
		02/7/96	96	249	0.39	Huître
		15/10/96	66	183	0.36	Huître
	Dagnas	22/1/96	65	330	0.20	Huître
		7/05/96	40	211	0.19	Huître
		02/07/96	45	116	0.38	Huître
		15/10/96	20	172	0.12	Huître
	La Mouclière	22/01/96	26	130	0.20	Moule
		17/04/96	44	218	0.20	Moule
		04/07/96	39	178	0.22	Moule
		16/10/96	26	62	0.42	Moule
	Les Palles	23/01/96	44	260	0.17	Huître
		07/05/96	25	221	0.11	Huître
		02/07/96	25	222	0.11	Huître
		16/10/96	81	138	0.59	Huître
	L'Estrée	24/01/96	38	310	0.12	Huître
		07/05/96	49	212	0.23	Huître
		02/07/96	43	155	0.28	Huître
		15/10/96	42	150	0.28	Huître

Tableau 1. suite

Marennes (suite)	Mus de Loup	23/01/96	95	290	0.33	Huître
		07/05/96	52	183	0.28	Huître
		01/07/96	66	156	0.42	Huître
		17/10/96	64	224	0.29	Huître
Gironde	Bonne Anse	24/01/96	88	230	0.38	Huître
		16/04/96	72	332	0.22	Huître
		01/07/96	76	178	0.43	Huître
		15/10/96	88	104	0.85	Huître
	La Fosse	07/03/96	64	270	0.24	Huître
		03/06/96	73	279	0.26	Huître
		20/08/96	25	104	0.24	Huître
	Pontailiac	24/01/96	48	260	0.19	Huître
		16/04/96	69	315	0.22	Huître
		01/07/96	23	135	0.17	Huître
		15/10/96	47	119	0.40	Huître
	Arcachon et Landes	Cap Ferret	06/02/96	48	230	0.21
06/05/96			37	179	0.21	Huître
12/08/96			62	171	0.36	Huître
12/11/96			57	207	0.27	Huître
Comprian		22/02/96	114	330	0.35	Huître
		13/05/96	85	243	0.35	Huître
		13/08/96	85	234	0.36	Huître
		13/11/96	70	250	0.28	Huître
Les Hosses		06/02/96	59	210	0.28	Huître
		22/05/96	61	141	0.44	Huître
		20/08/96	67	164	0.41	Huître
		12/11/96	58	218	0.27	Huître
Les Jacquets		16/02/96	80	260	0.31	Huître
		21/05/96	110	234	0.47	Huître
		20/08/96	45	252	0.18	Huître
		12/11/96	97	234	0.42	Huître
Pays basque	Adour	19/02/96	116	230	0.50	Huître
		14/05/96	71	172	0.41	Huître
		29/08/96	105	177	0.60	Huître
		25/11/96	92	220	0.42	Huître
	Cap Breton	19/02/96	89	250	0.35	Moule
		14/05/96	100	168	0.59	Moule
		27/08/96	97	110	0.88	Moule
		12/11/96	95	164	0.58	Moule
	Chingoudy	20/05/96	119	220	0.54	Huître
		29/08/96	81	95	0.85	Huître
		25/11/96	180	203	0.88	Huître
	Ciboure	07/03/96	49	390	0.13	Huître
		20/05/96	63	199	0.32	Huître
		29/08/96	88	159	0.55	Huître
		25/11/96	61	159	0.38	Huître
	Roussillon	Banyuls	29/02/96	53	230	0.23
17/05/96			33	106	0.31	Moule
19/9/96			31	83	0.38	Moule
28/11/96			137	281	0.49	Moule
Embouche Hérault		21/03/96	31	107	0.29	Moule
		07/06/96	10	50	0.21	Moule
		09/09/96	17	39	0.45	Moule
Etang de Bages		05/03/96	105	150	0.70	Moule
		06/06/96	14	66	0.22	Moule
		05/09/96	43	65	0.67	Moule
Etang de Leucates		22/05/96	8	78	0.11	Moule
		19/02/96	30	64	0.46	Moule
		13/08/96	20	46	0.43	Moule
		25/11/96	65	74	0.88	Moule

