



Prélèvement d'eau à La Réunion

Surveillance du Milieu Marin

Travaux du Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin **Edition 2005**





SOMMAIRES DES EDITIONS PRECEDENTES

Des copies des millésimes épuisés sont disponibles sur demande

Les éditions marquées w sont téléchargeables à l'adresse : http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/rnopublis.htm

1988 LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

(épuisé) NI VEAUX ET TENDANCES DES PARAMETRES PRI ORI TAI RES

GROS PLAN SUR LES NITRATES EN RADE DE BREST

1989-1990 LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

NI VEAUX ET TENDANCES DES PARAMETRES PRI ORI TAI RES (suite) GROS PLAN SUR LA SURVEI LLANCE DES EFFETS BIOLOGI QUES

1991 LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

TENDANCES DES POLLUANTS DANS LA MATIERE VIVANTE

GROS PLAN SUR LA SURVEILLANCE MI CROBI OLOGI QUE ET PHYTOPLANCTONI QUE

1992-1993 LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

SURVEILLANCE DES ELEMENTS NUTRITIFS ET DE LA CHLOROPHYLLE

QUALITE DU MILIEU MARIN LITTORAL : UNE SYNTHESE

1994 W LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

(épuisé) SURVEI LLANCE DES EFFETS BIOLOGIQUES PAR LA MESURE DE L'ACTIVITE ENZYMATIQUE EROD

L'ARSENIC ET LE CHROME DANS LES COQUILLAGES

1995 W LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

(épuisé) LES CONTAMI NANTS DANS LA MATI ERE VI VANTE + POSTER CENTRAL

LES METAUX LOURDS DANS LES SEDIMENTS DE LA BAIE DE SEINE (CAMPAGNE 1993)

1996 W LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

(épuisé) LE MACROBENTHOS MARIN : TEMOIN DES VARIATIONS DE L'ENVIRONNEMENT COTIER

LA SURVEILLANCE DES CONTAMINANTS DANS LA MATIERE VIVANTE: COMPARAISON FRANCE / ETATS-UNIS

1997 W LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

QUADRIGE, UNE BASE DE DONNEES POUR L'ENVIRONNEMENT LITTORAL

1998 W LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

LES CONTAMINANTS CHIMIQUES DANS LES SEDIMENTS DU LITTORAL MEDITERRANEEN

1999 W EDITORIAL: 25 ANS DE SURVEILLANCE RNO

LE RNO: PROGRAMMES ACTUELS

LE METHYLMERCURE DANS LES MOLLUSQUES DU LITTORAL FRANCAIS

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

INDEX DES SUJETS TRAITES DEPUIS 1988

2000 W LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

TENDANCES TEMPORELLES DES TENEURS EN CONTAMI NANTS DANS LES MOLLUSQUES DU LITTORAL FRANÇAI S

2001 W LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

L'ARGENT, LE COBALT, LE NI CKEL ET LE VANADI UM DANS LES MOLLUSQUES DU LI TTORAL FRANÇAI S

LES CAROTTES SEDIMENTAIRES, MEMOIRE DE LA CONTAMINATION

2002 W LE RNO : PROGRAMMES ACTUELS

LES POLYCHLOROBI PHENYLES (PCB) DANS L'ENVIRONNEMENT LI TTORAL

UTILISATION DES DONNEES DU RNO DANS LE CADRE DU NAUFRAGE DE L'ERIKA

2003 W LE RNO : PRESENTATION GENERALE

SURVEILLANCE DES ELEMENTS NUTRITIFS DANS L'EAU DE MER DE 1985 A 2003, BILAN ET PERSPECTIVES

LE RNO AUX ANTILLES (HYDROLOGIE)

2004 W LE RNO : PRESENTATION GENERALE

UN BI OI NDI CATEUR SPECIFI QUE DE LA CONTAMI NATI ON PAR LE TBT : L'IMPOSEX CHEZ NUCELLA LAPILLUS LES ESTUAI RES FORTEMENT CONTAMI NES : DES NOURRI CERI ES DE POI SSONS AUX PERFORMANCES ECOLOGI QUES

MEDI OCRES

Surveillance du milieu marin

Travaux du RNO

Edition 2005

Sommaire

Page 3 Le RNO : Présentation générale

Le RNO à La Réunion. Bilan de deux ans d'étude préliminaire

Les métaux dans les sédiments du Golfe de Page 17 Gascogne

Les composés organostanniques dans les Page 35 mollusques du littoral français

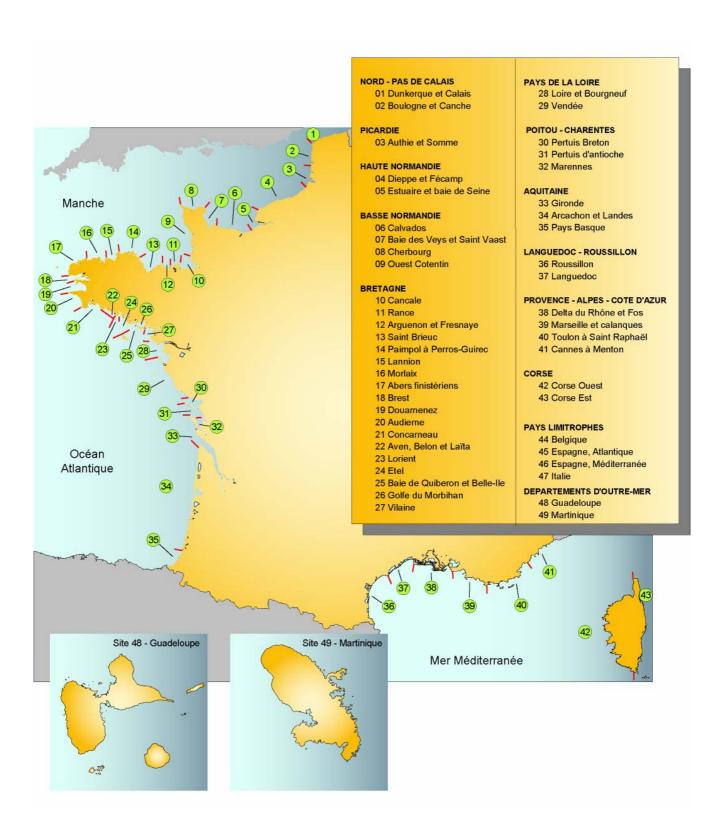
Utilisation du flet pour le suivi du cadmium et du mercure en estuaire de Seine





Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin

Disposition des sites de surveillance



Le RNO: Présentation générale

Didier CLAISSE

Cadre général

Le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO) a pour objectif d'évaluer les niveaux et les tendances de la contamination chimique du littoral et des paramètres généraux de la qualité du milieu. Il intègre également des mesures d'effets biologiques des contaminants. Créé en 1974 par le Ministère chargé de l'Environnement, il est actuellement coordonné par l'Ifremer pour le compte du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD). Les trois grands volets structurant le réseau ont été mis en place successivement :

1974 : Paramètres généraux de qualité - Mesures dans l'eau.

1979 : Contaminants - Mesures dans les organismes marins et le sédiment.

1991 : Effets biologiques - Etudes et suivis expérimentaux (2003 suivi Imposex pérenne).

Programmes en cours et travaux menés en 2004

Surveillance des paramètres généraux de qualité

Cette surveillance est effectuée dans l'eau. 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, un ou plusieurs paramètres supplémentaires sont aussi mesurés (oxygène dissous, silicate, matières en suspension, turbidité, etc.).

En 2003, la stratégie a été modifiée suite à la mise en œuvre de la procédure commune OSPAR (cf. page 9) de détermination de l'état d'eutrophisation des zones marines côtières. Les campagnes hivernales ont été maintenues mais les campagnes estivales ont été déplacées vers le printemps et l'automne. La surveillance est pratiquée sur onze sites. Sur le littoral de la Manche et de l'Atlantique, le suivi comporte trois à cinq campagnes par an selon les sites, 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 Martinique et Guadeloupe le suivi est du même type, mais avec une fréquence mensuelle. En Méditerranée, trois à douze campagnes par an portent sur un nombre limité de points fixes. Sur tous les sites sauf Brest, les Cellules Qualité des Eaux Littorales (CQEL) du MEDD organisent les campagnes, dont les échantillons sont analysés par des laboratoires locaux. Le tableau 1, page suivante, récapitule les travaux de surveillance dans l'eau menés en 2004.

Nombre de campagnes Nombre d'échantillons pour l'année Régions **Sites** pour l'année paramètres automne programme libellé hiver Prinsupplémentaires hydrologie temps Nord-Pas de Calais 1 Dunkerque 2 1 60 60 5 3 1 Haute Normandie Seine (aval) 150 150 Seine (amont) 6 par an dont 1 au prin-12 12 temps et 1 en automne Basse Normandie baie des Veys 2 1 20 20 Bretagne 18 **Brest** 2 1 1 120 120 2 23 Lorient 1 1 60 Pays de la Loire Loire (estuaire) 3 1 1 125 75 28 2 1 1 Aquitaine 33 Gironde 120 40 Provence-Alpes-38 Fos (golfe) 10 par an 90 48 Côte d'Azur 38 Fos (Rhône) 12 par an 12 12 38 Etang de Berre 10 par an 70 70 Corse 42 2 1 en été 42 Ajaccio 12 par an Guadeloupe 48 Guadeloupe 120 Martinique 49 Martinique 12 par an 168 TOTAL 94 1169 607

Tableau 1 :Surveillance 2004 (hydrologie).

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 les organismes marins. Les mollusques bivalves, moules et huîtres, sont utilisés comme indicateurs quantitatifs de contamination. Ce volet du RNO constitue, depuis 1979, le principal outil de connaissance systématique des niveaux de contamination du littoral français. Environ 90 points de prélèvements (dont 9 dans les DOM) sont échantillonnés par les agents de l'Ifremer deux fois par an en métropole et quatre fois par an aux Antilles. Les contaminants mesurés figurent dans le tableau ci-dessous :

Contaminants mesurés dans la matière vivante

Métaux:

Argent (Ag), cadmium (Cd), chrome (Cr), cuivre (Cu), mercure (Hg), nickel (Ni), plomb (Pb), vanadium (V), zinc (Zn)

Organochlorés:

DDT, DDD, DDE, lindane (γ -HCH), α -HCH, polychlorobiphényles (Congénères 28, 52, 101, 105, 118, 138, 153, 156, 180).

Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Naphtalène, mono, di, tri et tétra méthyles naphtalènes, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, mono et di méthyles fluorènes, phénantrène, anthracène, mono, di et tri méthyles phénanthrènes/anthracènes, fluoranthène, pyrène, mono et di méthyles pyrènes/fluoranthènes, benzo[a]anthracène, triphénylène, chrysène, mono et di méthyles chrysène, benzofluoranthènes, mono méthyle benzofluoranthènes, benzo[e]pyrène, benzo[a]pyrène, dibenzo[a,h]anthracène, benzo[g,h,i]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène. Hétérocycles soufrés: dibenzothiophène, mono, di et tri méthyles dibenzothiophène, benzonaphtothiophènes, monométhyle benzonaphtothiophènes.

Depuis 2001 toutes les analyses sont effectuées par le département DCN/BE (ex DEL/PC) de l'Ifremer, au centre de Nantes. Une partie aliquote des échantillons est systématiquement conservée pour d'éventuels contrôles a posteriori ou pour la recherche ultérieure d'autres contaminants. Ceci a permis de constituer une banque d'échantillons couvrant l'ensemble du littoral depuis 1981.

En complément à ce programme principal, et pour répondre aux recommandations internationales, la surveillance des contaminants s'effectue aussi une fois par an dans des flets de la Baie de Seine pour le suivi du mercure et du cadmium. Les résultats de ce suivi particulier sont présentés dans la partie 5 de ce bulletin. Le tableau 2, ci-dessous, récapitule le volume des travaux de surveillance des contaminants dans la matière vivante menés en 2004.

Tableau 2 :
Surveillance 2004 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.

En métropole, les métaux sont mesurés sur les deux échantillons annuels (février et novembre). Les contaminants organiques sont mesurés uniquement sur l'échantillon de novembre.

Aux Antilles, tous les contaminants sont mesurés sur les quatre échantillons annuels (février, mai, août et novembre).

Régions	Nombre de points de prélèvements	No: d'écha pour	Espèce	
	prefevenients	métaux	organiques	
Nord - Pas de Calais	2	4	2	Moule
Picardie	2	4	2	Moule
Haute Normandie	5 1	10 25	5	Moule Flet
Basse Normandie	7	14	7	Moule
Bretagne	12 11	24 22	12 11	Moule Huître
Pays de la Loire	1 3	2 6	1 3	Moule Huître
Poitou - Charentes	1 7	2 14	1 7	Moule Huître
Aquitaine	1 9	2 18	1 9	Moule Huître
Languedoc - Roussillon	7	14	7	Moule
Provence - Alpes - Côte d'Azur	8	16	8	Moule
Corse	4	8	4	Moule
Guadeloupe	5	20	20	Huître
Martinique	4	16	16	Huître
TOTAL	90	221	116	

Pour une évaluation à plus long terme, les contaminants sont aussi mesurés dans les sédiments dont le premier centimètre superficiel peut intégrer plusieurs années d'apports. En conséquence une campagne annuelle portant sur des façades différentes chaque année permet de couvrir en dix ans l'ensemble du littoral français. Le suivi dans le sédiment permet également de s'affranchir de la présence de coquillages et d'étendre la surveillance, en particulier vers le large. 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. Sur quelques points sélectionnés, des carottes profondes sont prélevées et découpées en de nombreux horizons. L'analyse de chacun de ces horizons et leur datation permet de retracer l'historique de la contamination sur plusieurs dizaines d'années. En 2004, la campagne a porté sur le littoral méditerranéen oriental, déjà visité en 1994 (de la frontière italienne à Toulon, et la Corse). Le chapitre 3 de ce bulletin présente les résultats concernant les métaux dans les sédiments du Golfe de Gascogne (campagne 1999).

Surveillance des effets biologiques

Cette surveillance peut se faire à différents niveaux d'organisation biologique (communauté, population, individu, cellule, etc.). Des recommandations de techniques appliquées à la surveillance d'effets biologiques sont formulées au niveau international et prises en compte par le RNO. Dans les années 1990, l'activité RNO dans ce domaine a consisté principalement à soutenir des études de faisabilité. Selon les résultats obtenus, ces techniques sont pérennisées ou réservées à des études ponctuelles ou locales.

La Convention OSPAR (cf. page 9) a rendu obligatoire à partir de 2003 le suivi du TBT et de ses effets biologiques. Pour répondre à cette obligation, le RNO a entrepris des études préliminaires, menées en 2001 et 2002, pour un démarrage effectif de la surveillance en 2003. Les effets du TBT sont évalués par la mesure de l'imposex (masculinisation des femelles d'un gastéropode, *Nucella lapillus*). Les premiers résultats de ce nouveau type de surveillance ont été présentés dans l'édition 2004 de ce bulletin.

Le RNO soutient également le suivi des populations benthiques dans la baie de Morlaix réalisé par la Station Biologique de Roscoff. Cette surveillance a débuté un an avant le naufrage de l'Amoco Cadiz. Une première synthèse des résultats a été présentée dans l'édition 1996 de ce bulletin.

Extension du RNO outre-mer

L'extension du RNO au littoral de certains départements d'outre-mer est en cours. En Martinique et Guadeloupe des études préliminaires ont été engagées dès 1999 pour inventorier les problèmes environnementaux, évaluer les potentialités analytiques et logistiques locales et proposer une première stratégie de surveillance. Deux laboratoires ont été assistés par Ifremer pour acquérir les techniques analytiques en milieu marin, puis intercalibrés. Les premières opérations de routine (hydrologie et matière vivante) ont débuté fin 2001. Le programme du suivi hydrologique dans ces deux départements et une étude critique des premiers résultats ont été présentés dans l'édition 2003 de ce bulletin. La surveillance des contaminants dans les organismes utilise une espèce très commune dans les deux îles, *Isognomon alatus*. Ce bivalve proche de l'huître présente l'avantage d'être plus répandu, plus grand et plus résistant que l'huître de palétuvier *Crassostrea rhizophorae*. La surveillance en routine se heurte cependant, pour les deux espèces, à un problème d'instabilité des gisements naturels.

Dans l'île de La Réunion, l'Ifremer assiste la DIREN depuis 2001 dans la conduite d'une étude pilote de trois ans démarrée fin 2002. Les premiers résultats font l'objet d'une présentation dans le chapitre 2 de ce bulletin. Au terme de cette étude, fin 2005, ce suivi a vocation à être intégré au RNO.

En Guyane, des études préliminaires avaient été initiées indépendamment par la DIREN. Elles n'ont pour le moment pas eu de suite et semblent suspendues.

Assurance de qualité

Le suivi et l'animation des développements méthodologiques, l'assistance aux laboratoires, la participation aux exercices d'intercalibration, sont des activités permanentes du RNO. Si nécessaire, des exercices d'intercomparaisons spécifiques peuvent être organisés. L'Ifremer et certains laboratoires partenaires sont impliqués dans les programmes européens QUASIMEME (Quality Assurance for Information from Marine Environmental Monitoring in Europe) ou BEQUALM (Biological Effects QUALity assurance in marine Monitoring). L'inclusion de matériel de référence certifié (CRM) dans les séries analytiques est systématique lors des analyses dans la matière vivante et le sédiment. Plusieurs laboratoires partenaires bénéficient d'un agrément du Ministère chargé de l'Environnement pour un ou

plusieurs types d'analyses. Les modalités de ces agréments sont en cours de révision par le MEDD. Dans ce cadre, l'Ifremer a entrepris l'édition d'une série de fascicules décrivant les méthodes analytiques pratiquées par le RNO.

Les exercices auxquels ont participé les partenaires du RNO en 2004, ainsi que les CRM utilisés, sont listés dans les tableaux 3 et 4, pour les laboratoires ayant répondu à notre enquête au bouclage de cette édition.

