Programme
des Nations Unies
pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.5/Inf.6
15 mars 1989

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

Réunion des chercheurs responsables
des programmes de surveillance continue

Athènes, 20-23 Mars 1989

EVALUATION DES DONNEES DE LA SURVEILLANCE CONTINUE DE MED POL - PHASE II

Partie IV - Hydrocarbures de pétrole et hydrocarbures chlorés dans les zones côtières et les zones de référence

PNUE
Athènes, 1989

Le présent document a été rédigé par M. J. Albaigés en sa qualité de consultant PNUE/FAO. Les vues exprimées dans le document sont celles de l'auteur et ne représentent pas nécessairement les vues du PNUE ou des organisations coopérantes du MED POL. Les appellations employées dans ce document et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du PNUE, ou des organisations coopérantes du MED POL aucune prise de position quant au statut juridique des pays, territoires, villes ou zones, ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites.

Programme des Nations Unies pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.5/Inf.6
15 mars 1989

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

Réunion des chercheurs responsables
des programmes de surveillance continue

Athènes, 20-23 Mars 1989

EVALUATION DES DONNEES DE LA SURVEILLANCE CONTINUE DE MED POL - PHASE II

Partie IV - Hydrocarbures de pétrole et hydrocarbures chlorés dans les zones côtières et les zones de référence

PNUE
Athènes, 1989

TABLE DES MATIERES

		Page No.
1.	INTRODUCTION	1
2.	DESCRIPTION DES DONNEES ET CONTROLE DE LEUR QUALITE	1
3.	CLASSEMENT DES DONNEES SOUMISES	10
4.	CONSIDERATIONS D'ORDRE METHODOLOGIQUE	11
5.	EVALUATION DES DONNEES	15
	5.1 Hydrocarbures dans l'eau de mer	16
	5.2 Hydrocarbures dans les sédiments	19
	5.3 Composés chlorés dans les sédiments	21
	5.4 Composés chlorés dans les organismes	27
6.	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	33
ANNEXE		37

1. INTRODUCTION

Les Etats côtiers méditerranéens, en tant que Parties contractantes à la Convention de Barcelone et aux Protocoles y relatifs, sont légalement tenus de planifier et d'exécuter des programmes nationaux de surveillance continue pour un certain nombre de contaminants dans différentes matrices marines, et d'en notifier les données à l'Unité de coordination (Unité MED) sise à Athènes. Dans ce cadre, d'importantes quantités de données s'accumulent à l'Unité d'Athènes sans qu'il ait été jusqu'ici procédé à une évaluation de leur qualité et de leur signification.

Le présent rapport a pour objet de passer en revue les informations disponibles sur les hydrocarbures de pétrole et les hydrocarbures organochlorés dans l'eau de mer, les sédiments et les organismes marins afin d'évaluer l'état actuel de contamination de la Méditerranée et, partant, d'identifier éventuellement des tendances géographiques et temporelles ainsi que de formuler quelques lignes directrices pour l'amélioration des programmes de surveillance continue à l'avenir.

2. DESCRIPTION DES DONNEES ET CONTROLE DE LEUR QUALITE

Les rapports du MED POL soumis par les Coordonnateurs nationaux à l'Unité MED contenaient des données sur les composés surveillés qui revêtaient une grande diversité de présentation avec une couverture assez dispersée des zones géographiques et des périodes allant de 1981 à 1987.

Les données sur les organismes étaient habituellement présentées sur le formulaire type, bien que, dans de nombreux cas, les rubriques ne fussent pas correctement remplies. Fréquemment, les informations sur les sites d'échantillonage, le matériel de référence, etc. étaient exposées d'une manière peu explicite ou omises. Les données sur l'eau de mer étaient présentées sur le formulaire type, sur des listages informatiques et sur des tableaux insérés dans des rapports étendus, parfois avec des renseignements complémentaires insuffisants (comme les coordonnées, par exemple) et pas toujours faciles à identifier. L'absence d'un formulaire type de notification des résultats concernant les sédiments a engendré un ensemble de données contenant des renseignements disparates sur les caractéristiques des sédiments, à savoir granulométrie, fraction analysée, etc. Tous ces éléments particuliers ont posé une série de problèmes quand il a fallu obtenir un ensemble cohérent de données aux fins d'évaluation.

Néanmoins, une base de données informatisée comprenant tous les renseignements disponibles a pu être bâtie. Les tableaux I et II offrent une récapitulation établie par matrice, pays et année pour les hydrocarbures et les composés chlorés, respectivement.

Comme on peut le constater, les ensembles de données les plus riches concernent les hydrocarbures de pétrole dans l'eau de mer et les composés chlorés dans les organismes, soit 998 et 780 échantillons analysés respectivement. Toutefois, ces données n'ont été communiquées que par un nombre restreint de pays (six et huit respectivement), sans

Tableau I

Nombre d'échantillons analysés pour les hydrocarbures.