Tableau 1. suite

Languedoc	Etang du Prévost	12/02/96	238	330	0.72	Moule
		20/05/96	107	144	0.75	Moule
		26/08/96	73	159	0.46	Moule
		14/11/96	157	182	0.86	Moule
	Thau 1	12/02/96	51	110	0.46	Moule
		29/05/96	54	64	0.84	Moule
		12/08/96	29	49	0.59	Moule
		14/11/96	46	55	0.84	Moule
	Thau 4	14/02/96	60	130	0.46	Moule
		29/05/96	31	77	0.40	Moule
		12/08/96	26	65	0.39	Moule
		14/11/96	72	86	0.84	Moule
Delta du Rhône et Fos	Anse de Carteau	29/05/96	86	136	0.63	Moule
		14/11/96	98	138	0.71	Moule
		20/08/96	61	112	0.54	Moule
	Cap Couronne	19/08/96	77	89	0.87	Moule
		11/12/96	32	119	0.27	Moule
	Centre darse 2	29/05/96	92	178	0.52	Moule
		20/08/96	103	168	0.61	Moule
		14/11/96	89	214	0.42	Moule
	Etang de Berre	08/02/96	27	57	0.47	Moule
	Pte St Gervais	20/05/96	114	221	0.51	Moule
		19/08/96	146	191	0.76	Moule
		20/11/96	95	217	0.44	Moule
Saintes Maries	12/02/96	115	220	0.52	Moule	
	13/05/96	63	179	0.35	Moule	
	12/08/96	86	132	0.65	Moule	
	19/11/96	99	115	0.86	Moule	
Marseille et Calanques	Pomègues Ouest	07/02/96	72	176	0.41	Moule
		06/05/96	83	251	0.33	Moule
		01/07/96	40	105	0.38	Moule
		11/12/96	87	142	0.61	Moule
Toulon à Saint Raphaël	Le Lazaret	13/02/96	38	323	0.12	Moule
		28/05/96	88	368	0.24	Moule
		04/11/96	179	296	0.61	Moule
	Port Grimaud	30/05/96	49	155	0.31	Moule
		30/08/96	36	79	0.45	Moule
		07/11/96	46	98	0.47	Moule
Cannes à Menton	La Napoule	31/05/96	39	141	0.27	Moule
		30/08/96	35	82	0.43	Moule
		07/11/96	77	94	0.82	Moule
	Nice	30/05/96	31	131	0.23	Moule
		30/08/96	46	105	0.44	Moule
		07/11/96	69	193	0.36	Moule
Corse Ouest	Ajaccio ville	06/03/96	136	310	0.44	Moule
		22/05/96	52	179	0.29	Moule
		19/08/96	49	85	0.57	Moule
		25/11/96	97	118	0.82	Moule
Corse Est	Etang de Diana	04/03/96	26	100	0.26	Moule
		05/08/96	37	82	0.45	Moule
		15/11/96	72	131	0.55	Moule
	Etang d'Urbino	04/03/96	27	80	0.34	Moule
		30/07/96	26	75	0.34	Moule
		23/05/96	53	134	0.39	Moule
		15/11/96	76	94	0.81	Moule

3

LE TRIBUTYL ETAIN (TBT) DANS LES SEDIMENTS DES ETANGS LITTORAUX MEDITERRANEENS.

Pierre MICHEL

1. INTRODUCTION

Le tributyl étain (TBT) est un composé toxique très utilisé dans les peintures antisalissures en milieu marin pour empêcher la fixation des algues et des mollusques sur les parties immergées des bateaux. Sa toxicité a été démontrée sur l'huître dont il perturbe la reproduction et la croissance, sur certains gastéropodes dont il peut stériliser les populations et sur de nombreuses autres espèces marines. Cette toxicité peut être détectée à des concentrations aussi faibles que 1 ng.l^{-1} . Le décret n° 92-1074 du 2 octobre 1992 réglemente la mise sur le marché des peintures à base d'étain et en interdit l'usage sur les bateaux de moins de 25 mètres, mais l'autorise sous certaines conditions pour les bateaux de plus grande taille. La nouvelle Directive 1999/51/CE de la Commission Européenne du 26 juin 1999 maintient cette autorisation partielle.

Dans le cadre du RNO, une campagne de prélèvements de sédiments a été réalisée en 1996 dans les lagunes littorales du Languedoc et du Roussillon (RNOSED96). La caractérisation de ces échantillons (granulométrie, carbone organique, carbonates, Al, Fe, Li et Mn) a déjà été publiée dans l'édition 1998 de ce bulletin en même temps que leurs niveaux de contamination par certains métaux lourds et polluants organiques. La contamination de ces échantillons par le TBT est présentée ici.