Tableau 3 :

Exercices d'intercomparaison auxquels ont participé les laboratoires partenaires du RNO en 2004. Seuls apparaissent les exercices concernant des matrices et paramètres pour lesquels le laboratoire réalise des analyses pour le RNO.

Laboratoire	Organisateur de l'exercice	Code de l'exercice	Matrice	Paramètres RNO concernés
Flandres- analyses Dunkerque	AGLAE	04 M 6.1 04 M 6.2	Eau Eau	$S^{0}/_{00}$, NO_{3} , NO_{2} , NH_{4} , PO_{4} , Si , turb, COT $S^{0}/_{00}$, NO_{3} , NO_{2} , NH_{4} , PO_{4} , Si , turb, COT
Laboratoire de Rouen	AGLAE	04 M 9.1 et 9.2 04 M 10.2 et 10.4 04 M 10.1 et 10.3	Sédiment Sédiment Sédiment	Carbone organique total 9 HAPs 7 PCBs
	QUASIMEME	QNU SW 123 à 139	Eau de mer	NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
LDA 50 Saint-Lô	AGLAE	04 M 6.1 04 M 6.2	Eau Eau	Sal., NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si, MES, COT Sal., NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si, MES, COT
L.A.B.O. Brest	QUASIMEME	QNU SW 123 124 125 130 131 132 QNU EW 126 127 128 129 133 134 135 136	Eau de mer Eau estuarienne	NO ₃ , NH ₄ , PO ₄ , Si, salinité
I.D.A.C. Nantes	AGLAE	04 M 6.1 04 M 6.2 04 M 1C.1 04 M 1C.2	Eau de mer filtrée Eau de mer filtrée Eau de rivière Eau de rivière	S ⁰ / ₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ S ⁰ / ₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ Chlorophylle, phéophytine Chlorophylle, phéophytine
IFREMER DCN / BE Nantes	QUASIMEME	QTM 063 BT QTM 064 BT QTM 068 MS QTM 069 MS QBC 006/7 BT QBC 005/6 SS	Moule Poisson Sédiment Sédiment Muscle de poisson Solution standard	Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, Ag, Ni Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn, Ag, Ni Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Li Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, Li PBDEs PBDEs
IEEB Bordeaux	AGLAE	04 M 6.1 04 M 6.2	Eau Eau	S ⁰ / ₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si, MES S ⁰ / ₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si, MES
Centre d'Océanologie Marseille	QUASIMEME	QNU 123, 124, 125 SW	Eau de mer	NO _{3,} NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , Si
Fac Pharmacie Marseille	AGLAE	04 M 8.1 04 M 8.3	Eau saline	CB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180
LDA Ajaccio	AGLAE	04 M 6.1 04 M 6.2	Eau Eau	S ⁰ / ₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , MES, COT S ⁰ / ₀₀ , NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ , PO ₄ , MES, COT
Institut Pasteur de Guadeloupe	AGLAE	04 M 6.1 04 M 6.2	Eau saline Eau saline	S $^0/_{00}$, turbidité, MES, NO $_3$, NO $_2$, NH $_4$, PO $_4$ S $^0/_{00}$, turbidité, MES, NO $_3$, NO $_2$, NH $_4$, PO $_4$

AGLAE : Association Générale des Laboratoires d'Analyses de l'Environnement.

QUASIMEME: Quality Assurance for Information from Marine Environmental Monitoring in Europe.

Tableau 4 :
Matériaux de référence (CRM) utilisés par les laboratoires partenaires du RNO en 2004. Seuls apparaissent les CRM concernant des matrices et paramètres pour lesquels le laboratoire réalise des analyses pour le RNO.

Laboratoire	Code du CRM utilisé	Prove- nance	Matrice	Paramètres RNO concernés
Flandres-Analyses Dunkerque	s VWR	MERCK	Eau	NO _{3,} NO ₂ , PO ₄
LDA 50 Saint-Lô	S 053 A 0091 MIX SP 220 MIX SP 142	Analytika	Eau	SI PO ₄ NO ₂ NH ₄
L.A.B.O. Brest	IAPSO IAPSO 4400-131522	SPIN SPIN SPIN	Eau de mer Eau estuarienne Eau douce	Salinité Salinité NO ₃ , NH ₄ , PO ₄
I.D.A.C. Nantes	QCWW1B QCDWB	VKI VKI	Eau Eau	NO ₃ , NH ₄ , PO ₄ Fluorures
Centre d'Océanologie Marseille	8065 7064 8050 9002 4002	OSI	Solutions concentrées	NO ₃ SI PO ₄ NO ₂ NH ₄
Ifremer DCN / BE Nantes	CRM 278R SRM 1566 b BCSS-1 MESS-3 IAEA 142 WMF 01	BCR NIST NRC NRC IAEA Wellington	Moule Huître Sédiment Sédiment Moule Poisson	Cd, Cu, Pb, Zn, Cr Cd, Cu, Pb, Zn, Cr Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Al, Fe, Mn, V, Li, Ag, Ca Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, Al, Fe, Mn, V, Li, Ag, Hg Hg PCBs

BCR: Bureau Communautaire de Référence (Bruxelles, Belgique).

IAEA: International Atomic Energy Agency.

NIST: National Institute of Standards and Technology (USA).

NRC: National Research Council (Canada).

NWRI: National Water Research Institute (Canada).

OSI: Ocean Scientific International SPIN: Société SPIN (Limours, France).

Gestion et valorisation des données, publications

Depuis juillet 1996, les résultats des différents réseaux de surveillance dont Ifremer a la charge sont archivées dans la base QUADRIGE, regroupant notamment les données du RNO et des réseaux microbiologique (REMI) et phytoplanctonique (REPHY). L'homogénéisation des concepts et des structures permet d'envisager une utilisation plus large de cette base et d'y accueillir tous résultats provenant de prélèvements en milieu marin effectués dans le cadre de programmes structurés. En particulier les données du Réseau de Surveillance des Ports Maritimes (REPOM) y sont archivées. En 2004, l'Ifremer a initié la refonte de QUADRIGE pour l'adapter, entre autres, à la DCE et à l'accueil de données d'un type différent (suivis benthiques par exemple). Dans le cadre de ce projet QUADRIGE², les référentiels seront également harmonisés avec ceux du SANDRE (Secrétariat d'Administration Nationale des Données Relatives à l'Eau).

L'Ifremer a développé un site WEB incluant une large section consacrée à la surveillance : http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/. On peut y trouver une présentation des réseaux gérés par l'Ifremer et consulter ou télécharger les données de contaminants dans les mollusques pour chaque point de prélèvement.

Dans le cadre de QUADRIGE², les données dans l'eau et le sédiment seront également disponibles. Par ailleurs, les bulletins RNO postérieurs à 1993 sont consultables sur ce site et téléchargeables au format pdf.

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/.

Enfin, depuis 1988, les éditions successives de ce bulletin annuel présentent les résultats d'un ou plusieurs volets du RNO (voir sommaires en page de garde). Le tirage de ce document est de 1000 exemplaires dont 800 sont diffusés systématiquement à 540 correspondants français et étrangers. Par ailleurs, les statistiques de fréquentation du site web de l'Ifremer relèvent au cours de l'année 2004 plus de 6000 téléchargements du bulletin, tous millésimes confondus.

Depuis la dernière édition plusieurs rapports ou publications en relation avec les techniques ou les résultats de la surveillance RNO sont parues :

BODIN N. *et al.*, 2004. Seasonal variations of a battery of biomarkers and physiological indices for the mussel *Mytilus galloprovincialis* transplanted into the northwest Mediterranean Sea. *Comparative Bochemistry and Physiology. Part C* 138, 411-427.

HUET M. et al., 2004. Intensité de la pollution par le tributylétain le long des côtes françaises de la Manche et de l'Atlantique. Rapport final de contrat universitaire $n^{\circ}2004\ 5440\ 474$. 34 p + annexes.

LEFEBVRE A., LIBERT A., 2004. Suivi Régional des Nutriments sur le littoral du Nord Pas de Calais Picardie. Bilan de l'année 2003. *Rapport Ifremer DEL/BL/RST/04/04*. 71 p + annexes.

MUNSCHY C. et al., 2004. Développement de méthodes analytiques automatisées pour l'analyse des PCB plans et des PBDE dans les échantillons marins. Rapport Ifremer pour le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. 21 p + annexes.

FISSON C., 2004. Niveau d'exposition chimique du littoral français : Approche cartographique et référentielle. *Rapport de DESS, Université du Havre, Ifremer, Ineris.* 39 p. + annexes.

GIRARD A., 2004. Utilisation du flet (*Platichtys flesus flesus*) comme bioindicateur pour l'étude de la contamination de l'estuaire de la Seine par le mercure et le cadmium. *Rapport de stage* 37 p. + annexes.

MARCHAND M. et al., 2004. Les contaminants chimiques dans la Directive Cadre sur l'Eau. Rapport interne Ifremer R.INT.DIR/DEL-PC/2004.11.

Ifremer, laboratoires côtiers, 2005. Résultats de la Surveillance de la Qualité du Milieu Marin Littoral, édition 2005. *9 rapports régionaux, env. 60 p.*

Aspects internationaux - Directive Cadre sur l'Eau

Au plan international, le RNO s'inscrit dans le cadre de la Convention OSPAR pour la protection du milieu marin de l'Atlantique Nord Est et qui s'intéresse prioritairement à la réduction des pollutions d'origine tellurique. Les travaux de surveillance du RNO permettent de satisfaire une partie des obligations françaises concernant cette convention. La mise en œuvre de chaque stratégie est suivie par un comité spécialisé et ses groupes de travail.

Le comité sur l'évaluation et la surveillance (ASMO) s'appuie sur plusieurs groupes de travail. Parmi ceux-ci, le groupe SIME (*Concentrations, trends and effects of substances in the marine environment*) est celui qui traite les données de surveillance,

*Conseil International pour l'Exploration de la Mer.

donc 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 est mise à disposition des experts lors des évaluations périodiques de l'environnement de la zone de la Convention réalisées par le groupe MON (*Monitoring*).

Le Comité "eutrophisation" (EUC) s'est chargé de la mise en œuvre de la procédure commune OSPAR de détermination de l'état d'eutrophisation des zones marines côtières. Le RNO a commencé à faire évoluer la stratégie de son volet hydrologique, en relation avec le réseau REPHY. Mais cette réflexion doit nécessairement se combiner avec celle qui se met en place pour la mise en œuvre de la directive cadre sur l'eau (DCE).

Enfin, le Comité sur les substances dangereuses (HSC) s'occupe de prioriser les substances à surveiller et en particulier de la pertinence vis-à-vis des milieux marins des 33 substances annexées à la DCE.

La Convention de Barcelone, qui est le pendant méditerranéen d'OSPAR, a commencé la mise en œuvre de la phase III du programme de surveillance MED POL dans le cadre du Plan Action Méditerranée (PAM) du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE). Le RNO est également amené à fournir des données dans ce cadre.

De la même façon que le RNO a évolué tout au long de ses 30 années d'existence pour mieux répondre aux stratégies des conventions internationales, il doit maintenant s'adapter à la mise en œuvre de la Directive Cadre européenne sur l'Eau en ce qui concerne la surveillance chimique. L'expérience du RNO a été une des bases, pour la chimie, de la proposition de "recommandations pour un programme de surveillance adapté aux objectifs de la DCE", rédigée par l'Ifremer à la demande du MEDD.

Dans chaque bassin, la coordination du RNO et les experts de l'Ifremer ont participé aux travaux de préparation du futur programme de surveillance (7 réunions - ateliers entre décembre 2004 et mars 2005). Dans la majorité des cas une adaptation simple du plan d'échantillonnage suffit à couvrir les masses d'eau sujettes à surveillance. L'élargissement à des techniques différentes (caging, capteurs passifs...) doit permettre de répondre à certaines situations particulières.

L'année 2006 sera une année de transition. Le bulletin 2006 sera largement consacré à cette évolution.

L'harmonisation d'ensemble des instruments de protection internationale du milieu marin doit être recherchée, par exemple entre OSPAR et la DCE à propos de la procédure commune "eutrophisation". C'est l'objectif que poursuit la commission européenne.

En 30 ans, toutes les évolutions du RNO destinées à l'adapter aux demandes internationales ont été menées en préservant son objectif premier de connaissance patrimoniale, ce qui en a fait un outil envié au niveau international. Répondre aux nouvelles exigences réglementaires tout en préservant ce patrimoine des séries à long terme constitue un enjeu essentiel.



Le RNO à La Réunion, Bilan de deux ans d'étude préliminaire

Jean-François CHIFFOLEAU, Jean-Pascal QUOD $^{(1)}$, Pascale CUET $^{(2)}$, Anne LIEUTAUD $^{(3)}$

(1) ARVAM (Agence pour la Recherche et la Valorisation Marines), 14 Rue du Stade de l'Est, 97490 Sainte Clotilde. (2) ECOMAR (Laboratoire d'Ecologie Marine), Université de La Réunion, 15 avenue René-Cassin, 97715 Saint Denis de la Réunion cedex. (3) DIREN, 23 rue de Paris, 97400 Saint Denis de la Réunion.

Introduction

L'extension de la surveillance RNO aux Départements d'Outre Mer est une démarche engagée depuis 1999. Le réseau est déjà opérationnel en Guadeloupe et Martinique (hydrologie et matière vivante). Cette politique s'est vue confortée au niveau européen par la Directive Cadre sur l'Eau (DCE), faisant obligation aux pays membres de l'Union d'étendre leur surveillance à l'outre-mer.

Pour le département de La Réunion, cette démarche est engagée depuis 2002. La première phase consiste en une étude pilote de trois ans destinée à définir et établir la faisabilité d'un réseau "hydrologie". Cette étude a été mise en place sous maîtrise d'ouvrage de la DIREN assistée de l'Ifremer, et avec l'Agence pour la Recherche et la Valorisation Marine (ARVAM) comme maître d'œuvre. La première campagne de prélèvements s'est déroulée en septembre 2002. Les résultats sont archivés dans la base Quadrige et font l'objet de cette présentation. Parallèlement, la définition et la mise au point du RNO "matière vivante" est en cours. Cette expertise est confiée à l'ARVAM en partenariat avec l'Ifremer. Ces deux suivis ont vocation à être pérennisés et intégrés au RNO national.

Contexte régional

La Réunion est une île de 2500 km² située dans l'océan Indien, à 800 km à l'est de Madagascar. Elle compte 700 000 habitants et fait partie de l'archipel des Mascareignes. L'île est constituée de deux massifs volcaniques, le Piton des Neiges au centre et le Piton de la Fournaise au Sud-est (figure 1). Le massif de la Fournaise, volcan de type Hawaïen, est encore en activité et connaît des phases éruptives tous les deux ans en moyenne.

Le climat de la Réunion est de type tropical (hémisphère sud) avec influence océanique, mais le caractère montagneux engendre de forts contrastes de température et de pluviométrie. On distingue deux saisons : de mai à octobre l'hiver austral, de 18 °C à 25 °C sur les côtes ; de novembre à avril l'été austral, chaud, pluvieux et cyclonique, de 25 °C à 32 °C sur les côtes. L'île se divise en trois grandes zones climatiques : la côte ouest "sous le vent" sèche et chaude, la côte est "au vent" humide et venteuse, enfin, les hauts de l'île avec des températures plus fraîches et un ensoleillement qui se limite généralement à la matinée. L'importance des pluies cycloniques et le relief élevé de l'île permettent à La Réunion d'enregistrer un certain nombre de records mondiaux de précipitations : il tombe en moyenne plus de 12 mètres d'eau par an sur le massif de la Fournaise. Paradoxalement, toute la partie ouest de l'île doit faire face à des sécheresses régulières.

Le débit des rivières, fortement influencé par la pluviosité, est très faible durant une grande partie de l'année du fait de bassins versants de petite taille et surtout de la disparition de l'eau par infiltration (sol basaltique très poreux) et prélèvements entre les sommets et l'embouchure. Les terres sont en majeure partie occupées par la culture de la canne à sucre. Au-delà des 600 mètres d'altitude, on cultive essentiellement du géranium, du vétiver ainsi que d'autres cultures vivrières et maraîchères, et on pratique l'élevage. Les hauts de la Réunion, ainsi que les zones récifales de l'ouest de l'île, font l'objet d'un projet de réserve naturelle.

Le littoral est constitué d'un plateau continental très peu étendu, sauf dans la partie ouest (Baie de Saint Paul), et d'un récif corallien très jeune dans le sud-ouest (de Saint-Gilles à Saint Pierre) délimitant des lagons étroits et peu profonds. Au-delà, les profondeurs de 2000 m sont rapidement atteintes tout autour de l'Île à peu de distance de la côte.

L'étude pilote

La surveillance des eaux marines concerne les sites les plus sensibles aux apports d'origine terrestre, soit par l'importance des apports d'eau continentale (principaux estuaires, résurgences marines, zones d'apports industriels), soit par leur configuration géographique (baies et rades fermées). Elle doit permettre de quantifier les apports en nutriments et leurs effets et d'en évaluer la tendance au cours du temps. En particulier, il a été signalé une sensibilité à l'eutrophisation de plusieurs secteurs du littoral réunionnais ainsi qu'une sensibilité des lagons à la charge particulaire et organique de l'eau. Le suivi des paramètres généraux de qualité de l'eau concerne donc aussi ces secteurs fragiles, classés en zones sensibles au titre de la loi sur l'Eau.

Dix-sept zones homogènes à surveiller ont été identifiées, ce qui a conduit au choix de onze points de prélèvement dont 8 océaniques et 3 en lagon (figure 1).

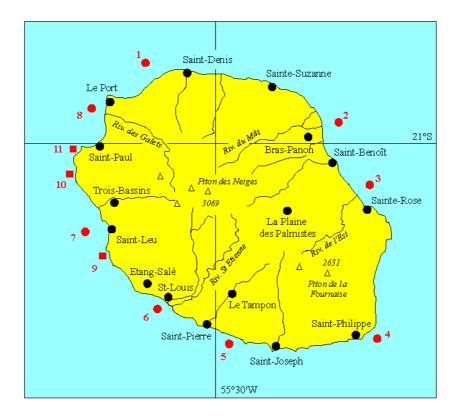
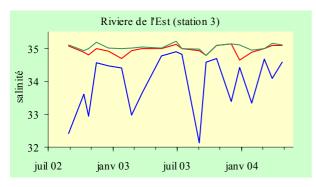


Figure 1 : Localisation des points de prélèvements durant l'étude de faisabilité du RNO hydrologie à La Réunion.

