

**CARAC**

**TÉRIS**

**TIQUES ET**

**MÉDITERRANÉE OCCIDENTALE**

**ÉTAT**

**ÉCOLO**

**GIQUE**

# CARACTÉRISTIQUES ET ÉTAT ÉCOLOGIQUE

## MÉDITERRANÉE OCCIDENTALE

JUIN 2012

### ÉTAT PHYSIQUE ET CHIMIQUE Caractéristiques chimiques Substances chimiques problématiques

Bruno Andral (Ifremer, La Seyne-sur-Mer).  
Avec la participation de  
Didier Claisse  
et Peggy Sargian.



**Cet état initial rédigé dans le cadre de l'évaluation initiale de la DCSMM propose une approche pragmatique, en ne retenant que les données les plus récentes issues de programmes de surveillance, complétées par des informations pertinentes tirées de la bibliographie scientifique.**

## 1. DONNÉES UTILISÉES

De 1979 à 2007, le Rocch (ex-RNO) a été le principal outil de la France pour répondre à ses obligations internationales : convention OSPAR et convention de Barcelone. Les concentrations d'une cinquantaine de substances ont été mesurées dans les mollusques bivalves (moules) du littoral français, deux fois par an pour les métaux, une fois par an pour les contaminants organiques. À partir de 2008, ces stations ont été maintenues en Méditerranée pour disposer de séries à long terme permettant d'évaluer les tendances et répondre aux objectifs de la DCE. Jusqu'à 2006, le Rocch pratiquait également la surveillance dans le sédiment, à raison d'une campagne annuelle portant à chaque fois sur une façade maritime différente, l'ensemble du littoral étant couvert tous les dix ans. En Méditerranée, les campagnes ultérieures ont donné lieu au prélèvement d'un nombre réduit mais pertinent d'échantillons au regard des obligations de la DCE.

Concernant les mollusques bivalves (biote), de nombreuses données ont été acquises depuis 1996. Les gisements naturels de moules n'étant pas disponibles sur tout le linéaire côtier, et en particulier dans les zones de dilution peu éloignées de la côte (champ moyen), le réseau RINBIO offre la possibilité de suivre les niveaux de contamination dans chaque unité de gestion du référentiel géographique du SDAGE du bassin Rhône-Méditerranée et Corse, en utilisant la méthode des transplants de moules, indépendamment de la profondeur des stations et de la distance à la côte. RINBIO, dans sa configuration opérationnelle, comporte environ cent stations de mesure, qui permettent de couvrir l'ensemble de la façade pour plus d'une cinquantaine de substances. Opéré tous les trois ans, il permet par ailleurs de suivre depuis 2006, pour chacune des masses d'eau identifiées au titre de la DCE, les trente-trois substances prioritaires figurant dans l'annexe X de la directive, les huit substances figurant dans l'annexe IX issues de la liste I de la directive Substances dangereuses (76/464/CEE) et les molécules de l'annexe IV, tableau 2 (substances pertinentes) et 3 (pesticides) de cette même directive. Les données Rocch et RINBIO sont validées et bancarisées dans la base de données de l'Ifremer Quadrige<sup>2</sup>.

Depuis 2008, dans le contexte de la DCE et face aux contraintes liées à la mesure directe dans l'eau où les contaminants sont présents à l'état de traces ou d'ultra-traces, des suivis par échantillonneurs passifs ont été mis en place en complément des suivis faits dans le biote et le sédiment. Les stratégies de bancarisation dans Quadrige<sup>2</sup> sont en cours de développement.

Compte tenu de leur nombre, de leur situation côtière (allant pour certaines stations RINBIO jusqu'à des profondeurs de 70 m) ainsi que de la couverture spatiale et temporelle de l'ensemble des résultats disponibles, ces données sont bien représentatives de la problématique contamination chimique dans la sous-région marine, la majeure partie des apports en contaminants – hormis les apports atmosphériques – étant issus des activités urbaines, industrielles et portuaires situées dans les bassins versants côtiers.

Toutefois, pour disposer de résultats complémentaires plus au large, sur d'autres espèces, sur d'autres matrices ou dans la chaîne trophique, cet état initial est complété par des données issues d'un certain nombre de programmes de recherche considérées comme pertinentes. Ces données référencées dans la bibliographie ont été acquises par l'IRSN, l'université de Perpignan, l'université de Paris-VI, l'Observatoire océanologique de Villefranche-sur-Mer, le Centre d'océanologie de Marseille et l'Ifremer.