2. MATERIEL ET METHODES

Après lyophilisation et tamisage des échantillons, les analyses ont été réalisées sur la fraction granulométrique inférieure à 0.25 mm. Les composés organo-stanniques ont été extraits en milieu chlorhydrique 0,5 M, par un mélange toluène/tropolone à 0,05 %. Les composés extraits ont ensuite été éthylés en phase aqueuse par le tétraéthylborate de sodium afin de transformer les ions butyl étains en dérivés tétra alkylés volatils.

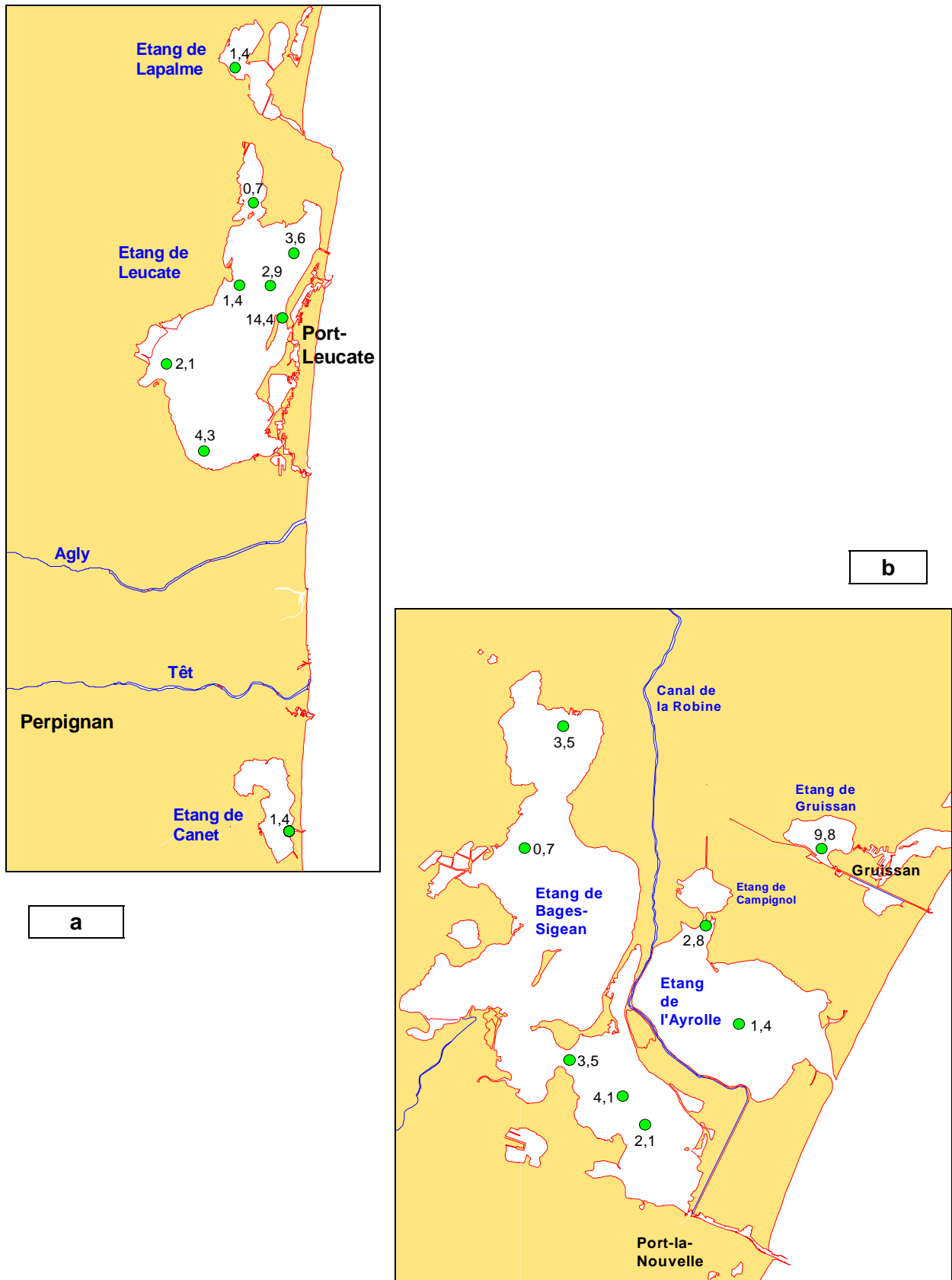


Figure 1 : Campagne RNOSED 96. Concentrations en TBT dans les sédiments secs ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) (a) : Etangs du Canet, de Leucate et de Lapalme. (b) : Etangs de Bages-Sigean, de L'Ayrolle et de Gruissan.