- : point du large
- : lagon

Le positionnement des points de prélèvement océaniques par rapport à la côte a été choisi en fonction de la bathymétrie (75 m de fond) plutôt que de la distance à la côte. Trois profondeurs sont échantillonnées (surface, 35 m, 70 m). En l'absence de

données sur la variabilité des apports une fréquence d'échantillonnage mensuelle a été adoptée au cours de la première phase de l'étude.



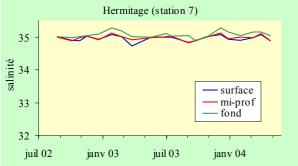
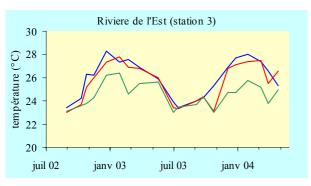


Figure 2 : Evolution temporelle de la salinité sur 2 stations RNO de la côte réunionnaise.



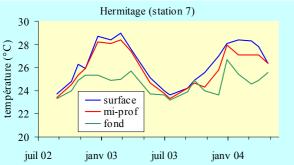


Figure 3 : Evolution temporelle de la température sur 2 stations RNO de la côte réunionnaise.

L'ARVAM (Agence pour la Recherche et la Valorisation Marine) a été retenue par le maître d'ouvrage (DIREN) pour conduire cette étude pilote en partenariat avec le laboratoire d'Ecologie Marine (ECOMAR) de l'université de La Réunion. Les prélèvements sont effectués à partir d'un bateau de pêche affrété à cet effet. Les analyses de terrain sont effectuées par l'ARVAM et les analyses de laboratoire par ECOMAR.

Les 11 paramètres retenus dans cette phase pilote sont les suivants : température, salinité, oxygène dissous, matières en suspension (MES), nutriments (nitrate + nitrite, ammonium, phosphate, silicate), chlorophylle a + phéopigments et le carbone organique particulaire (COP).

Premiers résultats

Nous disposons actuellement d'une série de vingt campagnes mensuelles consécutives dont les données ont été validées. Elles correspondent à la période allant de septembre 2002 à mai 2004. Sont présentés ici les résultats les plus marquants.

Salinité

La salinité est utilisée comme marqueur de la dilution en mer des apports d'eau douce. Elle est quasiment toujours proche de 35 dans les régions qui ne sont pas influencées directement par les apports d'eau douce, comme les stations 1, 5 et 7 (figure 2). Elle est généralement légèrement plus élevée dans les niveaux de fond que dans les niveaux supérieurs. Elle peut être temporairement beaucoup plus faible en surface (32-33) dans les zones de panache (stations 2, 3, 6, 8) ou de résurgences (station 4).

La salinité est un paramètre clé dans l'interprétation de tous les autres résultats, comme nous le verrons plus loin en particulier dans la distribution des nutriments.

Température

Elle varie entre 23 °C l'hiver et 29 °C l'été, suivant un cycle saisonnier bien marqué (figure 3). Les températures des niveaux de surface et intermédiaire sont toujours comparables, même dans les zones d'apports terrigènes. A l'inverse, les températures de fond, comparables aux températures de surface en hiver, subissent assez peu de réchauffement au cours de l'été.

Matières en suspension

Ce paramètre a été mesuré jusqu'en avril 2003. Les valeurs sont généralement très faibles (de l'ordre de 0,6 mg/l), même en surface dans les régions influencées par les apports des rivières. La mesure de très faibles valeurs de MES étant entachée d'une incertitude relative importante, ce paramètre a été remplacé récemment par la

mesure de la turbidité plus aisément mesurable. Toutefois le recul n'est pas suffisant actuellement pour observer une quelconque tendance.

Oxygène dissous

Ce paramètre avait surtout été programmé pour suivre une éventuelle dégradation des eaux des lagons. Nous observons systématiquement une eau saturée en oxygène dans les eaux océaniques. Dans les lagons, quelques anomalies sont observées. Cependant, les nombreuses études effectuées précédemment dans les lagons montrent une grande variabilité de ce paramètre au cours de la journée. On peut donc relier les présentes anomalies à des horaires de mesure différents au cours de l'année.

Nutriments

Silicate: les concentrations de mi-profondeur et de fond sont remarquablement homogènes, avec une moyenne toutes stations confondues de $2,7\pm0,6~\mu mol/l$. Dans les stations 1, 5 et 7, les concentrations en surface sont du même ordre, ce qui montre une grande homogénéité du silicate dans les zones sans influence terrigène. Enfin, on retrouve le même ordre de concentrations dans les lagons avec une moyenne de $2,4\pm0,6~\mu mol/l$. Dans les stations sous influence terrigène, les concentrations en silicate sont très bien corrélées à la salinité (figure 4). Ces valeurs plus élevées qu'en métropole suggèrent un enrichissement naturel vraisemblablement dû au substrat volcanique.

Phosphate: on observe le même type de distribution que pour le silicate avec une influence très marquée des apports d'eau douce et des niveaux très comparables entre les stations et les niveaux de mi-profondeur et de fond, de l'ordre de $0.11 \pm 0.04 \, \mu mol/l$. Les lagons présentent des valeurs très légèrement supérieures avec une moyenne de $0.15 \pm 0.06 \, \mu mol/l$.

Nitrate + *nitrite* : ce paramètre est plus variable que les précédents, avec en particulier la présence fréquente de concentrations élevées dans les niveaux intermédiaires et surtout dans les niveaux de fond. On observe ainsi des moyennes de $0.1 \pm 0.1 \, \mu \text{mol/l}$ à la mi-profondeur pour toutes les stations et de $0.3 \pm 0.3 \, \mu \text{mol/l}$ au fond.

A la station 3 prise comme exemple, les augmentations de concentrations à ces deux profondeurs sont en phase, ce qui semble suggérer une influence variable des eaux plus profondes (figure 5). Il pourrait s'agir d'une variation de profondeur de la nitracline, due plutôt à des ondes internes qu'à des upwellings locaux.

L'extrapolation à salinité nulle des droites de dilution (figure 5) donne une concentration faible par rapport à des zones agricoles métropolitaines.

Les lagons présentent des valeurs nettement supérieures à celles des eaux océaniques avec une moyenne de $0.5 \pm 0.3 \ \mu mol/l$.

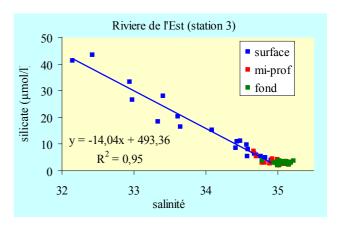
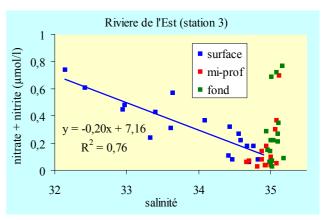


Figure 4 : Distribution du silicate en fonction de la salinité à la station "Rivière de l'Est".



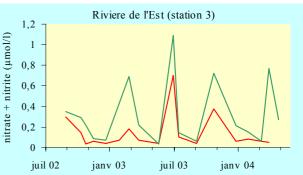
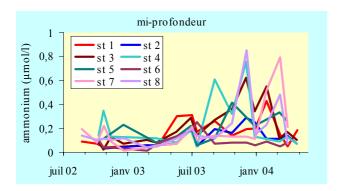


Figure 5: Distribution du nitrate + nitrite en fonction de la salinité et / ou du temps à la station "Rivière de l'Est".



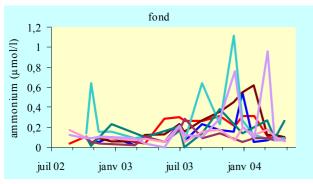


Figure 6 : Distribution des concentrations en ammonium (µmol/l) sur les niveaux intermédiaires et de fond.

Ammonium : on n'observe pas, contrairement aux paramètres ci-dessus, d'influence de la salinité sur les concentrations en ammonium, mais par contre une évolution inquiétante des concentrations avec le temps (figure 6).

On ne peut pas actuellement conclure qu'il s'agit d'une tendance lourde à l'augmentation, ni d'une dégradation de la qualité des mesures de ce paramètre très délicat à acquérir. Une année supplémentaire de suivi sera certainement très utile pour en savoir plus.

Carbone Organique Particulaire (COP)

Ce paramètre avait été retenu pour suivre en particulier la qualité des eaux de lagon. Il présente des valeurs très faibles (de l'ordre de 0,18 mg/l) quel que soit le point de prélèvement. Ceci est cohérent avec les très faibles MES observées et indiquerait une richesse en COP des MES de l'ordre de 10% à 30 %. Ce paramètre a été abandonné au cours de la phase 2.

Chlorophylle a

Les concentrations mesurées sont partout très faibles, de l'ordre de 0,25 µg/l pour les points océaniques, et deux

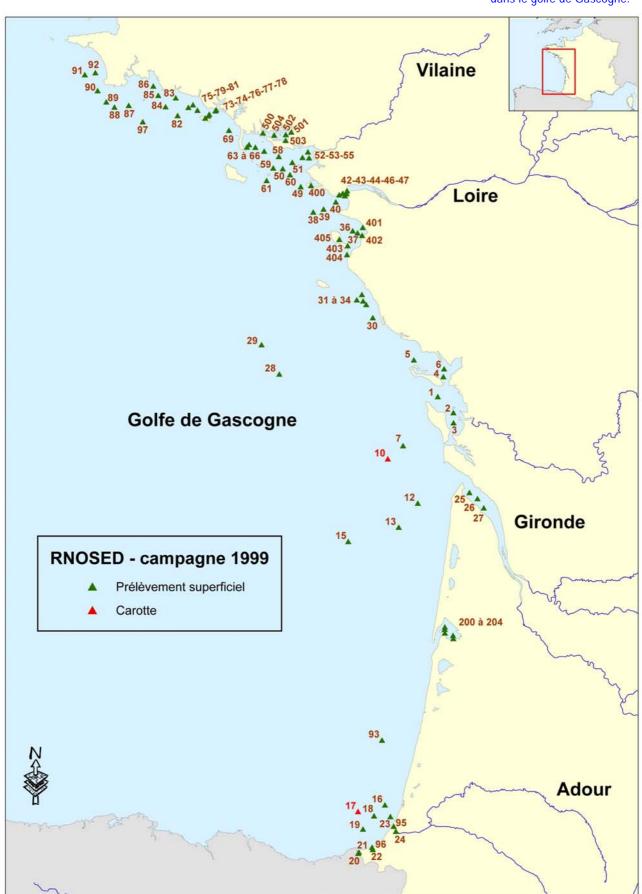
fois moindres dans les lagons. Elles ne montrent pas de variations saisonnières marquées. Ces résultats illustrent d'une part la pauvreté en nutriments du milieu, mais aussi la spécificité des lagons où, malgré un enrichissement relatif, les eaux ne sont pas plus productives que les régions océaniques.

Conclusion

Cette première série de mesures est le résultat d'un travail très important de mise au point analytique, d'échantillonnage, d'assurance de qualité, qui a permis d'obtenir dès le démarrage de l'étude des données de qualité satisfaisante. De l'analyse de cette série de 20 campagnes d'échantillonnage dans l'océan et les lagons de La Réunion, il ressort que les paramètres choisis, à l'exception des MES et du COP, sont pertinents. Il faudra cependant se pencher sur la mesure de l'ammonium, qui montre actuellement une évolution surprenante, et fixer des prélèvements à heure fixe dans les lagons pour éviter les biais dans la mesure de l'oxygène dissous. La stratégie d'échantillonnage a subi en 2005 quelques modifications en vue de son adaptation aux exigences de la DCE (déplacement de 2 points). En outre, la profondeur intermédiaire est supprimée car peu informative, et la fréquence des prélèvements est ramenée à six campagnes par an.

A l'issue de l'année 2005, cette étude préliminaire, financée par la DIREN, arrivera à son terme. Il semble alors logique de consolider ce suivi dans le cadre national du RNO, au même titre que la métropole et les Antilles.

Figure 1 : Localisation des prélèvements réalisés lors de la campagne RNOSED 1999 dans le golfe de Gascogne.





Les métaux dans les sédiments du Golfe de Gascogne

Bernard BOUTIER, Didier CLAISSE, Dominique AUGER, Emmanuelle ROZUEL, Jane BRETEAUDEAU, Isabelle TRUQUET

Introduction

Le sédiment est un compartiment intégrateur des contaminations qui affectent le milieu marin. Selon leur taille ou leur nature, les différents types de particules dont il est constitué fixent de façon plus ou moins énergique les contaminants présents dans le milieu, rendant ainsi compte de l'état global de la contamination du secteur où ils sont prélevés. Sous réserve de prendre en compte la nature et la granulométrie des échantillons, on peut donc, par une étude du sédiment superficiel, décrire la contamination du milieu où il a été prélevé, et établir des comparaisons entre zones. Ceci nécessite une certaine homogénéité des sédiments dans leur nature et leur origine.

Le sédiment est aussi un milieu adapté à l'étude de l'évolution temporelle de la contamination. Un des moyens de décrire cette évolution des concentrations en métaux dans le sédiment est d'étudier leur répartition dans les couches profondes du sédiment prélevées par carottage. Si les dépôts n'ont pas été trop perturbés et si les contaminants n'ont pas migré en phase dissoute sous l'action des processus diagénétiques, les profils obtenus rendent compte de l'évolution de la contamination au cours du temps.

Les résultats de la campagne RNOSED 1999 dans le golfe de Gascogne sont présentés ici en deux parties : en premier lieu nous traiterons de la répartition géographique des métaux dans les sédiments superficiels, puis, en second lieu, de l'évolution temporelle de leurs concentrations par l'étude de deux carottes profondes.

Première partie : Répartition géographique des métaux dans les sédiments de surface

Matériels et méthodes

Aire étudiée

La campagne RNOSED 99 s'est déroulée du 5 au 16 juin 1999 sur le N.O. Thalia entre la frontière espagnole et la pointe du Raz (figure 1 ci-contre). Elle a donné lieu au prélèvement de 78 échantillons sur le plateau continental, auxquels s'ajoutent 16 échantillons prélevés par les laboratoires côtiers de l'Ifremer en zones peu profondes inaccessibles au Thalia (golfe du Morbihan, baie de Bourgneuf, bassin d'Arcachon).

Deux carottes de 30 cm environ ont été prélevées, dans le Gouf de Capbreton et au large de la Gironde pour l'étude rétrospective de l'évolution de la contamination.

Techniques de prélèvement

Les échantillons de sédiment superficiel ont été prélevés à l'aide d'un petit carottier de type Reineck. Par petits fonds, une benne de type Ekman a été utilisée à partir d'une embarcation légère. En zone intertidale émergée, le sédiment a été prélevé directement à l'aide d'une spatule de polyéthylène. Dans tous les cas on a prélevé le centimètre supérieur de la colonne sédimentaire.

Préparation des échantillons

Les échantillons destinés à la détermination de la granulométrie et des teneurs en eau ont été placés dans des piluliers de polystyrène cristal et conservés au réfrigérateur. Après avoir été débarrassés le cas échéant des débris de grande taille, les échantillons destinés à l'analyse des métaux ont été placés dans des piluliers de polystyrène préalablement lavés à l'acide chlorhydrique et rincés. Ils ont été conservés congelés jusqu'à lyophilisation au laboratoire. Après lyophilisation, les agrégats ont été disloqués dans un mortier d'agate puis tamisés sur maille de 2mm et enfin broyés afin d'assurer l'homogénéité des prises d'essai.

Méthodes de mesure

L'étude granulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser. Le carbone organique et le soufre ont été mesurés à l'aide d'un analyseur C.H.N.S. après décarbonatation par HCl. Les carbonates ont été mesurés par différence entre les valeurs de carbone obtenues avec et sans décarbonatation.

Le mercure a été mesuré par spectrophotométrie d'absorption atomique après calcination, piégeage de Hg^0 sur or et décomposition thermique de l'amalgame dans un appareil automatique AMA 254. Pour tous les autres métaux, les échantillons ont été totalement solubilisés par HCl, HNO₃ et HF. Fe, Mn, Al, Li, Ti et Zn ont été dosés par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme ; Cd, Co Cu, Cr, Ni, Pb et V par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique avec correction de l'absorption non spécifique par effet Zeeman. Ces méthodes ont été publiées par Ifremer (voir encadré final).

Assurance de qualité

On incorpore à chaque série analytique des échantillons à teneurs certifiées en métaux du même ordre de grandeur que celles des échantillons de la campagne (MESS1 BCSS1, 2 et 3 du conseil canadien de la recherche). Par ailleurs, le laboratoire participe régulièrement aux exercices d'intercalibration internationaux (QUASIMEME, IAEA).

Méthode d'interprétation des résultats

Les résultats bruts ne sont pas interprétables directement car les concentrations dépendent fortement de la granulométrie et des propriétés physico-chimiques du sédiment. Différentes méthodes sont employées pour s'affranchir de ces inconvénients.

Analyse d'une fraction granulométrique fine

En faisant porter l'analyse sur une fraction granulométrique plus fine (généralement $<63\mu m$), donc plus homogène et plus riche en contaminants, on obtient un reflet plus exact de la contamination. Mais cette procédure est lourde et peut générer une contamination de l'échantillon lors du tamisage à bord. Dans nos régions, où la fraction fine du sédiment est rarement négligeable, nous préférons appliquer les techniques dites de normalisation.