Les sources utilisées sont répertoriées dans le tableau 1.

FAMILLES DE SUBSTANCES	PROGRAMME	TYPE	MATRICE	ÉCHELLE	NOMBRE DE STATIONS	PÉRIODE COUVERTE
Métaux	Orme	R	S	Golfe du Lion	44	2003–2004
Métaux, PAH, DDTs, HCHs, PCBs	Rocch	S	MS	Façade (côtier)	12	2003–2007
	Rocch	S	S	Façade (côtier)	73	2004–2006
	RINBIO	S	MSA	Façade (côtier)	75	2006–2009
Mercure	Rocch	S	EP	Façade (côtier)	28	2008–2009
	Dyfamed	R	E	Large	1 *	2007–2009
PBDE, PCBs	Merlumed	R	P	Golfe du Lion	**	2004–2006
	Merlumed	R	P	Golfe du Lion	**	2004–2006
Annexe V DCE	RINBIO	S	MSA	Façade (côtier)	33	2006–2009
Annexe V DCE	Rocch	S	EP	Façade (côtier)	28	2006–2009
Annexe V DCE	Rocch	S	S	Façade (côtier)	33	2006–2009
Annexe IV DCE	RINBIO	S	MSA	Façade (côtier)	12	2006–2009
Dioxines	Rocch	S	MS	Façade (côtier)	5	1981–2005
	RINBIO	S	MSA	Façade (côtier)	14	2004–2006

Type : S : surveillance, R : recherche.

Matrice : S : sédiment, MS : moules sauvages, MSA : moules stations artificielles, EP : échantillonneurs passifs, P : poissons.

\* Station Dyfamed : 9 profondeurs entre 50 et 2 200 m.

\*\* Traits de chalut.

Tableau 1 : Données utilisées pour l'évaluation initiale du descripteur 8 pour la sous-région marine.

## 2. IDENTIFICATION DES ZONES À PROBLÈME POTENTIEL (HOT SPOTS)

De façon à donner une indication sur les niveaux de présence des contaminants rencontrés et identifier certains *hot spots*, un code de trois couleurs a été adopté : bleu, vert, rouge, à l'identique des autres sous-régions marines.

En ce qui concerne le réseau RINBIO, les limites sont celles définies dans le cadre de sa mise en œuvre, basées sur la distribution des données par rapport à un bruit de fond [1]. Pour obtenir trois classes à partir des cinq classes fixées initialement par le RINBIO, les limites ont été obtenues en fusionnant les classes niveaux faibles et niveaux modérés et en fusionnant les classes niveaux élevés et niveaux très élevés. En ce qui concerne les données Rocch « matière vivante », les classes sont celles adoptées par la convention OSPAR pour l'édition du *Quality Status Report 2010* [2]. Pour les sédiments, les limites de classes sont celles adoptées à l'échelle du bassin et transcrites dans le guide méthodologique du Réseau littoral méditerranéen [3]. Les données obtenues par la technique des échantillonneurs passifs [4] sont directement comparées aux NQE disponibles, à défaut d'autres méthodes disponibles pour leur exploitation. Il convient cependant de noter que cette méthode n'est pas correcte dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE, les données issues des échantillonneurs passifs n'étant pas, à ce jour, directement comparables à des NQE.

Pour obtenir des éléments de comparaison, des données de stations artificielles de moules déployées à l'échelle de la sous-région marine (programme Mytilos) ont été utilisées [5].

En ce qui concerne les contaminants classiquement suivis dans le cadre des conventions internationales, on remarque globalement que les principaux *hot spots* de contamination se retrouvent principalement au droit :

- des principaux centres urbains et portuaires : Marseille (plomb, PCBs), Toulon (mercure, plomb, PAHs, PCBs), Nice (PCBs) ;
- du débouché de certaines rivières ou fleuves, notamment le Rhône (HCH, PCBs), l'Hérault (plomb), l'Argens (DDTs) ;
- de secteurs industriels et portuaires, notamment le golfe de Fos (DDTs, PAH, PCBs), Port-la-Nouvelle (PAHs) ;
- de sites particuliers caractérisés par d'anciennes activités minières, notamment le secteur de Canari dans l'ouest du Cap Corse (chrome, nickel) ;
- des zones particulièrement confinées : goulet de Bonifacio (plomb, PCBs, pesticides), golfe de Porto-Vecchio (Pb), rade de Villefranche-sur-Mer (PAHs).