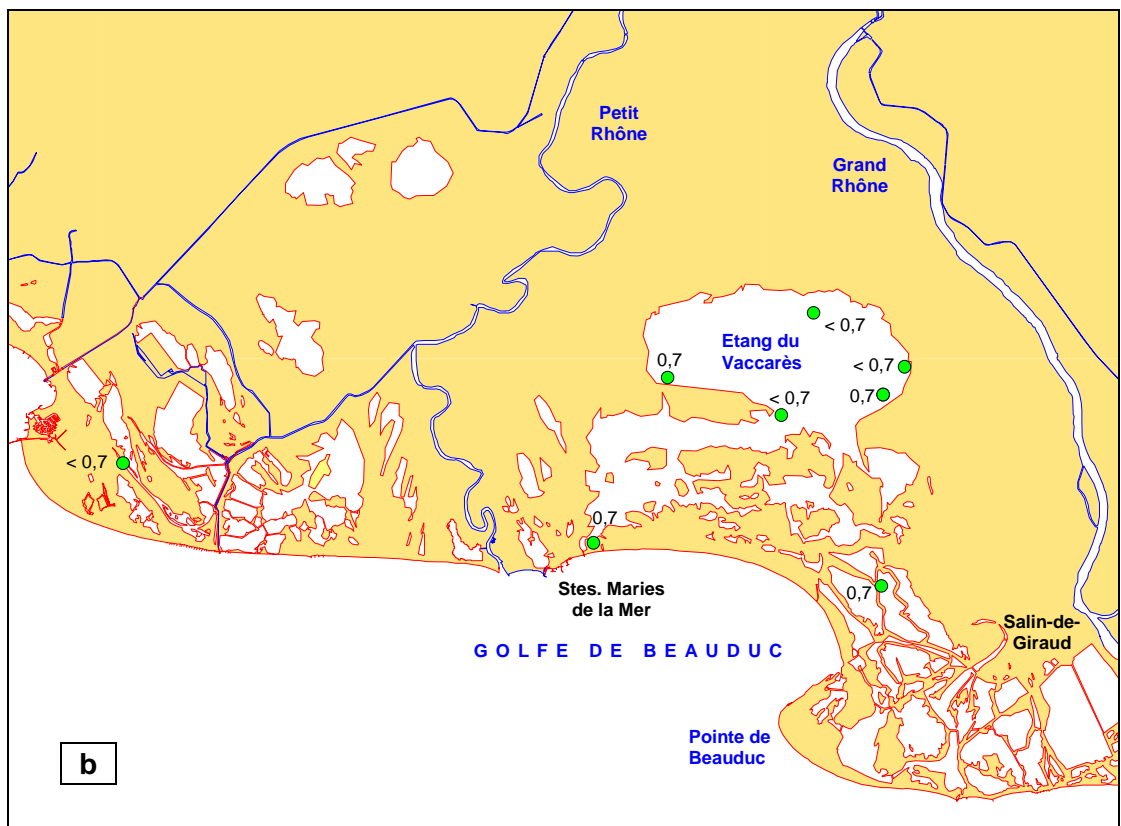


Figure 2 : Campagne RNOSED 96. Concentrations en TBT dans les sédiments secs (µg.kg⁻¹). (a) : Etang de Thau, étangs palavasiens et de Carnon. (b) : Etangs de Camargue.

Ceux-ci sont extraits par le toluène et analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur photomètre de flamme spécifique des composés organostanniques. Cette méthode est une adaptation aux sédiments de celle décrite par Michel et Averty (1991). Toute la verrerie utilisée pour les analyses subit une décontamination par l'acide nitrique à 5 % et un rinçage à l'eau désionisée (18 M Ω) suivi d'un passage au four à 450 °C pendant 12 heures.

Les **blancs analytiques** sont non détectables en ce qui concerne le TBT.