Techniques de normalisation

Elles mettent à profit les relations fortes existant entre la richesse en particules fines du sédiment et sa concentration en contaminants. Cette affinité est attribuée principalement à l'argile, car les feuillets dont elle est constituée contiennent des sites capables de fixer les métaux dissous dans l'eau. D'autres supports, présents à l'état de revêtement sur les particules, peuvent jouer ce rôle (oxyhydroxydes de fer et de manganèse, matière organique). Plus la granulométrie est fine plus la surface spécifique est grande, entraînant, pour une concentration en contaminant donnée dans l'eau, une concentration dans le sédiment plus forte. On peut utiliser comme variable indicatrice de la capacité d'adsorption du sédiment la proportion d'argiles, mais sa détermination est délicate. L'aluminium, présent en fortes proportions dans les argiles, est un bon indicateur de ces minéraux. Le lithium peut être également utilisé. L'approche normalisatrice peut être menée de différentes manières.

La **normalisation graphique** consiste à représenter les concentrations en contaminants en fonction du paramètre normalisateur choisi. Pour un ensemble de points présumés non contaminés, ayant une origine similaire, cette représentation donne un nuage d'allure linéaire permettant de tracer une droite de régression. Les points soumis à des apports peuvent être situés visuellement par rapport à cette droite car ce sont ceux qui s'en écartent le plus nettement par excès.

La normalisation à une valeur donnée du paramètre normalisateur consiste à transformer la concentration de chaque échantillon en ce qu'elle serait si le paramètre normalisateur (par exemple l'aluminium) avait une valeur particulière, identique pour tous les échantillons. Ainsi on peut utiliser les concentrations normalisées à 100% de particules fines, à 5% d'Al, à 50 μg/g de Li, etc.. Si l'on considère plusieurs régions diversement contaminées, mais ou les sédiments ont des compositions minéralogiques comparables, les droites représentatives de la contamination de chaque région ont des pentes d'autant plus fortes que les régions sont contaminées. Ces droites se coupent toutes en un point unique, proche de l'origine, appelé point pivot, qui représente la concentration en élément étudié qu'aurait le sédiment pour la valeur minimale du normalisateur, c'est à dire, puisque le normalisateur est supposé représenter la fraction fine, la concentration de l'élément dans la fraction grossière. Sur l'aire étudiée nous avons déterminé le pivot en analysant différents sables ne comportant pas de fines. Les résultats se sont révélés assez homogènes et cohérents avec ceux d'autres programmes de surveillance (tableau 1).

Tableau 1 : Valeurs des pivots utilisés pour le calcul des concentrations normalisées (μ g/g).

métal	Al	Pb	Zn	Cu	Cd	Cr	Hg	Ni
Pivot mesuré	10200	8,5	10	0,29	0,05	6,6	0,002	1,8

* 5% d'aluminium correspondent à 50 000 µg/g. Sur les figures 2 à 9 l'échelle des abscisses est graduée en µg/g d'aluminium et non pas en pourcentage. Nous avons utilisé ici la normalisation à 5% d'aluminium*. On peut dès lors considérer que chaque point du graphe métal / Al, joint au pivot, définit une droite représentative de son état de contamination. L'intersection de cette droite avec la verticale d'abscisse 5% fournit la teneur normalisée à 5% d'aluminium du sédiment étudié. On dispose ainsi d'un moyen de comparer entre eux des sédiments de granulométrie différente. Cette méthode a évidemment ses limites. Tout d'abord, elle nécessite d'observer une bonne corrélation entre le contaminant étudié et le normalisateur choisi sur la zone non contaminée prise comme référence. Ensuite, pour les échantillons présentant une valeur faible en normalisateur et en contaminant, l'extrapolation à une valeur beaucoup plus élevée (5% d'aluminium) peut être entachée d'erreur, ce qui conduit à considérer cet échantillon avec circonspection. C'est notamment le cas dans cette étude des prélèvements réalisés dans la Vie. Ces réserves conduisent à considérer les "concentrations normalisées à 5% d'Al" comme des indices plus que comme des mesures. Elles permettent néanmoins d'établir une hiérarchie assez fine entre les points échantillonnés.

Concentrations de référence

L'interprétation des résultats nécessite de les comparer à des concentrations connues pour être représentatives de milieux non contaminés. Les programmes de surveillance internationaux menés dans l'Atlantique Nord-Est (OSPAR - CEMP) utilisent les valeurs du tableau 2. Nous avons également utilisé les valeurs observées sur le niveau de fond de la carotte prélevée au large de la pointe de la Coubre (10) quand ils étaient inférieurs aux références OSPAR.

	Pb	Zn	Cu	Cd	Hg	Ni	Cr	V
OSPAR	25,0	90,0	20,0	0,20	0,05	45,0	60,0	
Carotte 10	38,3	104,0	13,8	0,10	0,06	28,9	67,0	84,0

Tableau 2 : Valeurs de référence (en rouge) pour un sédiment fin adoptées dans cette étude (μg/g).

Résultats

Plomb

Les points représentatifs des zones présumées indemnes de contamination forment une droite d'équation : Pb ($\mu g/g$) = 3,11 + 0,0005*Al (r^2 = 0,84). Ce r^2 élevé traduit une excellente corrélation (figure 2). Les concentrations en plomb considérées comme naturelles sont de 25 µg/g pour un sédiment fin contenant 5% d'aluminium (tableau 2). La concentration observée sur cette droite pour 5% d'aluminium (50 000 μg/g) est 28 μg/g, du même ordre que le niveau de référence, ce qui montre que les points choisis pour établir la droite de référence sont effectivement peu affectés par des apports de plomb. Cette droite, permet d'établir des comparaisons entre points. On peut identifier trois points très nettement au-dessus du nuage général, provenant tous du pays basque (pb et cgc), où cette contamination a déjà été mise en évidence par le RNO dans la matière vivante. Les points représentant l'estuaire et le grand estuaire de la Loire (lo) sont également situés nettement au dessus de la droite de référence. On sait que pendant de nombreuses années une usine de plomb tétraéthyle était localisée à Paimboeuf. Les autres points sont groupés entre la droite de référence et les points représentant la Loire, traduisant un état de contamination modéré.

La normalisation à 5% d'aluminium permet une hiérarchisation plus précise des niveaux d'exposition (figure 10). La région Bretagne Ouest, comprise entre le Finistère et la Vilaine non incluse, présente les teneurs normalisées les plus basses. On peut y adjoindre le bassin d'Arcachon et le golfe du Morbihan. La moyenne des concentrations normalisées sur ces 3 régions est 31 μ g/g, donc proche du bruit de fond de 25 μ g/g. Ceci justifie le choix a priori de ces régions pour l'établissement de la ligne de base lors de l'approche graphique. La Loire et le Pays Basque (particulièrement la Bidassoa), abritent les stations les plus contaminées avec des concentrations moyennes de 59, 55, et 58 μ g/g respectivement. Cette contamination se retrouve dans les résultats du RNO matière vivante. Les autres stations sont dans une situation intermédiaire. Sur les 94 échantillons superficiels étudiés 87 dépassent la valeur de fond de 25 μ g/g, 11 dépassent 50 μ g/g soit le double de la référence. Ceci traduit une présence ubiquiste, quoique modérée, du plomb dans le golfe de Gascogne.

Zinc

Les points supposés appartenir à des zones peu ou pas contaminées se situent sur une droite de régression d'équation $Zn = -15.9 + 0.02*Al (r^2 = 0.82)$. Le coefficient de détermination élevé montre une forte corrélation entre Al et Zn (figure 3). D'après cette corrélation, une concentration en Al de 5% conduit à une teneur en zinc de 84 µg/g, compatible avec les 90 µg/g adoptés comme référence (tableau 2). On peut en déduire que les points alignés sur cette droite présentent des

concentrations en zinc proches du "bruit de fond géochimique". Les secteurs n'ayant pas servi à l'établissement de cette référence paraissent diversement exposés. Le Pays Basque (pb) et la Gironde (gir) présentent les points les plus éloignés de la droite, alors que les échantillons provenant de la Vilaine s'écartent peu de cette référence. L'examen des concentrations normalisées à 5% d'aluminium (figure 10) confirme les observations précédentes en pointant le Pays Basque, le Gouf de Capbreton, la Loire, la Gironde et dans une moindre mesure Marennes Oléron comme sites présentant également des concentrations en zinc dépassant le fond géochimique. Sur les 94 échantillons, 35 sont inférieurs à la concentration de référence, et 86 inférieurs à la référence plus 50%.

Cuivre

La droite de référence a pour équation $Cu = -3.38 + 0.0003*Al (r^2 = 0.72)$. Cette relation conduit à une concentration de 11,6 µg/g de Cu pour 5% d'Al (figure 4). Cette concentration est très inférieure à la valeur initialement adoptée de 13,8 µg/g (tableau 2) et nous conduit à choisir pour nouveau bruit de fond géochimique régional en Cuivre la valeur de 12 µg/g.

La plupart des points dans le graphique sont relativement proches de la droite de référence, ce qui montre qu'ils ne sont pas soumis à des apports significatifs de Cuivre. Seuls les points du Pays Basque (pb), de la Gironde (gir), de la Loire (lo) et de la rade de Lorient (logr) semblent plus exposés.

L'examen des concentrations normalisées (figure 10) montre que 69 échantillons sur les 96 présentent des concentrations en cuivre inférieures à la référence de $12 \,\mu g/g$. Seules quelques stations présentent des concentrations plus élevées : Lorient, Loire, Gironde, Capbreton. Les concentrations normalisées sur ces stations restent toutefois modérées ($< 20 \,\mu g/g$). Les dépassements importants des niveaux de référence ne sont observés que sur le pays Basque, Nivelle et Bidassoa.

Cadmium

Les points représentatifs des régions prises comme références sont plus dispersés et le coefficient de corrélation linéaire de la droite de régression est plus faible que pour les éléments précédents (figure 5). Ceci suggère que la granulométrie (représentée ici par les teneurs en aluminium) n'est peut-être pas le seul paramètre explicatif de la distribution du cadmium. Cet ajustement prévoit une concentration de 0,18 μ g/g pour 5% d'Al, ce qui est très proche des 0,20 μ g/g pris comme référence.

On retrouve les grandes tendances observées pour les éléments précédents : gros excès de cadmium sur les stations du pays Basque, Marennes Oléron et Gironde, enrichissement plus modéré en Loire, à Lorient, et, plus surprenant, dans le golfe du Morbihan. Les concentrations normalisées mettent en évidence les mêmes zones d'enrichissement (figure 10) : modéré et ponctuel dans la rade de Lorient et le Golfe du Morbihan, plus marqué à Marennes Oléron, dans la Gironde et au Pays Basque. La forte granulométrie du sédiment de la Vie incite à considérer le résultat élevé provenant de ce site avec prudence. 57 échantillons sur 94 ont une concentration normalisée en Cd inférieure à la référence.

Mercure

La droite de régression a pour équation Hg = -0.0074 + 0.000001*Al ($r^2 = 0.38$). La faible valeur de r^2 semble moins due à la qualité de l'ajustement qu'à la faible pente de la droite. Celle-ci passe par la valeur $Hg = 0.04~\mu g/g$ pour 5% d'Al. Cette valeur est très proche de $0.05~\mu g/g$, valeur adoptée comme bruit de fond géochimique. La figure 6 permet d'identifier 4 sites divergeant nettement du nuage des points de

référence. Il s'agit du Pays Basque (Gouf de Capbreton compris) et, dans une moindre mesure, de la Gironde, de Marennes Oléron et de la Loire.

Ces données sont confirmées par l'examen des concentrations normalisées (figure 10). 45 échantillons sur 94 ne dépassent pas la valeur de référence de 0,05 μ g/g. Les dépassements les plus importants sont observés dans le pays Basque (7 valeurs supérieures à 0,1 μ g/g, dont une dépassant 0,7 dans le Gouf de Capbreton), La gironde (2 points), Arcachon(1 point), Marennes Oléron (1 point) et dans une moindre mesure la Loire où six stations dépassent 0,05 μ g/g, sans atteindre 0,1 μ g/g.

Nickel

La relation établie sur les points supposés indemnes d'apport majeur (figure 7) a pour équation Ni = -2,87+0,00043*Al ($r^2 = 0,69$). Elle conduit une valeur de 18,6 µg/g pour 5% d'aluminium, nettement inférieure à la valeur de 28,9 µg/g proposée dans le tableau 2. Nous avons donc adopté 19 µg/g comme référence régionale pour ce métal.

Le nuage général est asez dispersé. Les points les plus excentrés par rapport à la droite de référence appartiennent au Pays Basque, aux abords de Lorient, à la Vilaine et à la Gironde. 32 échantillons sur 94 présentent des concentrations normalisées inférieures à 19 μ g/g (figure 11), et 88 ont une concentration inférieure à la référence + 50%. Les secteurs où sont observés les dépassements les plus nets sont la Gironde, le Pays Basque et la Loire. Le fort dépassement observé dans la Vie a un caractère douteux du fait de la forte granulométrie du sédiment. Il est à noter qu'aucun résultat n'atteint la valeur de référence OSPAR du tableau 2.

Chrome

La droite de régression ajustée aux points présumés hors d'atteinte des apports a pour équation Cr = -4,22 + 0,0011*Al ($r^2=0,78$). La concentration en chrome pour 5% d'aluminium est de 50,6 µg/g, ce qui est légèrement inférieur à la référence du tableau 2 (60 µg/g). Les points les plus éloignés de la droite de référence proviennent encore une fois du Pays Basque, de la Loire et de la Gironde, et dans une moindre mesure de la Vilaine (vil). L'examen des concentrations normalisées montre que sur 94 échantillons, seulement 25 dépassent la valeur de référence (figure 11). Nous avons identifié quatre échantillons dont la concentration en chrome est significativement plus élevée que la référence (+20%). Ils proviennent du Pays Basque, des Landes et du large de la Gironde. Aucun ne dépasse cette référence de plus de 50%.

Vanadium

Nous ne disposons pas de valeur de référence pour le vanadium. Certains auteurs proposent une concentration moyenne de 130 $\mu g/g$ pour des sédiments fins côtiers. L'équation de la droite de régression (figure 9) est V = -1,51 + 0,0014*Al ($r^2 = 0,69$). Pour une concentration de 5% en aluminium cette relation donne une concentration en vanadium de 68,5 $\mu g/g$. D'autre part, l'horizon le plus profond de la carotte 10 présente une concentration de 84 $\mu g/g$. Nous adopterons comme référence 70 $\mu g/g$. La figure 9 montre que les points du Pays Basque sont les plus éloignés par valeurs supérieures de la droite de référence. Toutefois l'absence de valeur pivot pour le vanadium ne permet pas de calculer les teneurs normalisées ni de situer les différentes valeurs par rapport à une référence qui de plus n'est pas bien définie.

Figures 2 à 5 : Relation entre les concentrations en plomb, zinc, cuivre et cadmium par rapport à la teneur en aluminium dans les sédiments du golfe de Gascogne.

- : Points supposés non contaminés ayant servi à la construction de la droite de référence (en rouge).
- : Autres points.

brw : Bretagne ouest logr : Lorient

gm : Golfe du Morbihan

vil : Vilaine lo : Loire

mar: Marennes Oléron

gir: Gironde

arc : Bassin d'Arcachon Pb : Pays Basque

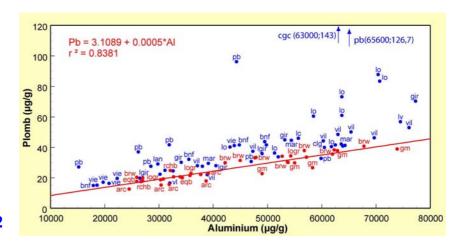


Fig. 2

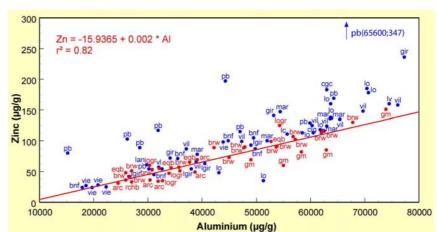


Fig. 3

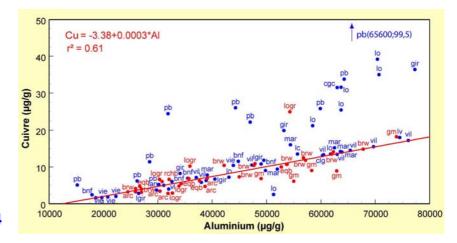


Fig. 4

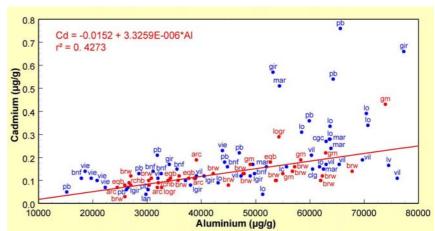
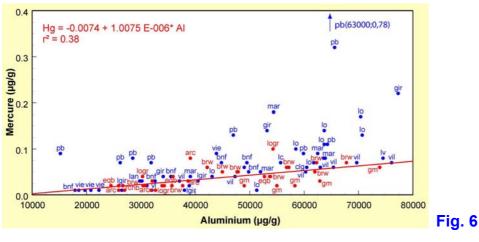


Fig. 5



50 Ni = -2.8691 + 0.0004*AI 45 $r^2 = 0.69$ 40 35 Nickel (µg/g) 25 20 15 15 10 5 10000 20000 30000 40000 50000 60000 70000 80000 Aluminium (µg/g)

10000 50000 80000 20000 30000 60000 70000 Fig. 8 Aluminium (µg/g) 140 V = -1.5100 + 0.0014*AI $r^2 = 0.6905$ 120 100 80 60 40 40 20 10000 30000 50000 70000 20000 40000 60000

Aluminium (µg/g)

Figures 6 à 9 : Relation entre les concentrations en mercure, nickel, chrome et vanadium par rapport à la teneur en aluminium dans les sédiments du golfe de Gascogne.

- : Points supposés non contaminés ayant servi à la construction de la droite de référence (en rouge).
- : Autres points.

brw : Bretagne ouest

logr : Lorient

gm : Golfe du Morbihan

vil : Vilaine lo: Loire

mar : Marennes Oléron

gir: Gironde

arc : Bassin d'Arcachon Pb: Pays Basque

Fig. 7



Fig. 9

120

100

Chrome (µg/g) 80 90 40

20

Cr = -4.3322 + 0.0011*AI $r^2 = 0.78$

Figure 10 : Teneurs normalisées en plomb, zinc, cuivre, cadmium et mercure dans les sédiments superficiels du golfe de Gascogne. Les numéros des stations sont ceux de la carte de la page 16.