On remarque, comme pour les autres sous-régions marines, que les données côtières disponibles dans les sédiments sont plus déclassantes que celles obtenues dans la matière vivante. Les données RINBIO

obtenues sur les stations les plus éloignées de la côte montrent que pour le biote, les concentrations chutent spectaculairement et atteignent un bruit de fond qui se situe dans les gammes de concentrations obtenues à l'échelle mondiale, témoins de faibles niveaux de contamination en mer ouverte. Un aperçu de ce constat est fourni en figure 1 pour le plomb et le CB 153 ( $C_{12}H_4C_6$ ).

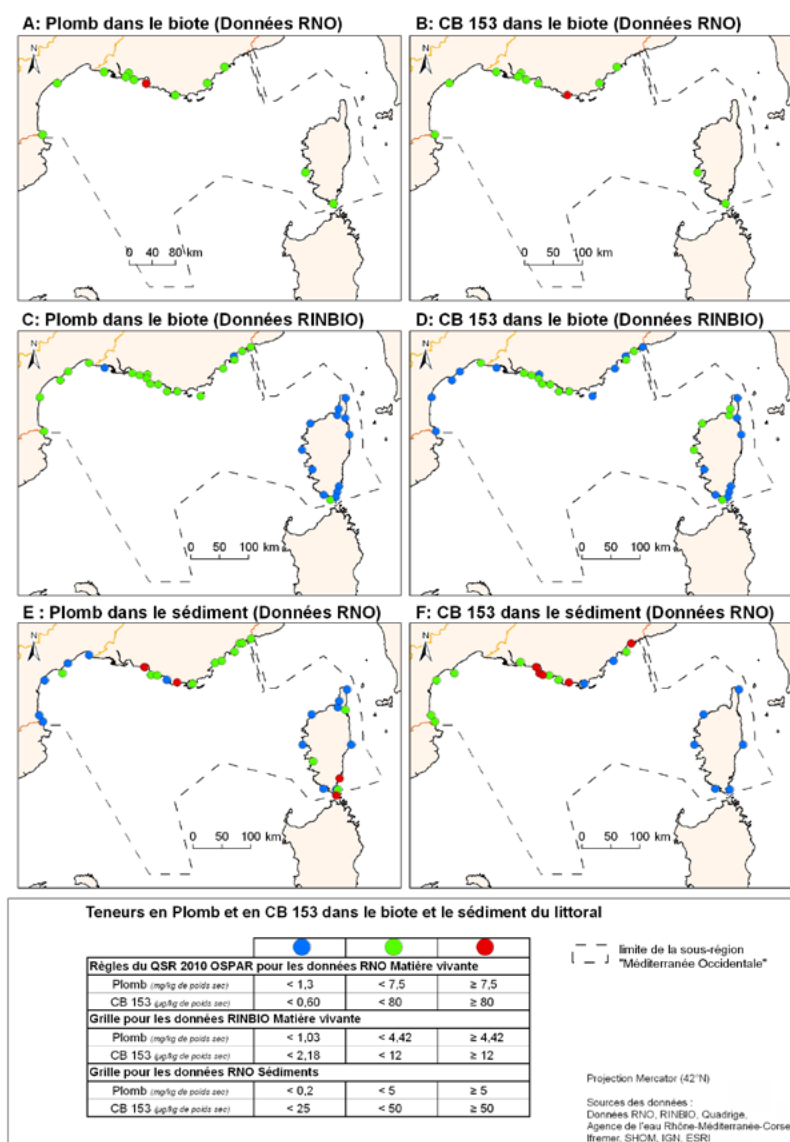


Figure 1 : Teneurs en plomb et en CB 153 dans le biote et le sédiment du littoral (Sources : RNO, RINBIO, Quadrige, Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse, Ifremer, SHOM, IGN, ESRI, 2011).