La **limite de détection** a été déterminée en prenant sur les chromatogrammes un signal minimum égal à trois fois le bruit de fond de la ligne de base. Dans les conditions de masse d'échantillon utilisée, de volume de solvant nécessaire à l'extraction et de la fraction injectée dans le chromatographe, la limite de détection calculée pour cette opération était de 0,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$.

La **reproductibilité** de la méthode a été déterminée par l'analyse répétée d'un échantillon témoin (deux fois 5 répliquats avec un intervalle d'une semaine). Le coefficient de variation était de 10 %. Au cours de la même journée, le coefficient de variation est de 6 %.

Localisation	Tributyl étain ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ de TBT ⁺ , poids sec)	Référence
Arcachon Port Baie (Le Tés)	53 - 152 8 - 37	Saradin <i>et al.</i> (1994)
Brest Port Baie	840 - 21300 2 - 197	Michel & Averty (1997)
Thaïlande Ports Baies	9 - 4500 4 - 93	Kan-Atireklap <i>et al.</i> (1997)
Vancouver (Canada) Port Baie	250 - 1000 70 - 160	Stewart & Thomson (1997)
Osaka (Japon) Port Baie	11 - 692 nd - 23	Harino <i>et al.</i> (1998)
Etangs Méditerranéens Leucate Bages-Sigean-Ayrolles Thau Vic-Prévost-Maugio Vaccarès	0,7 - 14,4 0,7 - 4,1 3,4 - 127 1,4 - 17,3 <0,7 - 0,7	Cette étude

Tableau 1 : Concentrations en TBT dans des sédiments superficiels ou des carottes prélevées dans des zones portuaires contaminées et les zones adjacentes (nd = non détecté).

3. RESULTATS

Les concentrations mesurées, exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ des ions TBT⁺ par rapport au poids sec ont été reportées directement sur les cartes des figures 1 et 2. Pour permettre les comparaisons et les appréciations sur les niveaux de contamination, nous avons rapporté dans le tableau 1 quelques gammes de concentrations de TBT dans les sédiments récemment publiées. Sans être exhaustifs, ces éléments comparatifs sont représentatifs des situations rencontrées depuis que des mesures restrictives ont commencé à réduire les apports en TBT dans l'environnement côtier.

4. DISCUSSION

Les niveaux de contamination observés sont relativement faibles dans l'ensemble lorsqu'on les compare à ceux mesurés dans la Rade de Brest, le Bassin d'Arcachon, sur les côtes de Thaïlande ou dans les baies d'Osaka et de Vancouver. A fortiori, cette contamination est faible par rapport à celle de sédiments portuaires de ces mêmes zones. Les raisons de cette situation peuvent être recherchées dans une pression plus réduite des activités de navigation et à l'inaccessibilité des lagunes littorales aux navires de plus de 25 mètres non soumis aux restrictions d'usage du TBT.

Si l'on examine le détail des résultats, on peut classer les stations faisant l'objet de cette étude, en trois groupes distincts:

1. Des stations de référence dont le niveau de contamination est à la limite ou même en deçà du seuil analytique de $0,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Les huit mesures faites en Camargue (figure 2b) sont toutes classées dans cette catégorie qui inclut aussi, de manière plus anecdotique, un point dans l'étang de Leucate (figure 1a) et un point dans l'étang de Bages-Sigean (figure 1b). Ces données démontrent l'aptitude de la méthode à mesurer des faibles concentrations et confirment qu'en l'absence d'apports anthropiques le TBT est absent du milieu naturel.

2. Des stations faiblement contaminées avec des concentrations en TBT comprises entre 1 et $9 \mu\text{g.kg}^{-1}$. Se classent dans ce groupe sept stations des étangs de Canet, Leucate et Lapalme (figure 1a), six stations des étangs de Bages-Sigean et l'Ayrolle (figure 1b) et onze stations des étangs de Thau, du Prévost et de Maugio (figure 2a). Ces contaminations peuvent être comparées aux plus bas niveaux publiés dans la littérature nationale ou mondiale hors des zones portuaires. Elles reflètent l'influence d'une activité nautique réduite tout au moins pour les grosses unités.