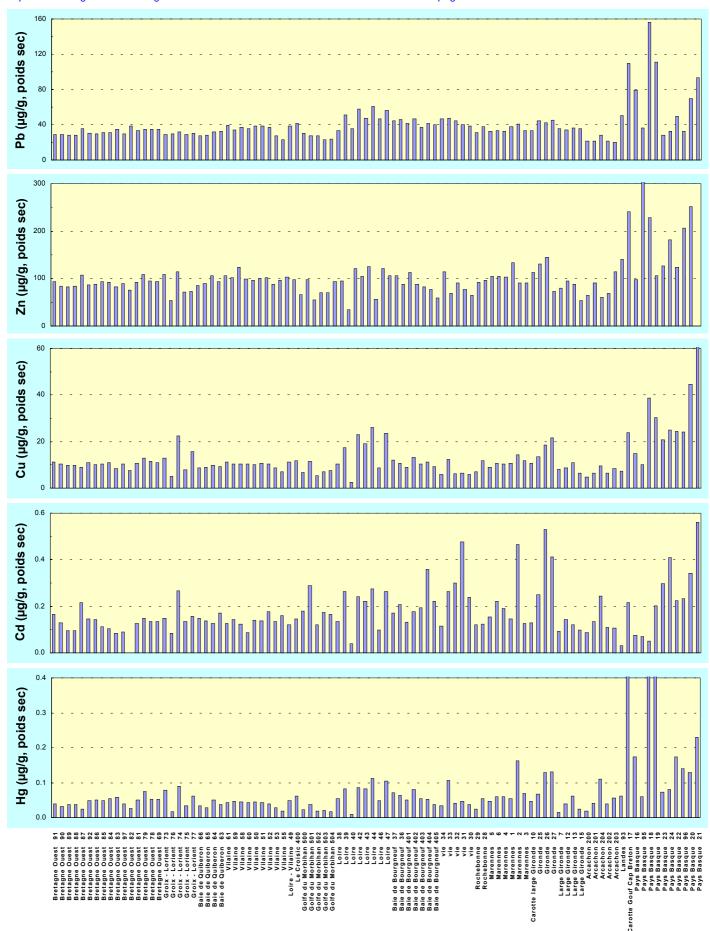
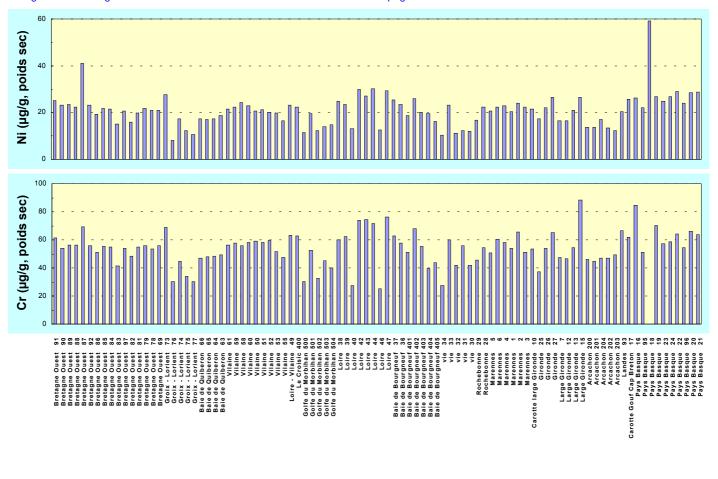


Figure 11 : Teneurs normalisées en nickel et chrome dans les sédiments superficiels du golfe de Gascogne. Les numéros des stations sont ceux de la carte de la page 16.



Deuxième partie : Etude rétrospective des tendances temporelles

Le sédiment est aussi un milieu adapté à l'étude de l'évolution temporelle de la contamination, à condition que les dépôts soient réguliers et qu'aucune perturbation d'origine physique (courants, tempêtes, événements catastrophiques) biologique (animaux fouisseurs) ou même anthropique (chalutages intensifs) ne vienne perturber l'empilement des différents horizons. Dans ce cas, la profondeur d'un horizon est directement reliée au temps écoulé depuis son dépôt en surface. Ceci est rarement le cas, mais des techniques de radiochronologie, basées notamment sur l'étude du plomb 210 (²¹⁰Pb) et du césium 137 (¹³⁷Cs), permettent de vérifier, aux échelles de temps qui nous intéressent, dans quelle mesure les conditions précédentes sont remplies. Elles permettent également de déterminer les paramètres nécessaires à l'étude rétrospective des tendances (taux de sédimentation).

L'utilisation des carottes pour l'étude rétrospective de la contamination est également conditionnée par la stabilité dans le temps de la concentration d'un contaminant donné dans un horizon donné (et non pas à une profondeur donnée). En d'autres termes, la diagenèse ne doit pas affecter cet élément au cours de son enfouissement. On peut s'assurer que le site étudié n'est pas trop affecté par les phénomènes diagénétiques en examinant les éléments particulièrement sensibles à ces phénomènes (Mn, Fe, S, carbone organique).

Matériels et méthodes

Deux carottes ont été prélevées (station 10 au large de la pointe de la Coubre et 17 dans le Gouf de Capbreton) à l'aide d'un carottier boite de type grand Reineck, équipé d'une boite à pan coulissant, permettant une découpe précise des différents horizons. Les échantillons destinés au dosage des radioéléments ont été placés dans des piluliers de polystyrène cristal, congelés, puis lyophilisés avant d'être transférés dans les contenants adaptés au comptage. Ces déterminations ont été effectuées par le Laboratoire de Mesure de la Radioactivité de l'Environnement de l'IPSN (Institut de Protection et de Sûreté Nucléaire) à Orsay.

Mesure des radioéléments

Tous les éléments nécessaires à l'étude géochronologique sont mesurés par spectrométrie gamma : ²¹⁰Pb est caractérisé par son émission gamma à 46,5 keV, ²¹⁴Bi est caractérisé par son émission gamma à 609,3 keV, ²¹⁴Pb à 351,9 keV, ¹³⁷Cs à 661,7 keV. Le ²¹⁰Pb en excès est obtenu en soustrayant au ²¹⁰Pb total la moyenne du ²¹⁴Bi et du ²¹⁴Pb.

Principe de l'étude géochronologique

L'étude géochronologique a été réalisée en utilisant le plomb 210 et le césium 137. Le ²¹⁰Pb est formé par la désintégration dans le sédiment du ²²⁶Ra, et par la désintégration dans la colonne d'eau et dans l'atmosphère du ²²²Rn. Le ²¹⁰Pb formé par le second processus s'associe très vite aux particules et sédimente avec elles. Il constitue le plomb 210 en excès (²¹⁰Pb_{xs}) utilisé pour la datation.

Le $^{210}\text{Pb}_{xs}$ se désintègre dans le sédiment selon une cinétique du premier ordre dA/dt = $-\lambda A$ (A = activité de $^{210}\text{Pb}_{xs}$, λ = constante de désintégration, t = temps écoulé depuis le dépôt de l'horizon). On tire de cette équation $\text{LogA} = -\lambda t + C^*$ (C = constante d'intégration). En admettant qu'il n'y ait ni mélange ni compaction, Z = Kt. (Z = profondeur de l'horizon, K = taux de sédimentation). Par ailleurs la demi-vie T1/2 et la constante de désintégration sont liées par : $\text{Log2} = \lambda T1/2$. Donc $\text{LogA} = -(\text{Log2/T1/2})^*(Z/K)+C$. Dans ces conditions, la courbe représentative de LogA en fonction de la profondeur est une droite dont la pente P = -Log2 / (T1/2*K), d'où K = -Log2/(P*T1/2).

Le ¹³⁷Cs, quant à lui, a été introduit dans l'environnement par l'homme en 1952, les injections importantes datant de 1963. L'horizon le plus profond d'une carotte contenant encore du ¹³⁷Cs se trouvait donc à la surface du sédiment en 1952 ou, s'il existait une couche bioturbée, il se trouvait à la base de cette couche.

Résultats

Carotte 10

Description et datation

Prélevée par 52 m de fond au large de la pointe de la Coubre (45° 42,07 N, 01° 42,29 W), elle mesure 28 cm. Le pourcentage de particules inférieures à 63 μ m est compris entre 83 et 91%. La granulométrie est donc relativement homogène. Dès la subsurface (1 à 2 cm) on observe des traces d'anoxie, visibles jusqu'au fond. Les concentrations en manganèse (414 μ g/g au fond, 438 en surface) varient peu et ne traduisent pas de remaniement diagénétiques important, de même que les concentrations en fer. Les petites variations sont atténuées par la normalisation.

27

^{*} Par homogénéité avec les figures, Log = logarithme népérien.

Les teneurs en eau en dessous de 5 cm varient de 42,3 % (6 cm) à 41,5 % (28 cm). Ces variations étant faibles, il ne sera pas tenu compte de la compaction dans l'étude du taux de sédimentation.

Les concentrations en carbone organique croissent régulièrement sur les six premiers centimètres, puis restent stables jusqu'à 20 cm. Elles sont plus variables de 20 à 28 cm, sans que cette variabilité se retrouve sur le mercure, qui a souvent une forte affinité pour la matière organique.

Le ²¹⁰Pb en excès présente un profil en deux parties (figure 12). Dans les cinq premiers centimètres on observe une concentration quasi constante, traduisant un mélange intense de cette couche. Dans les niveaux inférieurs, la relation entre Log ²¹⁰Pb_{xs} et la profondeur est d'allure linéaire :

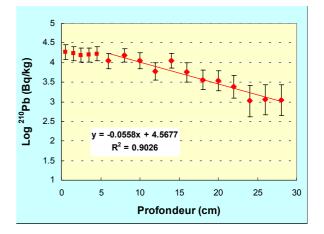
$$\text{Log}^{210}\text{Pb}_{xs} = -0.056 \text{ x} + 4.57 \text{ (R}^2 = 0.90).$$

Nous avons vu précédemment que la vitesse de sédimentation $Z = \text{Log } 2 / (P*T\frac{1}{2})$. Ici, P = 0.056 et $T\frac{1}{2} = 22.2$ ans, d'où :

$$Z = 0.56$$
 cm/an.

Les concentrations en aluminium varient faiblement sur le profil (figure 13). On observe cinq extrema relatifs d'Al, ce qui nous a conduits à examiner simultanément les profils bruts et les profils normalisés des métaux afin de tenir compte de cette variabilité, même faible, de l'aluminium.

Figure 12: Profil de ²¹⁰Pb (log de l'activité en Bq/kg) sur la carotte 10 prélevée au large de la pointe de la Coubre.



Cadmium

Les profils bruts et normalisés sont très proches tant par les concentrations que par les allures (figure 13). Les concentrations brutes et normalisées au fond de la carotte sont très faibles (0,08 μ g/g normalisée ou 0,1 μ g/g brute) et sont sans doute représentatives du bruit de fond géochimique du golfe de Gascogne. Elles atteignent 0,14 μ g/g normalisé dans l'horizon 12 cm. Elles décroissent ensuite, sans revenir au niveau de fond géochimique en surface.

La présence d'une couche de mélange rend difficile l'établissement d'une chronologie précise des apports métalliques. On peut considérer que le sédiment est constitué d'une boite supérieure bien mélangée (les profils de ²¹⁰Pb_{xs} supportent cette hypothèse) surmontant une couche non mélangée où l'on observe la décroissance exponentielle de ²¹⁰Pb_{xs}. Dans ce modèle l'injection au temps t d'un contaminant à la surface du sédiment se traduit immédiatement par l'apparition de ce contaminant à la limite inférieure de cette boite (horizon A). Si les horizons plus profonds n'ont pas été particulièrement exposés à ce contaminant, on observe une augmentation dans cet horizon A par rapport aux horizons plus profonds (antérieurs). Ces horizons n'étant plus mélangés au cours de l'enfouissement, si aucun phénomène diagénétique n'intervient, cette structure est conservée. L'augmentation de concentration à la sortie de la couche de mélange dure tant que la concentration du contaminant dans le sédiment en cours de dépôt est supérieure à celle de la boite mélangée. Si l'apport cesse, on assiste à une diminution progressive des concentrations en sortie de la boite mélangée. On voit donc que l'horizon où apparaît une augmentation d'un contaminant sur la carotte actuelle est celui qui se trouvait à la limite basse de la couche mélangée lors de l'apport du contaminant au sédiment (s'il s'était trouvé plus bas, il n'aurait rien reçu, s'il s'était trouvé plus haut il ne serait pas l'horizon le plus profond d'apparition du contaminant).

Le bas de la couche mélangée se trouve à 5 cm de la surface dans le cas présent. L'actuel horizon 24, où apparaît l'augmentation des concentrations en Cd a donc

parcouru 24 - 5 = 19 cm depuis sa sortie de la couche bioturbée, ce qui correspond à 19/0,56 = 34 ans d'enfouissement. Si les concentrations des deux niveaux les plus profond sont bien le bruit de fond géochimique, on peut dire que les premiers apports de Cadmium ont été ressentis sur le site 10 vers 1999 - 34 ans = 1965.

Le même raisonnement peut être appliqué à la diminution des concentrations qui apparaît sur l'horizon situé à 10 cm de la surface. Cet horizon a parcouru 5 cm depuis sa sortie de la zone bioturbée. Le signal de diminution ou de cessation des apports de cadmium a donc été ressenti sur le site 5 / 0,56 = 9 ans avant 1999 soit en 1990. On situe la pollution de la Garonne par les métaux issus d'une usine métallurgique à Viviez entre les années 1950 et 1980. Compte tenu des incertitudes et de la distance qui sépare la station 10 de la Garonne, nos résultats semblent en accord avec cette hypothèse, en gardant à l'esprit que les apports métalliques sur la station 10 restent très limités.

Mercure

Les concentrations normalisées sont comprises entre 0,045 et 0,061 $\mu g/g$ et les concentrations brutes varient entre 0,06 et 0,08 $\mu g/g$ (figure 13). Il s'agit là du bruit de fond géochimique ne traduisant aucune contamination particulière.

Plomb

Le plomb présente une forte affinité pour les particules. La normalisation redresse nettement le profil, les concentrations normalisées varient entre 26 et 30 $\mu g/g$, ce qui est très proche des valeurs de référence (25 $\mu g/g$). Aucune évolution significative n'est mise en évidence sur le profil normalisé (figure 13).

Zinc

Après normalisation le profil de zinc est très semblable à celui du cadmium, avec notamment l'existence du même maximum à 12cm. Les concentrations normalisées varient entre 80 et 98 $\mu g/g$, et sont donc très proches des niveaux de fond géochimique. En appliquant le même raisonnement qu'au cadmium, on arrive aux mêmes conclusions : un apport débutant au milieu des années 60 et dont la diminution, voire l'arrêt, remonterait à 1990.

Chrome

La normalisation des concentrations conduit à un profil quasi uniforme entre 49 et $54 \mu g/g$, ne traduisant aucun apport particulier.

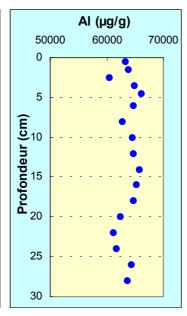
Nickel

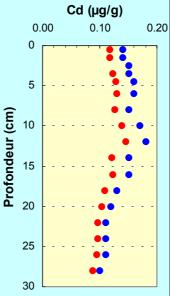
Les concentrations normalisées sont comprises entre 22.8 et 19.8 $\mu g/g$, donc pratiquement uniformes sur tout le profil. Ces valeurs sont très inférieures aux valeurs OSPAR ce qui nous a amenés à les adopter comme bruit de fond géochimique dans le cadre de cette étude.

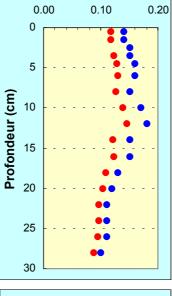
Vanadium

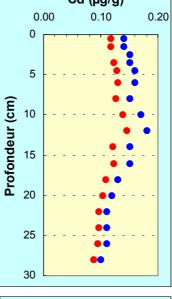
Nous ne disposons ni de teneurs normalisées ni de valeur de référence ferme pour cet élément. Les valeurs brutes varient entre 99 et 76 µg/g sans qu'une corrélation nette avec Al soit observée. Les niveaux supérieurs sont légèrement moins riches que les niveaux de fond. Tous sont inférieurs à la valeur "naturelle moyenne" donnée par certains auteurs pour des sédiments fins côtiers (130 µg/g).

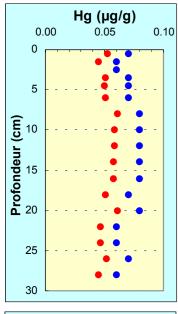
% < 63 µm 70 80 90 100 0 5 Profondeur (cm) 15 20 25 30 Hg (μg/g) 0.05 0.00

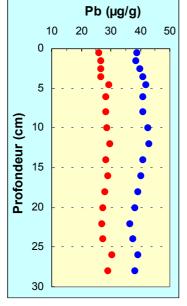


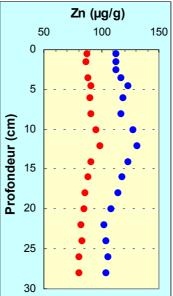


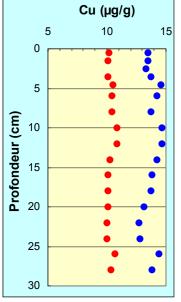


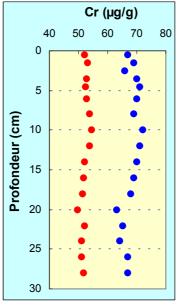


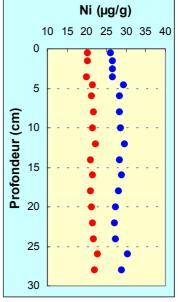


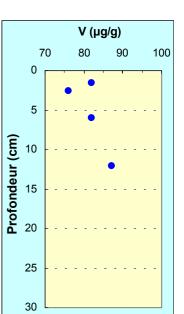












- : Données brutes.
- : Données normalisées.