Concernant des molécules particulières ciblées par la DCE [6] [7], les données du RINBIO et du Rocch [8] « matière vivante » montrent en Méditerranée des niveaux particulièrement élevés en TBT dans le champ proche des zones portuaires et des plus grosses marinas, lieux de concentration de bateaux de plaisance – Fos-sur-Mer, Marseille, Toulon, Saint-Tropez, Antibes, Nice, Calvi, Bonifacio. On remarque également que la présence de dioxines et de furanes est étroitement liée à celle des PCBs, avec les pics les plus importants dans la rade de Marseille et celle de Toulon, mais qui restent très en deçà des seuils de sécurité sanitaire pour la matière vivante [5] [9].

Le réseau RINBIO a par ailleurs mis en évidence la présence de certaines molécules pesticides, comme l'endosulfan, le pentachlorophénol et la procymidone, sur quelques stations situées en mer ouverte, la majorité des pics se retrouvant en lagunes (eaux de transition). La comparaison de ces résultats à ceux du projet Mytilos montre une contamination au droit des côtes françaises d'un niveau équivalent à celui des côtes des pays riverains. Sur une typologie de sites équivalente – grande ville portuaire, fleuve, site industriel ou minier –, les pics de contamination mesurés sont également de même niveau, avec un effet de dilution important dès que l'on s'éloigne de la source.

L'utilisation des échantillonneurs passifs montre que dans l'ensemble, les concentrations en métaux des différentes masses d'eau ne présentent pas d'« anomalies » particulières par rapport à des sites où la contamination est avérée. Les données acquises sur les substances hydrophiles mettent en évidence la présence à de très faibles niveaux de pesticides : atrazine, simazine, terbuthylazine, carbendazime, DEA. En ce qui concerne les molécules hydrophobes, les résultats ont mis en évidence la présence de certains composés non quantifiables dans la matière vivante, tels que l'hexachlorocyclohexane, notamment les isomères a et d, sur de nombreuses masses d'eau, et confirment la présence de l'endosulfan sur de nombreuses stations [4].

### 3. IDENTIFICATION DES TENDANCES

Comme énoncé ci-avant, le Rocch « matière vivante », de par les longues séries de données disponibles, permet sur certaines stations d'obtenir des tendances sur l'évolution des niveaux de concentration sur des populations naturelles de moules [10] [11]. En Méditerranée, les données traitées montrent ainsi des évolutions significatives à la décroissance sur une grande majorité des stations et pour de très nombreux contaminants.

## 4. DONNÉES COMPLÉMENTAIRES

### 4.1. DANS LES SÉDIMENTS

Les travaux menés en 2003 et 2004 sur la contamination en métaux des sédiments du golfe du Lion et plus particulièrement du plateau [12] donnent un aperçu global de la contamination à l'échelle du golfe et montrent de manière générale que cette contamination reste très modérée. Cela semble corroborer le fait que les pressions anthropiques ne sont pas très élevées, en raison d'une faible industrialisation sur le littoral et l'arrière-pays. Les enrichissements les plus forts se retrouvent dans les systèmes prodeltaïques, qui reçoivent directement les apports des fleuves dans la frange littorale. Seul le plomb, présent à des concentrations également basses, est omniprésent à l'échelle du plateau, en raison semble-t-il d'un transport de préférence par voie atmosphérique, mais avec une tendance à la décroissance puisque qu'une étude montre que les apports par cette voie ont diminué de 90 % entre 1986 et 2008 [13].

Il est également important de citer dans le canyon de Cassidaigne une zone d'accumulation à partir de 400 m des rejets en mer de l'industrie Rio Tinto Pechiney de Gardane. Ce rejet issu du traitement de la bauxite est particulièrement riche en métaux lourds, notamment en chrome et en titane [14].

### 4.2. DANS LA COLONNE D'EAU AU LARGE

Sur la bouée Dyfamed, située sur la radiale Nice-Calvi à 50 km du littoral, des travaux réalisés sur le méthyl-mercure [15] montrent une variation saisonnière des concentrations de ce composé extrêmement bioaccumulable, liée à la production phytoplanctonique, avec des concentrations maximales de  $0,16 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  qui ne se retrouvent pas en surface, mais dans les couches d'eau où l'activité bactérienne est la plus élevée. Ces concentrations font partie de la gamme des concentrations en méthyl-mercure les plus élevées retrouvées en milieu océanique.