3. Des stations plus fortement contaminées avec des concentrations en TBT comprises entre 9 et $127 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour lesquelles l'influence des activités nautiques et la proximité de sources portuaires est manifeste. C'est le cas dans la partie est de l'étang de Thau, sous l'influence du port de Sète

(figure 2a), avec un maximum de $127 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et à un degré moindre à proximité de Port-Leucate (figure 1a; $14,4 \mu\text{g.kg}^{-1}$), de Gruissan (figure 1b; $9,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$), de Bouzigues (figure 2a; $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$) et de Palavas-Les-Flots (figure 2a; $17,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Ces contaminations restent très réduites quand on les compare aux teneurs parfois rencontrées dans les ports (tableau 1). Elles sont cependant significatives en terme de réservoir de contamination potentielle. Par ailleurs, les effets toxiques de ces sédiments vis à vis de la faune benthique ne sauraient être négligés a priori.

4

INDEX DES SUJETS TRAITES DEPUIS 1988 DANS LE BULLETIN RNO.

Anne GROUHEL

mots-clés	thème	n° édition	n° de page
arsenic	dans les organismes marins : niveaux moyens 1988	1994	25 - 28
base de données	Quadrige, une base de données pour l'environnement littoral : présentation	1997	9 - 32
benthos	le macrobenthos marin, témoin des variations de l'environnement côtier : suivi en baie de Morlaix de 1977 à 1995	1996	9 - 20
biomarqueurs	surveillance des effets biologiques par l'acétylcholinestérase (ACHE) et EROD : étude de faisabilité	1989 - 1990	30 - 32
	mesure de l'activité enzymatique EROD : premiers résultats en baie de Seine et dans le golfe de Fos	1994	5, 6, 9 - 24
cadmium	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances 1979 - 1988	1988	7, 14, 28-30
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 - 1993	1995	9 - 11, 15
	dans les organismes marins : tendances 1979 - 1990	1991	8 - 11, 14 - 15
	dans les sédiments de la baie de Seine (1993)	1995	27- 30
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10 - 21
chlorophylle	méthode de dosage, comparaisons de différents sites, cycles saisonniers	1992 - 1993	9 - 10, 13 - 26
chrome	dans les organismes marins : résultats du 1 ^{er} trimestre 1991	1994	28 - 30
coquillages	niveaux moyens et tendances 1979 - 1988 (Hg, Cd, PCB, PAH, DDT)	1988	7, 14 - 29
	niveaux moyens et tendances 1979 - 1989 (Cu, Pb, Zn, HCH)	1989 - 1990	7, 14 - 29
	tendances des contaminants : 1979 - 1990	1991	7 - 29
	teneurs moyennes en contaminants : 1979 à 1993	1995	9 - 24
	concentrations en arsenic : moyenne 1988	1994	25 - 28
	surveillance des contaminants dans la matière vivante : comparaison France (RNO) / Etats-Unis (Mussel Watch)	1996	21 - 31
	méthylmercure dans les mollusques du littoral français	1999	11 - 22

mots-clés	thème	n° édition	n° de page
cuivre	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances 1979 –1989	1989 - 1990	7, 21 – 23
	dans les organismes marins : tendances 1979 – 1990	1991	8 – 11, 18
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 – 1993	1995	10, 12, 18
	dans les sédiments de la baie de Seine (1993)	1995	27 – 29, 31
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10 -21
DDT	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances (1979 –1988)	1988	7, 14, 22 - 23
	dans les organismes marins : tendances 1979 – 1990 et comparaison DDT, DDD et DDE	1991	7 – 11, 20 - 23
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 - 1993	1995	10, 11, 13, 22 - 23
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10, 11, 22 –33, 44 –47
effets biologiques	macrobenthos marin, témoin des variations de l'environnement côtier. suivi en baie de Morlaix de 1977 à 1995	1996	9 - 20
	surveillance des effets biologiques par l'acétylcholinestérase (ACHE) et EROD : étude de faisabilité	1989 - 1990	30 - 32
	mesure de l'activité enzymatique EROD : premiers résultats en baie de Seine et dans le golfe de Fos	1994	5, 6, 9 –24
HAP	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances 1979 –1988	1988	7, 14, 19 - 21
	dans les organismes marins : tendances 1979 – 1990	1991	8 – 11, 28
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 à 1993	1995	10, 13, 24
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10, 11, 22 – 33, 48 –50
HCH	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances 1979 –1989	1989 - 1990	7, 14 - 20
	dans les organismes marins : tendances 1979 – 1990 et comparaison des isomères α et γ	1991	7- 11, 24 - 27
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 – 1993	1995	10, 13, 20 – 21
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10 – 11, 44 – 47
hydrocarbures	voir HAP		
international	surveillance des contaminants dans la matière vivante : comparaison France (RNO) / Etats-Unis (Mussel Watch)	1996	21 - 31
	aspects internationaux conventions internationales concernant le RNO	toutes éditions	
lindane	voir HCH		