Carotte 17

Description et datation

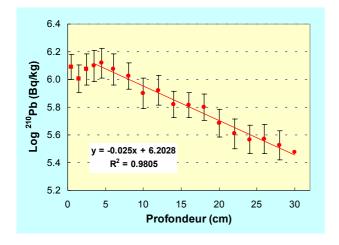
Cette carotte a été prélevée dans le Gouf de Capbreton ($43^{\circ}36,27^{\circ}$ N - $01^{\circ}47,9^{\circ}$ W) par plus de 500 m de fond. C'est une vase plastique homogène donnant des signes d'anoxie dès l'horizon 1-2 cm. L'horizon 0-1 cm est parcouru de tubes de vers. On note la présence d'un échinoderme dans les niveaux supérieurs. La granulométrie est homogène (88,4 à 94,3 % de particules inférieures à $63 \mu m$).

Les concentrations en aluminium sont pratiquement constantes entre 15 cm et le fond de la carotte (environ 7 %). Elles sont plus variables entre la surface et 15 cm $(6 \text{ à } 7 \text{ %, soit } 60\ 000\ \text{ à } 70\ 000\ \mu\text{g/g} \text{ sur la figure } 15)$.

Les teneurs en eau sont homogènes sur les 5 premiers centimètres (60 %) puis décroissent lentement jusqu'à 50 % au fond de la carotte. Cette faible évolution n'a pas été prise en compte dans l'estimation du taux de sédimentation.

Les teneurs en fer et en manganèse varient très peu sur le profil. On peut donc penser que les phénomènes diagénétiques dus aux réactions d'oxydoréduction sont négligeables sur ce profil.

Figure 14 : relation entre ²¹⁰Pb_{xs} et la profondeur dans la carotte 17, prélevée dans le Gouf de Capbreton.



Les teneurs en carbone organique sont élevées (entre 22,3 et 24,3 g/kg) et homogènes sur tout le profil.

Le profil de 210 Pb en excès présente des valeurs variables dans les trois premiers niveaux, indiquant un horizon perturbé (figure 14). Dans les niveaux suivants, la relation entre 210 Pb et la profondeur est excellente et a pour équation : 210 Pb = -0,25 Z + 6,20 (R^2 = 0,98).

En utilisant le raisonnement appliqué à la carotte 10 la partie linéaire fournit un taux de sédimentation de : Log2 / (0.025*22.2) = 1.2 cm/an.

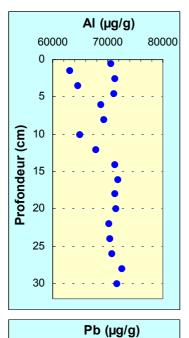
Les concentrations en ¹³⁷Cs confirment le caractère récent des sédiments de la carotte 17. En effet on mesure des activités significatives de ¹³⁷Cs sur tout le profil, ce qui montre que l'ensemble de cette carotte a reçu des apports consécutifs aux essais nucléaires (deuxième moitié du 20^{ème} siècle).

Cadmium

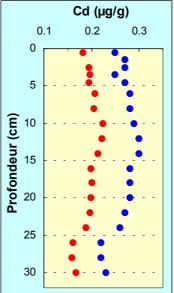
Les trois derniers horizons présentent les plus basses teneurs (figure 15), inférieures à la référence OSPAR de $0.2 \mu g/g$, mais supérieures à la valeur de fond de la carotte $10 (0.1 \mu g/g)$. Une augmentation assez nette est observée au niveau 24 cm et perdure jusqu'à 10 cm de la surface où la concentration atteint un maximum de $0.22 \mu g/g$. A partir de l'horizon 8 cm les concentrations diminuent vers la surface où elles atteignent $0.18 \mu g/g$.

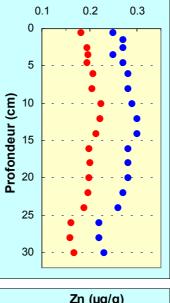
L'horizon 24 cm a parcouru 24 - 3.5 cm = 20.5 cm depuis sa sortie de la couche mélangée qui a donc eu lieu 20.5/1.2 = 17 ans avant le prélèvement, soit en1982. L'horizon 8 cm s'est enfoncé de 8 - 3.5 = 4.5 cm depuis sa sortie de la couche mélangée qui a donc eu lieu environ 4 ans (4.4/1.2 = 3.75) avant le carottage soit vers 1995. Ce profil indique donc que partant d'une valeur déjà élevée vers 1982, les apports en Cadmium ont ensuite augmenté, puis commencé à diminuer vers 1995.

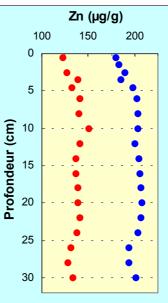
% < 63µm Profondeur (cm) Hg (µg/g) 0.2 0.6 1.0 1.4 Profondeur (cm)

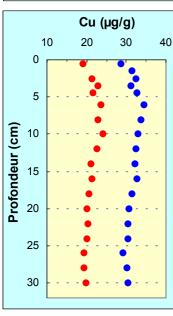


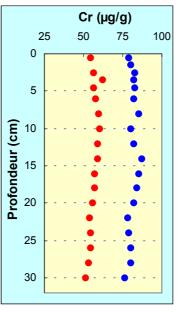
Profondeur (cm)

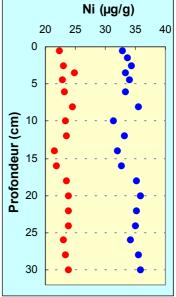








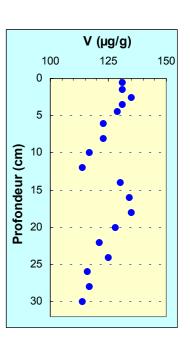






: Données brutes.

: Données normalisées.



Mercure

Les concentrations normalisées sont très élevées sur l'ensemble de la carotte $(0,5 \ a)$ 0,7 µg/g, soit plus de dix fois les niveaux de référence OSPAR). Les concentrations non normalisées, bien que plus faibles, témoignent d'une réelle contamination (figure 15). Dès l'horizon 28 cm les concentrations, déjà fortes, augmentent, traduisant des apports importants. Cette tendance s'inverse sur l'horizon 8 cm, soit, comme pour le cadmium, vers 1995, date qui marque sans doute une baisse significative des apports. L'examen des stations superficielles a montré qu'une forte contamination métallique affectait les estuaires basques. Il faut cependant tempérer ceci en remarquant qu'une partie de la charge mercurielle peut être expliquée par la forte concentration de la carotte 17 en carbone organique. La moyenne est en effet de 23,35 contre 12,66 sur la carotte 10.

Plomb

Les concentrations normalisées augmentent régulièrement de 69 $\mu g/g$ au fond de la carotte à 78 $\mu g/g$ sur l'horizon 6 cm (figure 15). Les valeurs observées sur l'ensemble du profil sont élevées et montrent un apport contaminant certain. L'horizon 4,5 cm montre une baisse significative. Cet horizon a parcouru 1 cm depuis sa sortie de la couche mélangée. Il était donc à la base de cette couche environ un an avant le prélèvement soit vers 1998, année qui marquerait le début de la baisse des apports de plomb, sans doute en relation avec l'adoption des carburants sans plomb. Ce calcul réalisé sur de faibles intervalles doit être toutefois considéré avec précautions.

Zinc

Après normalisation le profil du zinc montre une augmentation des teneurs assez irrégulière entre 30 cm (134 $\mu g/g$) et 10 cm (150 $\mu g/g$). Les concentrations décroissent ensuite régulièrement jusqu'à la surface (figure 15). Le premier point montrant une diminution est à 8 cm de la surface, soit 4,5 cm sous la couche de mélange. En appliquant le raisonnement habituel, on peut donc dire qu'une diminution des apports de zinc s'est manifestée sur la station 17 à partir de 1995.

Cuivre

Les concentrations normalisées sont de 19,7 μ g/g au fond et 19 μ g/g en surface après être passées par un maximum de 24 μ g/g sur l'horizon 10 cm. On retrouve pour le cuivre un profil comparable au zinc. La diminution des apports, comme pour Zn et Cd, peut être située vers 1995. Toutes les concentrations normalisées sont proches des références. Seule l'allure du profil (existence d'un maximum) suggère que ce site a pu être soumis pendant un certain temps à un apport de cuivre.

Chrome

Les concentrations normalisées en Chrome varient entre 51 et 61 μ g/g, valeurs comparables à la référence OSPAR. D'une façon similaire au cadmium et au zinc un maximum discret est observé sur l'horizon 10 cm. Ce qui pourrait suggérer une diminution des apports de chrome vers 1995.

Nickel

Les concentrations normalisées sont de 23,8 μ g/g au fond et 22,3 μ g/g en surface. Elles passent par un minimum de 21,4 μ g/g à 15 cm. Elles sont donc pratiquement uniformes sur tout le profil, très inférieures aux valeurs OSPAR, et pratiquement égales aux concentrations de la carotte 10. Il ne semble donc pas y avoir d'apport de nickel sur cette station.

Vanadium

Les valeurs brutes varient entre $114 \mu g/g$ au fond et $131 \mu g/g$ en surface avec des extrema relatifs intermédiaires, sans qu'une corrélation avec Al soit observée. Toutes ces concentrations sont proches de la valeur proposée comme référence pour les sédiments fins côtiers naturels ($130 \mu g/g$).

CONCLUSION

Les échantillons de surface ont montré que pour tous les éléments, les échantillons de Bretagne sud, du golfe du Morbihan et du bassin d'Arcachon sont pour leur grande majorité indemnes de contamination. Des signes d'apports de cadmium et de cuivre apparaissent sur Lorient. Les stations sous influence de la Loire présentent des enrichissements légers en mercure, et plus nets en cuivre, cadmium, zinc et plomb. Marennes Oléron présente des enrichissements ponctuels en cadmium et mercure. La Gironde présente des enrichissements très nets en cadmium, plus modérés en zinc, plomb et mercure. Ces constatations mettent bien en évidence les apports des deux grands fleuves de la façade.

Les enrichissements les plus importants sont constatés au Pays Basque où les estuaires et le Gouf de Capbreton paraissent contaminés par l'ensemble des éléments étudiés, sauf le nickel. L'étude radiochronologique de la carotte du Gouf de Capbreton confirme l'existence d'une contamination multiélémentaire dans le début des années 80 ou avant pour certains éléments. Il semble que les apports soient en baisse depuis le milieu des années 90.

La carotte de la vasière ouest Gironde, bien que présentant des concentrations très basses pour tous les éléments, semble néanmoins sujette à des variations liées à celles des apports de la Gironde.

La plupart des résultats obtenus dans le cadre de cette campagne viennent corroborer ceux du suivi RNO matière vivante, en étendant vers le large la frange soumise à surveillance. Ils confirment notamment la forte contamination des stations du pays Basque. L'inversion de tendance, daté du milieu des années 90 dans cette région, constitue de ce point de vue une donnée encourageante.

Pour en savoir plus

Sur les techniques de normalisation

KERSTEN M. et SMEDES F., 2002. Normalization procedures for sediments contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *J. Env. Monit. 4, 109-115*.

LORING D.H., 1991. Normalization of heavy metal data from estuarine and coastal sediments. *ICES journal of Marine Science*, 48 (1), 101-115.

Sur la l'interprétation des carottes

BERGER W.H. et HEATH G.R., 1968. Vertical mixing in pelagic sediments. *Journal of marine research*, 26 (2), 134 - 143.

GUINASSO N.L. et SCHINK D.R., 1975. Quantitative estimates of biological mixing rates in abyssal sediments. *Journal of geophysical research*, 80 21, 3032 - 3043.

Sur les méthodes d'analyse

CHIFFOLEAU J.F., AUGER D., BOUTIER B., ROZUEL E., TRUQUET I., 2003. Dosage de certains métaux dans les sédiments et la matière en suspension par absorption atomique. *Méthodes d'analyse en milieu marin*. IFREMER. ISBN 2-84433-122-X.

COSSA D. COQUERY M. NAKHLE K. CLAISSE D. Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. *Méthodes d'analyse en milieu marin*. IFREMER. ISBN 2-84433-105-X.



Les composés organostanniques dans les mollusques du littoral français

Bernard AVERTY, Pierre MICHEL, Jean-François CHIFFOLEAU

Introduction

Le tributylétain (TBT) est un composé largement utilisé dans la composition des peintures antisalissures destinées à la protection des carènes de bateaux. Sa nocivité pour l'environnement a mené à la réglementation de son usage. Il est désormais interdit pour tous les navires français, sauf ceux de la Marine Nationale. En pratique, même si les niveaux de présence diminuent, on constate encore des concentrations excessives dans le milieu. Le TBT était utilisé pour ses propriétés biocides à large spectre d'activité, permettant une action efficace pendant trois à cinq ans après carénage. Sa grande toxicité pour des espèces non-cibles pose un problème environnemental majeur en milieu marin. Les mollusques sont les plus affectés, avec des incidences sur la reproduction, la respiration, les défenses immunitaires, la prise de nourriture, la croissance et la calcification. On estime que des concentrations aussi faibles qu'un nanogramme* par litre (1 ng.l⁻¹) peuvent induire des phénomènes d'imposex chez les gastéropodes (voir édition 2004 de ce bulletin). De même, une concentration de 2 ng.l⁻¹ a des effets sur la calcification des huîtres et de 20 ng.l⁻¹ des effets sur leur reproduction.

La Convention OSPAR impose le suivi des concentrations en composés organostanniques (TBT et ses produits de dégradation MBT et DBT) dans l'eau et les sédiments, ainsi que de leurs effets biologiques (imposex). Il a été jugé intéressant de mesurer également les concentrations de ces composés dans les tissus biologiques des mollusques habituellement prélevés par le RNO.

Plusieurs campagnes effectuées par le passé ont montré une grande hétérogénéité des concentrations en composés organostanniques dans l'environnement marin littoral français, que ce soit dans l'eau ou les sédiments. En particulier, l'influence des zones portuaires en tant que sources de contamination apparaît nettement.

Procédure analytique

Les composés organostanniques présents dans les tissus biologiques sont d'abord transformés en dérivés éthylés volatils avant d'être extraits par un solvant apolaire. La quantification est réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec un détecteur à photomètre de flamme spécifique des composés de l'étain. La méthode d'éthylation directe en phase aqueuse par le tétraéthyl-borate de sodium (NaBEt₄) a été publiées par Ifremer en 2002 et reprise ou adaptée depuis par la majorité des spécialistes (voir encadré en fin de chapitre).

* nanogramme : milliardième de gramme. La limite de détection de cette méthode pour un composé donné est calculée comme étant égale à trois fois la valeur de l'écart type sur la mesure des blancs d'analyse. Les limites de détection obtenues figurent dans le tableau ci-dessous.

La reproductibilité des mesures, exprimée par le coefficient de variation relatif est couramment de 2 % pour des tests de reproductibilité sur une seule série. Dans le tableau qui suit, nous avons tenu compte des variations inter séries et obtenu un coefficient de variation relatif de 10 %. Ceci reste très satisfaisant pour des composés présents à l'état de trace dans le milieu naturel et dont les niveaux de présence dans les mollusques varient sur trois ordres de grandeur.

	Limite de détection ng.g ⁻¹	Reproductibilité %
tributylétain (TBT)	20	10
dibutylétain (DBT)	20	10
monobutylétain (MBT)	20	10

Pour tester l'exactitude des mesures réalisées, on dispose d'un échantillon de moules certifié en différents composés organostanniques (CRM 477 du BCR de Bruxelles). Selon le type d'étalonnage utilisé, sur des séries de 5 échantillons, les résultats ci-dessous ont été obtenus :

	MBT µg.g ⁻¹	DBT μg.g ⁻¹	TBT μg.g ⁻¹
Valeurs certifiées	$1,50 \pm 0,28$	$1,54 \pm 0,12$	$2,20 \pm 0,19$
Etalonnage externe	$2,12 \pm 0,21$	$1,66 \pm 0,17$	$2,39 \pm 0,24$
Etalonnage par ajouts à une matrice biologique non contaminée	$1,67 \pm 0,17$	$1,45 \pm 0,15$	$1,93 \pm 0,19$

On constate que l'étalonnage externe a une légère tendance à surestimer les concentrations mesurées, et qu'à l'inverse l'étalonnage sur matrice biologique conduit à une petite sous-estimation des données. Néanmoins, pour le TBT et le DBT, on reste dans la fourchette de certification sans qu'il soit nécessaire d'introduire de correction. On notera par ailleurs, que pour des concentrations qui se distribuent sur trois ordres de grandeur, une correction de 10 % n'aura aucune importance *in fine*.

Concentrations dans les échantillons du RNO

La méthode décrite ci-dessus a été appliquée aux échantillons de moules et d'huîtres prélevées dans le cadre du RNO en novembre 2002. Les résultats obtenus figurent ici sous forme de diagrammes indiquant pour chaque point de prélèvement la concentration en ion concerné (MBT, DBT ou TBT) exprimée par rapport au poids sec (chair lyophilisée). De gauche à droite, le littoral français est représenté de la frontière belge à la frontière italienne et la Corse, suivie de la Guadeloupe et de la Martinique (figures 1 à 3).

La distribution des concentrations se caractérise par des écarts très importants entre les plus fortes valeurs mesurées (1600, 1600 et 4100 ng.g⁻¹ de MBT, DBT et TBT respectivement) et les plus faibles (de l'ordre de 20 ng.g⁻¹ pour les trois composés, certaines valeurs étant inférieures à ces seuils, et donc non mesurables). Sur l'ensemble de la série de données, on constate que 25% des stations présentent des concentrations en MBT, DBT et TBT inférieures à 28, 27 et 33 ng.g⁻¹ respectivement, et que 10% des stations présentent des valeurs supérieures à 160, 190 et 300 ng.g⁻¹ pour ces mêmes molécules respectivement.

Figure 1 : Distribution du MBT dans les mollusques du littoral français en novembre 2002.