### 4.3. DANS LES POISSONS

Plusieurs études font état d'évaluation des niveaux de contamination chimique dans la chair de poisson, notamment celles réalisées dans le cadre du programme Merlumed [16], pour comprendre les mécanismes de bioaccumulation par la chaîne trophique. Entre 2004 et 2006, onze campagnes de prélèvements de merlus et de leurs proies ont été réalisées dans le golfe du Lion. Les résultats font état de niveaux relativement élevés en PCBs, en comparaison de ceux rencontrés dans le golfe de Gascogne sur la même espèce. Ils sont par ailleurs comparables à ceux mesurés dans les morues blanches du golfe du Lion [17] ou dans les baudroies de la mer Adriatique [18]. Pour les PBDE, les résultats révèlent une forte contamination des merlus, jusqu'à deux fois plus forte que les concentrations maximales dans la morue de la mer du Nord et trois à cinq fois plus forte que les concentrations maximales dans des thons capturés au large de Taïwan et du Japon. Globalement, les concentrations augmentent significativement avec le niveau trophique du merlu, son âge, et à taille égale les mâles sont les plus contaminés. L'étude a par ailleurs montré que les processus de bioaccumulation de ces contaminants étaient particulièrement importants en Méditerranée.

## 5. CONCLUSION

Compte tenu de ces éléments, il apparaît que la problématique de la contamination chimique dans la sous-région marine concerne principalement :

- quelques hot spots comme les zones au droit des grandes agglomérations, le débouché des grands fleuves, certaines aires très confinées, en lien avec des activités industrielles et portuaires et certains usages, comme la plaisance et l'agriculture ;
- une contamination chronique en lien avec des apports atmosphériques pour certains contaminants, en particulier métalliques (mercure, plomb) et organiques (PAHs), avec, pour ces derniers, des apports en lien avec le trafic maritime ;
- la bioaccumulation de certaines substances dans la chaîne trophique, avec des concentrations élevées dans certaines espèces, en particulier les prédateurs supérieurs.

Dans le premier cas cité, les réseaux de surveillance actuellement en place permettent de suivre parfaitement l'évolution de la situation et de rendre compte des efforts réalisés sur les bassins versants de proximité, en s'intéressant, grâce à la mise en œuvre de la DCE, à de nouvelles molécules émergentes. Ils montrent par ailleurs que la contamination est extrêmement localisée et chute significativement dès que l'on s'éloigne de la côte. Les niveaux de base mis en évidence par ces réseaux ne montrent pas que la Méditerranée occidentale est une sous-région marine plus contaminée qu'une autre, aussi bien à l'échelle du pays qu'à celle de l'Europe. Dans le second cas cité, les contaminations chroniques, même si elles n'atteignent pas de niveaux alarmants, sont relativement élevées, par exemple pour le mercure. Compte tenu des phénomènes de biomagnification mis en évidence dans cette étude, il conviendra de bien suivre l'évolution de ce phénomène.

Enfin, en lien avec ce qui précède, le suivi de contaminants bioaccumulables dans la chaîne trophique semble être dans le futur un enjeu majeur en Méditerranée occidentale. Les conditions physico-chimiques, trophiques et écologiques de cette sous-région marine et la particularité des processus favorisent ce phénomène, avec des conséquences importantes en bout de chaîne.

En ce qui concerne les moyens de suivi, la dynamique mise en œuvre autour des réseaux de surveillance de façade en Méditerranée, en lien avec la DCE, les connaissances acquises et les méthodologies développées dans le cadre du programme Medicis en particulier – mais aussi Merlumed, Mytilos, etc. – et les nombreuses collaborations mises en œuvre autour de ces différents projets, doivent permettre de façon pragmatique de mieux cerner l'ampleur du phénomène.



## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Andral B., 2010. RINBIO 2009 : Évaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée : résultats de la campagne 2009. RST.DOPLER/PAC/10-15, novembre 2010.
- [2] Commission OSPAR, 2010. Bilan de santé 2010. Commission OSPAR, Londres. 176 pp. (version française du Quality Status Report 2010).
- [3] Les guides méthodologiques du RLM. Évaluation de la contamination chimique et radiologique du sédiment. <http://sierm.eaurmc.fr/rlm/outils-methodologiques/index.php>
- [4] Gonzalez J.L., 2011. Campagne DCE 2009. Utilisation des échantillonneurs passifs (DGT, POCIS, SBSE) pour l'évaluation au titre de la DCE de l'état chimique des eaux côtières méditerranéennes. RST.ODE/LER-PAC/11-04, mars 2011.
- [5] Andral B., Galgani F., Tomasino C., Blottiere C., Scarpato A., Benedicto J., Deudero S., Cento A., Calvo M., Benbrahim S., Boulmahdid M. et Sammari C., 2010. Chemical contamination baseline in the Western basin of Mediterranean Sea based on transplanted mussels: the MYTILOS project. Arch Environ Contam Toxicol. DOI 10.1007/s00244-010-9599.
- [6] Andral B., Sargian P., 2010. Directive Cadre Eau - District « Rhône et Côtiers méditerranéens » Contrôles de surveillance/opérationnel (campagne DCE 2009). RST.DOPLER/PAC/10-19, décembre 2010.
- [7] Andral B., Sargian P., 2010. Directive Cadre Eau - District « Corse » Contrôles de surveillance/opérationnel (campagne DCE 2009). RST.DOPLER/PAC/10-20, décembre 2010.
- [8] Averty B., Michel P., Chiffolleau J.F., 2005. Les composés organostanniques dans les mollusques du littoral français. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO - Edition 2005. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISSN 1620-1124.
- [9] Abarnou A., Le Guellec A. M., Loizeau V., 2002. Les polychlorobiphényles (PCB) dans l'environnement littoral. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Edition 2002. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISSN 1620-1124.
- [10] Claisse D., Beliaeff B., 2000. Tendances temporelles des teneurs en contaminants dans les mollusques du littoral français. Travaux du RNO. Edition 2000. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISSN 1620-1124.
- [11] Munschy C., Johansson I., Guiot N., Heas-Moisan K., Tronczyński J., 2005. Retrospective monitoring of the contamination of marine mussels from the French Coasts by PCDD/Fs (1981-2004). Organohalogen Compounds, 1243-1246.
- [12] Roussiez V., Ludwig W., Probst C., Monaco A., 2005. Background levels of heavy metals in surficial sediments of the Gulf of Lions (NW Mediterranean): An approach based on Cs-133 normalization and lead isotope measurements; Mar Env Bull, 138 (1), 167-177.
- [13] Heimbuerger L.E., Migon C., Dufour A., Chiffolleau J.F., Cossa D., 2010. Trace metal concentrations in the North-western Mediterranean atmospheric aerosol between 1986 and 2008: Seasonal patterns and decadal trends. Science Of The Total Environment, 408(13), 2629-2638.
- [14] Dauvin J.C., 2010. Towards an impact assesment of bauxite red mud waste on the knowledge of the structure and function of bathyal ecosystems: The exemple of the Cassidaigne canyon (North western Mediterranean sea). Mar Poll, Bull 60 (2010) 197-206.
- [15] Heimbuerger L.E., Cossa D., Marty J.C., Migon C., Averty B., Dufour A., Ras J., 2010. Methyl mercury distributions in relation to the presence of nano- and picophytoplankton in an oceanic water column (Ligurian Sea, North-western Mediterranean). Geochimica Et Cosmochimica Acta, 74(19), 5549-5559.
- [16] Bodiguel X., Loizeau V., Le Guellec A.-M., Roupsard F., Philippon X. et Mellon-Duval C., 2009. Influence of sex, maturity and reproduction on PCB and p,p'DDE concentrations and repartitions in the European hake (*Merluccius merluccius*, L.) from the Gulf of Lions (N.W. Mediterranean). Science of the Total Environment 408: 304-311.
- [17] Solé M., Poerte C., Albaiges J., 2001. Hydrocarbons, PCBs and DDT in the NW Mediterranean deep-sea fish *Mora moro*. Deep-Sea Reseach I 48: 495-513.
- [18] Storelli M., Storelli A., Barone G., Marcotrigiano G.O., 2004. Polychlorinated biphenyl and organochlorine pesticide residues in *Lophius budegassa* from the Mediterranean Sea (Italy). Mar. Poll. Bul. 48, 743-748.