mots-clés	thème	n° édition	n° de page
mercure	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances 1979 –1988	1988	7, 14, 25 - 27
	dans les organismes marins : tendances 1979 – 1990	1991	8 – 13
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 à 1993	1995	10, 11, 14
	dans les sédiments de la baie de Seine (1993)	1995	25 – 30, 32
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10 -21
	méthylmercure dans les mollusques du littoral français	1999	11 – 22
nitrate	en rade de Brest : comparaison de 2 stratégies d'échantillonnage ; évolution 1975 – 1987	1988	31 - 33
	droites de dilution (1974 – 1984) comparaison intersite 1987	1988	7 - 13
	comparaison des droites de dilution de 5 sites comparaison interannuelle (1974 – 1984, 1988 et 1989) par site	1989 - 1990	7 - 13
	droites de dilution (1974 – 1984) tendances (1974 – 1991)	1992 - 1993	9 -13
PAH	voir HAP		
PCB	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances 1979 –1988	1988	7, 14 - 18
	dans les organismes marins : tendances 1979 – 1990	1991	8 – 11, 19
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 à 1993	1995	10, 12, 19
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10 – 11, 22 –33, 44 –47
phosphate	droites de dilution (1974 – 1984) comparaison intersite 1987	1988	7 - 13
	comparaison des droites de dilution de 5 sites comparaison interannuelle (1974 –1984, 1988 et 1989) par site	1989 - 1990	7 - 13
	droites de dilution (1974 – 1984) tendances (1974 – 1991)	1992 - 1993	9 -12
plomb	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances 1979 –1989	1989 - 1990	7, 24 – 26
	dans les organismes marins : tendances 1979 – 1990	1991	8 – 11, 16 -17
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 à 1993	1995	10, 12, 16
	dans les sédiments de la baie de Seine (1993)	1995	27 – 29, 31
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10 -21
RNO	Le RNO : programmes actuels	toutes éditions	

mots-clés	thème	n° édition	n° de page
sédiments	métaux lourds dans les sédiments de la baie de Seine (1993) contamination métallique et nature du sédiment comparaison est / ouest	1995	25 - 32
	contaminants chimiques dans les sédiments du littoral méditerranéen : métaux et composés organiques	1998	9 – 50
	tributylétain (TBT) dans les sédiments des étangs littoraux méditerranéens	1999	23 - 27
surveillance	Gros plan sur la surveillance microbiologique (REMI) et phytoplanctonique (REPHY) comparaison RNO, REMI, REPHY	1991	30 - 32
	"Qualité du milieu marin littoral" : présentation de l'ouvrage	1992 - 1993	27 - 31
TBT	dans les sédiments des étangs littoraux méditerranéens méthode d'analyse du TBT niveaux de présence	1999	23 - 27
unités	Table de conversion $\mu\text{mol/l}$ - mg/l	1989 - 1990	3 ^{ème} de couverture
zinc	dans les organismes marins : niveaux moyens et tendances 1979 –1989	1989 - 1990	7, 27 - 29
	dans les organismes marins : tendances 1979 – 1990	1991	8 – 11, 18
	dans les organismes marins : niveaux moyens 1979 à 1993	1995	10, 12, 17
	dans les sédiments de la baie de Seine (1993)	1995	27 –29, 31
	dans les sédiments du littoral méditerranéen	1998	10 -21

Document préparé sous la responsabilité de Didier CLAISSE
avec la participation de Anne GROUHEL et Bernard RAFFIN

Photo de couverture Ifremer / Olivier Barbaroux

Impression et couverture :
Goubault S.A. - B.P. 38. - 44240 La Chapelle / Erdre - Tél. 02 51 12 75 75

Dépôt légal 4ème trimestre 1999



Direction de l'Eau
20, avenue de Ségur, 75302 PARIS 07 SP

Ifremer

Centre de Nantes
Direction de l'Environnement et de l'Aménagement Littoral
BP 21105, 44311 NANTES CEDEX 03