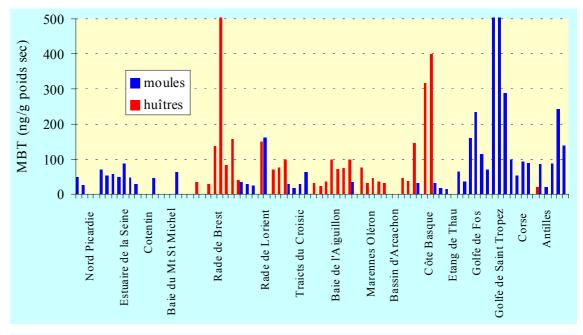


Figure 2 : Distribution du DBT dans les mollusques du littoral français en novembre 2002.

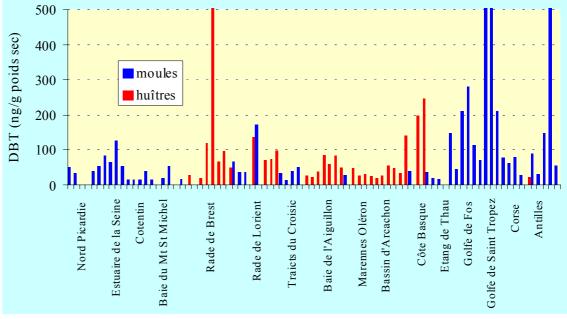
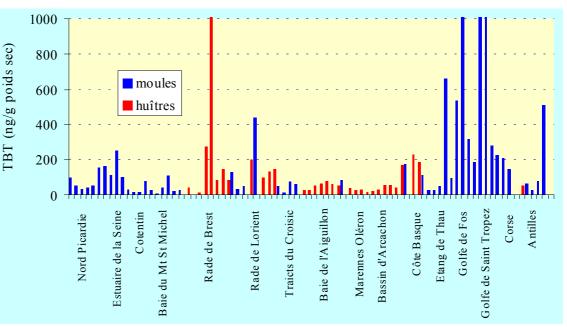


Figure 3 : Distribution du TBT dans les mollusques du littoral français en novembre 2002.



Les concentrations les plus élevées en TBT et ses produits de dégradation sont logiquement observées à proximité des zones portuaires, comme la rade de Brest (1500 ng.g⁻¹ de TBT à l'embouchure de l'Elorn) et la rade de Lorient (440 ng.g⁻¹) en Atlantique, le golfe de Fos (1100 ng.g⁻¹ dans l'anse de Carteau), la rade de Toulon (4100 ng.g⁻¹ dans la baie du Lazaret) et le golfe de Saint-Tropez (1550 ng.g⁻¹ à Port Grimaud) en Méditerranée. Globalement, les niveaux de contamination apparaissent plus élevés en Méditerranée qu'en Atlantique, ce qui pourrait être dû à l'absence de marée et donc à un moindre renouvellement des eaux côtières à proximité des sources portuaires.

Des niveaux de contamination relativement élevés sont retrouvés dans des zones côtières déjà signalées par le RNO pour leur contamination par d'autres espèces chimiques. C'est le cas en particulier de l'estuaire de la Seine et du Pays Basque. On constate également des concentrations en TBT étonnamment élevées dans l'étang de Thau, sans doute dues au confinement de l'influence du port de Sète. Ceci confirme les résultats obtenus dans les sédiments de l'étang et présentés dans l'édition 1999 de ce bulletin. Paradoxalement, les mollusques prélevés dans le Bassin d'Arcachon, zone semi-fermée contaminée historiquement par le TBT et à l'origine des premières réglementations, montrent des niveaux parmi les plus faibles du littoral français.

Pour en savoir plus

Sur les concentrations en TBT dans l'environnement marin :

- Michel P. & Averty B., 1999. Contamination of French coastal waters by organotin compounds: 1997 update. *Mar. Pollut. Bull.* **38(4)**: 268-275.
- Editions 1999 et 2004 de ce bulletin.

Sur la méthode d'analyse :

• Michel P. & Averty B., 2002. Analyse des composés organostanniques dans l'eau de mer. *In: Méthodes d'analyse en milieu marin. Editions Ifremer, 27pp. ISBN 2-84433-108-4.*



Utilisation du flet pour le suivi du cadmium et du mercure en estuaire de Seine : Bilan de 18 années de surveillance

Khaled NAKHLE^{(1)*}, Daniel COSSA, Didier CLAISSE, Benoît BELIAEFF, Serge SIMON⁽²⁾, Adrian GIRARD⁽³⁾

- (1) IFREMER, Centre de Nantes, BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03.

 Adresse actuelle: Centre national des Sciences Marine, PO Box 534, Batroun, Liban.
- ⁽²⁾ Cellule de Suivi du littoral Haut-Normand, 16, quai Casimir Delavigne, 76000 Le Havre.
- (3) INTECHMER, BP 262, 50107 Cherbourg Cedex.

Introduction

Malgré la complexité des processus réunis sous le concept de bioaccumulation, l'utilisation des organismes marins comme bioindicateurs quantitatifs est une méthode fiable de suivi de la contamination du milieu. Les organismes vivants utilisés pour cette surveillance doivent répondre à certaines conditions, parmi lesquelles, bien sûr leur capacité de bioconcentrer la substance étudiée, mais aussi leur abondance et leur sédentarité, permettant respectivement de bonnes couvertures et représentativité géographiques. Pour ce faire, en milieu littoral français, le RNO utilise principalement les mollusques, en particulier les moules et les huîtres. Cependant, certains programmes internationaux préconisent aussi l'usage de poissons. C'est le cas du flet (Platichthys flesus), poisson inféodé aux régions côtières et estuariennes des zones de la Convention OSPAR. Ce poisson plat a montré ses capacités à rendre compte de la contamination de son milieu aussi bien pour des contaminants métalliques qu'organiques. Des auteurs qui se sont intéressés à l'organotropisme des métaux chez cet animal ont montré que le mercure (Hg) a tendance à s'accumuler dans le muscle, alors que le cadmium (Cd) s'accumule préférentiellement dans le foie. D'autres études ont visé les relations allométriques entre la taille des poissons et la concentration en contaminants. Dans le cas du mercure dans le muscle du flet, des corrélations positives avec la taille ou l'âge des poissons ont été mises en évidence.

Nous présentons ici le résultat de dix huit ans de suivi des concentrations en mercure dans le muscle et en cadmium dans le foie de flets de la Baie de la Seine (1986 - 2003). Deux objectifs spécifiques sont poursuivis : (1) l'exploration des variations de concentrations en Cd et Hg dans les flets en fonction de leur taille et (2) la mise en évidence d'éventuelles tendances temporelles de ces concentrations et leur interprétation. La réalisation du premier objectif doit permettre d'optimiser celle du second. Il s'agit en effet de proposer une solution simple permettant de minimiser la dépendance des concentrations en métaux de la taille des poissons, ceci en vue d'optimiser l'appréciation des tendances temporelles.

Site d'étude

La baie de la Seine (figure 1) d'une superficie d'environ 4000 km² est largement ouverte au nord sur la Manche. Les profondeurs ne dépassent pas 30 m, les courants de marée y sont très forts et la circulation globalement cyclonique. Les eaux de la Seine sortent préférentiellement vers le nord-est et les eaux de la baie affluent à l'embouchure le long de la côte sud. La baie reçoit les eaux douces de la Seine avec un flux moyen de 490 m³ s-¹. Le bassin de la Seine, d'environ 75 000 km²,

abrite 15 millions d'habitants et draine des régions très soumises aux activités anthropiques agricoles, industrielles et urbaines. La contamination de l'estuaire et de la baie a fait l'objet de nombreux travaux.

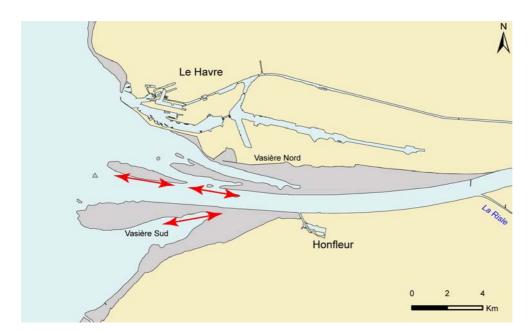


Figure 1 : Localisation des zones d'échantillonnage du flet dans l'estuaire de la Seine. Les flèches rouges indiquent la localisation des traits de chalut.

Matériel et méthodes

Le flet

La vie du flet, *Platichthys flesus flesus* L. (figure 2), est marquée par trois étapes. Les jeunes naissent au large, puis se développent dans les milieux saumâtres et dulcicoles jusqu'à la maturité sexuelle. A l'issue de la reproduction, les géniteurs se dispersent à proximité de la côte ou reviennent en estuaire. Ainsi, le flet euryhalin présente les caractéristiques d'un bioindicateur quantitatif de la contamination des milieux estuariens. En baie de Seine, c'est un poisson abondant et son écologie y est relativement bien documentée.

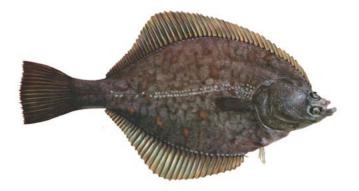


Figure 2: Platichthys flesus flesus L.

Echantillonnage

Les flets ont été pêchés au chalut de fond dans l'estuaire de la Seine entre Le Havre et Honfleur. Les plus petits individus ont été trouvés près du chenal en face de l'embouchure, sur les fonds argileux alors que les plus gros poissons ont été capturés plus au sud dans des endroits à fonds plus sableux (figure 1). Ces deux seuls sites ont été chalutés au cours des 18 années du suivi (1986 à 2003).

L'échantillonnage respecte les lignes directrices du programme de suivi OSPAR. Les chalutages annuels sont réalisés en un ou deux jours, au mois de novembre. Les mêmes traits de chaluts sont exploités d'une année sur l'autre et sont situés de part et d'autre de l'embouchure de la Seine (figure 1). On sélectionne 25 individus parmi les poissons capturés de façon à réaliser un échantillonnage stratifié selon la taille, c'est-à-dire présentant une répartition homogène d'individus dans la gamme de taille la plus étendue possible.

Pour éviter la contamination des échantillons, chaque poisson est recueilli individuellement dans un sac en polyéthylène et placé dans une caisse isotherme maintenue à +4°C pendant le transport. Au laboratoire, chaque individu est mesuré

et pesé. Les échantillons sont ensuite congelés et maintenus à -20°C jusqu'au moment de la dissection. Dans ces conditions, le délai entre la date d'échantillonnage et celle des analyses n'est pas un facteur critique.

Traitement des échantillons

Pour réduire le risque de contamination, la dissection est pratiquée sous hotte à flux laminaire équipée d'un filtre "absolu" (0,2 µm). Les poissons destinés à la dissection sont sortis du congélateur la veille de leur traitement et gardés dans leur sac à +4°C. Le lendemain matin leur état de semi-congélation permet une dissection aisée. Durant l'opération le poisson est posé sur une plaque en polyéthylène rincée entre chaque échantillon à l'eau déminéralisée Milli-Q[®]. La dissection des poissons se fait au moyen d'ustensiles en titane, acier inoxydable ou polyéthylène rincés à l'eau Milli-Q[®]. Le filet dorsal et le foie sont séparés et placés dans des piluliers en verre préalablement lavés à l'acide chlorhydrique dilué (1/10 en volume) et rincés à l'eau Milli-Q[®]. Les échantillons sont ensuite lyophilisés et conservés dans un endroit frais à l'abri de la lumière jusqu'à l'analyse.

Analyses

Le dosage du mercure est effectué sur une partie aliquote de muscle lyophilisé par spectrophotométrie d'absorption atomique après une minéralisation par voie sèche. La justesse et la reproductibilité de la méthode ont été établies sur des matériaux de référence certifiés de muscle de poisson (DORM 1 et DORM 2 du Conseil national de la recherche du Canada). Les valeurs certifiées sont reproduites dans les limites de confiance à 95 %. La reproductibilité varie de 1 à 7 % selon la concentration de l'échantillon. La limite de détection est de 0,007 mg.kg⁻¹.

Le dosage du cadmium est réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite avec correction Zeeman, après minéralisation des tissus à chaud en milieu nitrique. La justesse et la reproductibilité sont déterminées sur des matériaux de référence certifiés de foie de poisson (DOLT 1 du Conseil national de la recherche du Canada). La valeur certifiée est reproduite dans les limites de confiance à 95 %. Le coefficient de variation sur 19 réplicats est de 5 %. La limite de détection est de 0,02 mg.kg⁻¹.

Résultats

Entre 1986 et 2003, soit sur une période de 18 ans, 354 flets ont été échantillonnés, traités et analysés, au cours de 14 échantillonnages annuels, aucune pêche n'ayant pu être réalisée en 1997, 1998, 2000, 2001.

Taille et poids

La longueur des poissons étudiés s'échelonne entre 170 et 430 mm. Le coefficient de variation des tailles moyennes des poissons est de l'ordre de 5%. La moyenne annuelle la plus faible est de 237 mm (1993), la plus forte de 297 mm (1987), la moyenne générale étant de 272 mm (tableau 1). Les séries annuelles se différencient par la taille maximum. A titre d'exemple, le plus grand flet mesurait 310 mm en 1993 et 430 mm en 1994.

La relation couramment utilisée pour décrire la variation allométrique entre la longueur (L) et la masse (P) est une fonction de puissance du type $P = a L^b$. Pour les flets femelles prélevés en baie de Seine elle est de $P = 0.0127 \cdot L^{2.96}$ ($R^2 = 0.96$), avec L en centimètre et P en gramme (figure 3). Le coefficient b (2.96) est proche de 3, valeur habituellement déterminée pour cette espèce. On n'observe pas de variation significative de ces relations allométriques suivant le sexe des poissons.

800 700 Femelles : P = 0.0127 Mâles : $P = 0.0173 L^{2.85}$ 600 Masse (g, poids frais) 500 400 300 200 Femelle Mâle 100 0 40 15 20 25 Longueur totale (cm)

Figure 3: Relation entre la taille et le poids des flets.

Cadmium dans le foie

Les concentrations observées s'échelonnent de 0,01 à 9,56 mg.kg⁻¹, en poids sec de tissu (p.s). La Directive européenne traitant du cadmium et du mercure (466/2003) n'indique pas de teneur maximale en cadmium dans le foie de poisson. Si on prend la valeur limite pour les coquillages (1 mg.kg⁻¹ de poids humide), en tenant compte du pourcentage en matière sèche dans le foie du flet qui est de l'ordre de 25 % (moyenne calculée à partir de tous les échantillons de foie après la lyophilisation), cette valeur limite, exprimée en poids sec, sera de 4 mg.kg⁻¹, p.s.. Quatre échantillons seulement la dépassent. Quoique les valeurs élevées correspondent à des gros spécimens, la teneur maximale n'est pas observée chez les poissons les plus gros (figure 4). Les flets de Seine sont plus contaminés que ceux des autres régions européennes suivies dans le cadre des programmes mis en place par la Convention OSPAR. Nous ne disposons pas de valeurs équivalentes pour d'autres estuaires français.

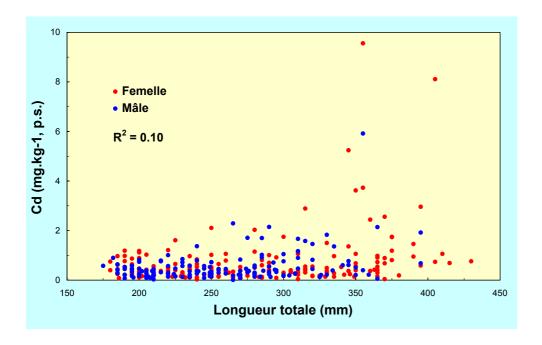


Figure 4: Relation entre les concentrations en cadmium dans le foie et la taille des flets. R² est calculé sur l'ensemble de la population, mâles et femelles confondus.

Tableau 1: Moyennes des tailles et des teneurs en cadmium et mercure des flets pêchés dans l'estuaire de la Seine au cours de la période 1986-2003. Entre parenthèses figurent les valeurs minimales et maximales.

Année	Longueur (mm)	Cd (mg kg ⁻¹ , p.s.)	Hg (mg kg ⁻¹ , p.s.)
1986	284 ± 64	0,50 ± 0,46	0,64 ± 0,59
	(185 – 410)	(0,07 – 1,83)	(0,15 –3,15)
1987	297 ± 71	1,15 ± 1,82	0.60 ± 0.49
	(185 – 405)	(0,15 – 8,11)	(0.16 - 2.41)
1988	283 ± 67 (185 – 415)	$1,08 \pm 0,74$ $(0,22 - 3,02)$	0.93 ± 0.73 (0.10 - 2.54)
1989	282 ± 68	0.93 ± 0.86	0.61 ± 0.52
	(180 – 395)	(0.13 - 3.73)	(0.17 - 2.41)
1990	254 ± 57	1,42 ± 1,98	0.54 ± 0.53
	(175 – 355)	(0,30 – 9,56)	(0.18 - 2.67)
1991	275 ± 54	0.82 ± 0.69	0.41 ± 0.63
	(190 – 370)	(0.11 - 3.62)	(0.10 - 3.27)
1992	272 ± 62	$0,58 \pm 0,32$	$0,26 \pm 0,22$
	(180 – 395)	(0,13 - 1,46)	(0,06 - 0,93)
1993	237 ± 35	$0,33 \pm 0,29$	0.55 ± 0.25
	(190 – 310)	(0,01 - 1,16)	(0.07 - 0.99)
1994	273 ± 67	$0,63 \pm 0,85$	0.35 ± 0.36
	(170 – 430)	(0,04 - 2,44)	(0.01 - 1.20)
1995	259 ± 51	$0,29 \pm 0,33$	0.33 ± 0.17
	(195 – 375)	(0,09 - 1,75)	(0.10 - 0.95)
1996	249 ± 35	$0,34 \pm 0,26$	0.42 ± 0.17
	(195 – 305)	(0,09 - 1,18)	(0.13 - 1.00)
1999	275 ± 58	$0,52 \pm 0,76$	0.56 ± 0.41
	(185 - 380)	(0,06 - 3,03)	(0.24 - 2.16)
2002	268 ± 52	$0,26 \pm 0,19$	0.47 ± 0.23
	(186 - 359)	(0,08 - 0,81)	(0.16 - 1.34)
2003	276 ± 60	$0,32 \pm 0,20$	0.55 ± 0.34
	(182 - 405)	(0,11 - 0,90)	(0.22 - 1.61)
1986 - 2003	272 ± 59	0,66 ± 0,95	0.52 ± 0.46
	(170-430)	(0,01 – 9,56)	(0.01 - 3.27)

La fréquence de distribution des concentrations en cadmium est fortement asymétrique, avec un coefficient d'asymétrie (Skewness) égal à 5,11. Une transformation en \log_{10} conduit à une distribution normale. Ainsi, les calculs statistiques ont été effectués sur les logarithmes des concentrations.

L'observation de la relation entre les concentrations en cadmium dans le foie et la taille des flets (figure 4) n'est pas statistiquement significative ($R^2 = 0,10$, n = 327). Elle montre néanmoins que quelques valeurs élevées de concentrations se rencontrent chez des individus plus grand que 300 mm. C'est pourquoi nous avons sélectionné les individus de tailles inférieures à 300 mm pour étudier l'évolution temporelle des concentrations en cadmium. La figure 5 illustre les variations temporelles des moyennes géométriques annuelles (m_g) des concentrations en cadmium dans le foie du flet entre 1986 et 2003 (pour L < 300 mm), accompagnées de leur intervalle de confiance à 95%. On note une augmentation régulière des concentrations entre 1986 et 1990, puis une tout aussi régulière diminution entre 1990 et 1995, date à partir de laquelle une certaine stabilité des concentrations est observée.

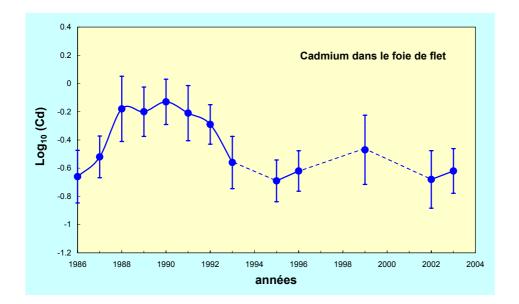


Figure 5 : Variations temporelles des moyennes géométriques annuelles des concentrations en cadmium dans le foie du flet entre 1986 et 2003 (pour L < 300 mm), accompagnées de leur intervalle de confiance à 95 %.

Mercure dans le muscle

Les concentrations en mercure dans le muscle dorsal du flet s'échelonnent entre 0,01 et 3,27 mg.kg⁻¹, p.s.. La teneur maximale en mercure admissible pour la mise en marché dans ce type de poissons est fixée par la Commission Européenne à 0,5 mg·kg⁻¹ de chair humide, soit environ 2,5 mg.kg⁻¹, p.s.. Seuls quatre des 362 échantillons étudiés dépassent cette norme. Ils correspondent à des flets de taille élevée (>347 mm) (figure 6).

L'histogramme des fréquences de distribution des concentrations en mercure est asymétrique (Skewness = 2,94). Comme pour les concentrations en cadmium une transformation en \log_{10} rétablit la normalité.

La figure 6 illustre la corrélation statistiquement significative qui existe entre les concentrations en mercure et la longueur des flets (R² = 0,28, n = 346). Les concentrations restent stables jusqu'à une taille de 300 mm. Au-delà, on assiste à une augmentation sensible des teneurs chez certains individus. Par ailleurs, il n'apparaît pas de différence dans l'allure de la relation suivant le sexe du poisson. La présence de ce biais dans les concentrations, dû à la taille des poissons, nous a conduit à explorer les tendances temporelles en utilisant seulement les individus de taille inférieure à 300 mm, afin de ne comparer que des lots homogènes en taille.

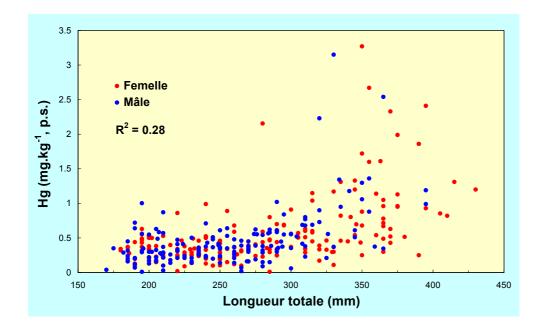
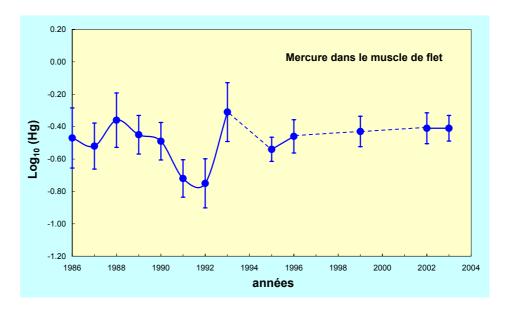


Figure 6 : Relation entre les concentrations en mercure dans le muscle dorsal et la taille des flets. R² est calculé sur l'ensemble de la population, mâles et femelles confondus.

La figure 7 montre les variations temporelles des moyennes géométriques annuelles (m_g) des concentrations en mercure dans le muscle du flet (pour L < 300 mm) entre 1986 et 2003, accompagnées de leur intervalle de confiance à 95%. L'allure de l'évolution temporelle suggère une relative stabilité, avec présence d'un minimum en 1992.

Figure 7: Variations temporelles des moyennes géométriques annuelles des concentrations en mercure dans le muscle dorsal du flet entre 1986 et 2003 (pour L < 300 mm), accompagnées de leur intervalle de confiance à 95%.



Discussion

La contamination de l'estuaire et de la baie de Seine par le cadmium et le mercure est bien documenté, tant par le suivi en amont de l'estuaire (barrage de Poses) que par les données RNO sur les moules.

Les apports en métaux traces par la Seine à son estuaire sont suivis par le Service de Navigation de la Seine en collaboration avec le Laboratoire régional de Rouen et le laboratoire de Biogéochimie des contaminants métalliques de l'Ifremer. Les figures 8 et 9 illustrent les variations temporelles de ces apports, évalués grâce à des prélèvements mensuels ou bimensuels pour la période d'étude (1986 - 2003). On remarque que les concentrations en cadmium diminuent depuis 1986. Les formes particulaires montrent une décroissance régulière d'un facteur 5 en 17 ans, passant d'environ 10 mg.kg⁻¹ en 1986 à 2 mg.kg⁻¹ en 2003. Les concentrations des formes dissoutes ont chuté d'un facteur voisin de 5 entre 1990 et 1995. Les teneurs en mercure montrent une évolution parallèle des formes particulaires et dissoutes, avec une augmentation de 1990 à 1993 (maxima respectifs d'environ 10 mg.kg⁻¹ et 10 ng.l⁻¹), puis une diminution rapide jusqu'en 1995.

Le suivi RNO sur les moules (figures 10 et 11) pour les points de prélèvement de l'estuaire (Villerville, Le Havre et cap de La Hève) montre des courbes en cloche avec un maximum entre 1990 et 1993 pour le cadmium et 1992 et 1995 pour le mercure. L'amplitude de la réduction des concentrations est surtout forte pour le cadmium, avec un facteur 10 entre les valeurs maximales et les minima actuels, alors que dans le cas du mercure il est plus proche d'un facteur 5.

Selon l'allure des courbes des figures 9 et 11, il semble que le maximum de concentration en mercure dans les moules est lié aux apports de la Seine. Par contre, les séries chronologiques du cadmium ne traduisent par la même situation : la diminution des apports de la Seine est continue (figure 8), alors que la distribution du cadmium chez les moules suit une courbe en cloche (figure 10). L'augmentation des rejets de cadmium, puis leur cessation en aval du barrage de Poses est une réalité bien documentée qui explique cette situation. Les moules à l'évidence tracent principalement la prédominance de ces derniers évènements.

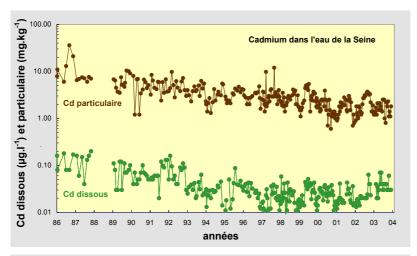


Figure 8: Variations temporelles des concentrations en cadmium dissous et particulaire dans les eaux de la Seine à Poses entre 1986 et 2004.

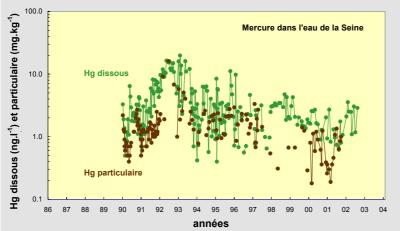


Figure 9: Variations temporelles des concentrations en mercure dissous et particulaire dans les eaux de la Seine à Poses entre 1989 et 2003.

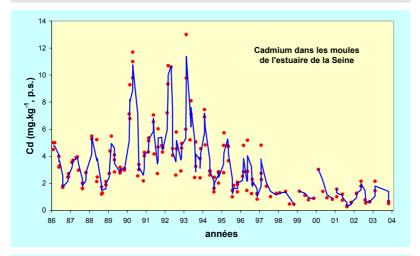


Figure 10 : Variations temporelles des concentrations en cadmium dans les moules de l'estuaire de la Seine et courbe de tendance en bleu. Résultats RNO obtenus sur les points de prélèvement "Villerville", "Le Havre" et "Cap de La Hève".

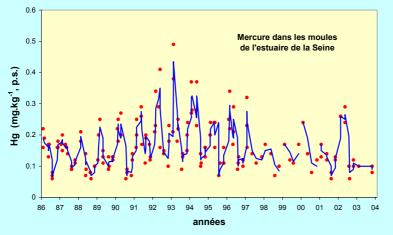


Figure 11 : Variations temporelles des concentrations en mercure dans les moules de l'estuaire de la Seine et courbe de tendance en bleu. Résultats RNO obtenus sur les points de prélèvement "Villerville", "Le Havre" et "Cap de La Hève".

Dans ce contexte, comment interpréter les variations des teneurs en cadmium et mercure chez le flet ? Pour le cadmium, on observe une augmentation suivie d'une diminution des concentrations dans les flets (figure 5). Cependant, l'augmentation est observable dès 1988, soit un à deux ans avant les moules (figure 10). La diminution semble également plus précoce. Dans le cas du mercure dans le flet (figure 7) on n'observe pas de variation temporelle en concordance avec celle des moules ou des apports fluviatiles (figures 11 et 9). Durant la période caractérisée par des fortes concentrations en mercure dans les moules comme dans les eaux de la Seine on observe de fortes variations chez le flet avec les plus faibles concentrations moyennes en 1992 et les plus fortes l'année suivant (figure 7).

Ces différences dans les réponses du flet pourraient être d'ordre écologique, lié à l'habitat et au régime du poisson. En effet, le flet présente la particularité d'être un poisson euryhalin. Les jeunes naissent en mer, puis se développent dans les milieux saumâtres et dulcicoles jusqu'à leur maturité sexuelle. A l'issue de la reproduction, qui s'effectue en mer, les géniteurs se dispersent à proximité de la côte ou viennent en estuaire. Les études réalisées sur le flet dans le cadre du programme Seine-aval (1996 et 1997) révèlent qu'en été les petits individus sont pêchés dans la baie de Seine en zone intertidale, la Fosse nord et dans le chenal (figure 1). Les individus moyens et grands sont pêchés en aval de Honfleur et dans la fosse sud. En hiver, les zones intertidales et la fosse sud sont désertées. Les petits individus sont alors trouvés en aval de Honfleur et dans la Fosse nord, alors que les moyens et les grands se tiennent à l'embouchure. Plusieurs changements sont donc à signaler : (1) le changement d'habitat selon l'âge du flet, (2) le changement du régime alimentaire par suite du changement d'habitat et (3) le changement du régime alimentaire par rapport à l'âge du flet.

Le changement d'habitat entraîne une modification du régime alimentaire qui peut elle-même impliquer des variations de la bioaccumulation des contaminants. On constate que dans le chenal, les flets consomment plus de crustacés et moins de mollusques mais que le pourcentage d'estomacs vides est de 70 % alors qu'il n'est que de 10 % dans la Fosse sud. En l'absence de ses proies préférentielles, le flet semble moins se nourrir dans le chenal. Les individus de 16 à 21 cm dépendent quantitativement des pectinidés, ainsi que de crevettes (Crangon, Palaemon). Leur régime alimentaire se diversifie avec les annélides (Arenicola, Nereis, Lanice) et quelques poissons. Les poissons supérieurs à 210 mm ont un régime alimentaire très orienté sur les bivalves et les pectinidés. Les gisements de Pectinaria et de Abra sont localisés à l'embouchure et à la Fosse sud. Toutes ces ressources ne subissent donc pas les mêmes impacts. Les espèces consommées dans la zone subtidale ne présentent pas les mêmes niveaux de contamination que celles des zones intertidales. La quantité ingérée par les poissons n'est pas non plus la même. Par ailleurs, les transferts de contaminants dans la chaîne alimentaire se font surtout par les proies les plus consommées quantitativement.

Un autre aspect déterminant dans l'hétérogénéité des taux de contamination par le cadmium est l'euryhalinité des flets. L'adaptation du flet à différentes salinités est due à sa capacité osmorégulatrice qui varie de 5% dans le sérum entre le milieu marin et le milieu dulcicole. Cette réponse adaptative modifie les volumes d'eau consommés par le flet, en vue de compenser le manque d'ions perdus par osmorégulation, la production d'urine, l'activité des pompes biologiques, et encore la perméabilité des branchies aux ions. Toutes ces modifications créent des différences dans les taux d'accumulation du cadmium entre les individus qui vivent dans l'eau à faible salinité comme en face de l'embouchure de la Seine et ceux qui vivent dans des endroits plus salés.

Pour le mercure des travaux ont montré que les taux de concentration chez le flet peuvent changer en moins de 50 jours en fonction de la concentration du milieu. Les migrations du flet dans le milieu estuarien peuvent donc être une des raisons de la forte variabilité des concentrations en mercure chez ce poisson. La gamme des

concentrations en mercure rencontrées en estuaire de Seine est très large comparativement à d'autres sites. Ceci suggère que le flet de Seine rencontre des situations de contamination extrêmement hétérogènes que seule la connaissance approfondie de ses migrations et de ses habitats pourrait expliquer. De plus, l'étendue de la période de suivi (18 années) augmente la probabilité d'obtenir des concentrations exceptionnellement fortes ou faibles. Les très fortes valeurs rencontrées traduisent toutefois que l'estuaire de la Seine est un milieu localement très contaminé par le mercure. Ceci est corroboré par l'hétérogénéité des niveaux de contamination des sédiments mesurés par le RNO et le Service de navigation de la Seine. En effet, les teneurs en mercure des sédiments de la région rouennaise peuvent atteindre jusqu'à 10 mg.kg⁻¹, alors que dans la baie de Seine elles ne dépassent pas 0,25 mg.kg⁻¹.

Conclusion

Malgré des protocoles rigoureux en accord avec les lignes directrices OSPAR, le suivi des tendances temporelles du cadmium et du mercure chez le flet ne montre pas de variation facile à mettre en parallèle avec les apports de l'amont à l'estuaire. Le suivi dans les moules, également mené par le RNO depuis 1979, donne un signal beaucoup plus exploitable et mieux relié à la connaissance que l'on a des apports amonts. On attribue cette différence de réponse à la plus grande complexité des voies de prise en charge de ces deux métaux par le flet. La diversité de l'habitat et du mode alimentaire de ce poisson est vraisemblablement à l'origine de ce constat.

Dans ces conditions, le suivi du cadmium et du mercure dans le flet, initié en 1986 sur les recommandations d'OSPAR, n'apporte aucun renseignement supplémentaire par rapport au programme de base du RNO et pourrait être interrompu.

Pour en savoir plus

Sur la vie du flet et son utilisation dans la surveillance

Cellule de suivi du littoral Haut-Normand. 1997. Recensement des poissons et analyse des régimes alimentaires du bar Dicentrarchus labrax et du flet Platychthys flesus de l'estuaire de Seine. In : Programme scientifique Seine aval, état d'avancement des travaux du programme coordonné de recherche sur l'estuaire de la Seine ; thèmes : édifices biologiques. Rapport 1996/FIN-4. Département de biologie, Université de Rouen, 262p.

Cossa D., Auger D., Averty B., Lucon M., Masselin P. et Noël J., 1992. Flounder (*Platychthys flesus*) muscle as an indicator of metal and organochlorine contamination of French Atlantic coastal waters. *Ambio*, **21**: 176-182.

Sur les méthodes d'analyse :

Chiffoleau J-F., Auger D., Chartier E. et Grouhel A., 2003. *Dosage de certains métaux traces (Ag, Cd, Cu, Cr, Ni, Pb, V, ZN) dans les organismes marins par absorption atomique*. Méthodes d'analyse en milieu marin. Co-édition Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISBN 2-84433-114-9, 36p.

Cossa, D., Coquery, M., Nahklé, K., et Claisse, D. 2002a. *Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins*. Méthodes d'analyse en milieu marin. Co-édition Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISBN 2-84433-105-X, 26p.

Remerciements:
Merci à Gerald Leroy
et Marielle Olivier du
Service de Navigation
de la Seine (Rouen)
pour la fourniture des
données de suivi du
cadmium à Poses.

Coordination et réalisation : Didier CLAISSE Sauf indication contraire, l'affiliation des auteurs est Ifremer Cartes des pages 2 et 40 : Bernard RAFFIN Carte de la page 16 : Cédric FISSON

Impression et couverture : Goubault S.A. - B.P. 38. - 44240 La Chapelle / Erdre - Tél. 02 51 12 75 75 Dépôt légal 4^{ème} trimestre 2005 ISSN 1620 - 1124



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



Centre de Nantes Département Biogéochimie et Ecotoxicologie BP 21105, 44311 NANTES CEDEX 3