	Eau de mer							Sédiment							Organismes							Total
Année/ Pays	81	82	83	84	85	86	87	81	82	83	84	85	86	87	81	82	83	84	85	86	87	
Chypre			16	8	12	11					6	12	7									72
Total							47							25							0	
Espagne	47	119	77							31												274
Total							243							31							0	
France			76	59																		135
Total							135							0							0	
Malte				51	78	8	8															145
Total							145							0							0	
Turquie	1		109	95	83	36				10	43	53										430
Total							324							106							0	
Yougoslavie			9	55	25	15				2	7	10	4						5			132
Total							104							23							5	
Echantil-lons/Année	48	119	287	268	198	70	8	0	0	43	56	75	11	0	0	0	0	0	5	0	0	1188
Totaux							998							185							5	

Tableau II

Nombre d'échantillons analysés pour les composés chlorés.

	Eau de mer							Sédiment							Organismes							Total
Année Pays	81	82	83	84	85	86	87	81	82	83	84	85	86	87	81	82	83	84	85	86	87	
Algerie																			1	3		4
Total							0							0							4	
Chypre											7	6					5	1	1	5		25
Total							0							13							12	
Espagne								35	64	20	1					43	17	205	297	1		683
Total							0							120							563	
France		134	108																			242
Total							242							0							0	
Italie																					8	8
Total							0							0							8	
Liban																		5				5
Total							0							0							5	
Malte																	1	17	10	9	10	47
Total							0							0							47	
Turquie																		5	5			10
Total							0							0							10	
Yougoslavie									2	9	16	23	12			2	13	41	43	32		193
Total							0							62							131	
Echantil-lons/Année	0	0	134	108	0	0	0	35	66	29	24	29	12	0	0	45	36	274	357	50	18	1217
Totaux							242							195							780	

aucune contribution de la part des pays de la rive sud de la Méditerranée, si l'on excepte les 4 valeurs provenant de l'Algérie. On trouvera sur la figure 1 les zones côtières surveillées. Des représentations plus détaillées de ces zones figurent à l'annexe.

D'autre part, on ne relève guère de concordance entre les pays tant en ce qui concerne les périodes que les matrices surveillées, ce qui rend difficile toute tentative pour établir une corrélation à l'échelle globale. La période la plus correctement couverte va de 1983 à 1985 pour les matrices et les contaminants sus-mentionnés. Cependant, en ce qui concerne les composés chlorés dans les organismes, il convient de remarquer que 72% des valeurs n'ont été communiquées que par un seul pays (Espagne). Le tableau III récapitule les espèces biotiques analysées et illustre une fois de plus la difficulté qu'il y a à comparer les données sur une base géographique et chronologique. De fait, très peu de pays ont soumis des données sur les espèces Mytilus, Mullus et Parapenaeus dont la surveillance était recommandée. Par conséquent, la première conclusion à tirer de ce rapport est que les données disponibles sont loin de fournir une information cohérente pour procéder à un bilan global de l'état de contamination de la Méditerranée.

L'un des objectifs majeurs de tout programme régional de surveillance continue ne consiste toutefois pas à fournir seulement une masse importante de données mais aussi à permettre l'intercomparaison des résultats analytiques obtenus par les divers laboratoires. En vue d'améliorer la qualité de ces résultats, plusieurs stages de formation et exercices d'inter-étalonnage ont été organisés par les laboratoires participants entre 1984 et 1987. Les exercices portaient principalement sur l'analyse des composés organochlorés dans des échantillons d'homogénat de moules lyophilisé (MA/OC) et de sédiment (SD/OC).

En 1987, un stage de formation et un exercice d'inter-étalonnage ont été pareillement organisés pour l'analyse des hydrocarbures de pétrole dans des échantillons de sédiment (SD-K) et de biotes (MA-K). Malheureusement, il n'a pas été possible de procéder à des contrôles de la qualité des données pour les contaminants dissous/dispersés dans l'eau de mer, du fait qu'on ne disposait pas de matériel de référence.

Les laboratoires qui ont notifié les données évaluées sont recensés sur le tableau IV, lequel précise également ceux qui ont inter-étalonné leurs méthodes. Certains des échantillons de référence avaient été préalablement utilisés dans un cycle d'exercices d'inter-étalonnage à une échelle plus vaste, ce qui a permis d'évaluer le niveau performant des laboratoires de la région par rapport à d'autres apparemment plus expérimentés.

Comme il ressort du tableau V, le niveau de confiance estimé de l'analyse des composés chlorés dans des échantillons du milieu marin se situe dans une fourchette de 30 à 50% de l'écart type, selon la nature du contaminant. Lors de nouveaux exercices, en dépit du fait que 75% des laboratoires participants utilisaient la même procédure d'extraction/purification et les mêmes tests de confirmation, les écarts types obtenus étaient encore supérieurs à 40% de la moyenne, soit un pourcentage considérablement plus élevé que celui de 15%

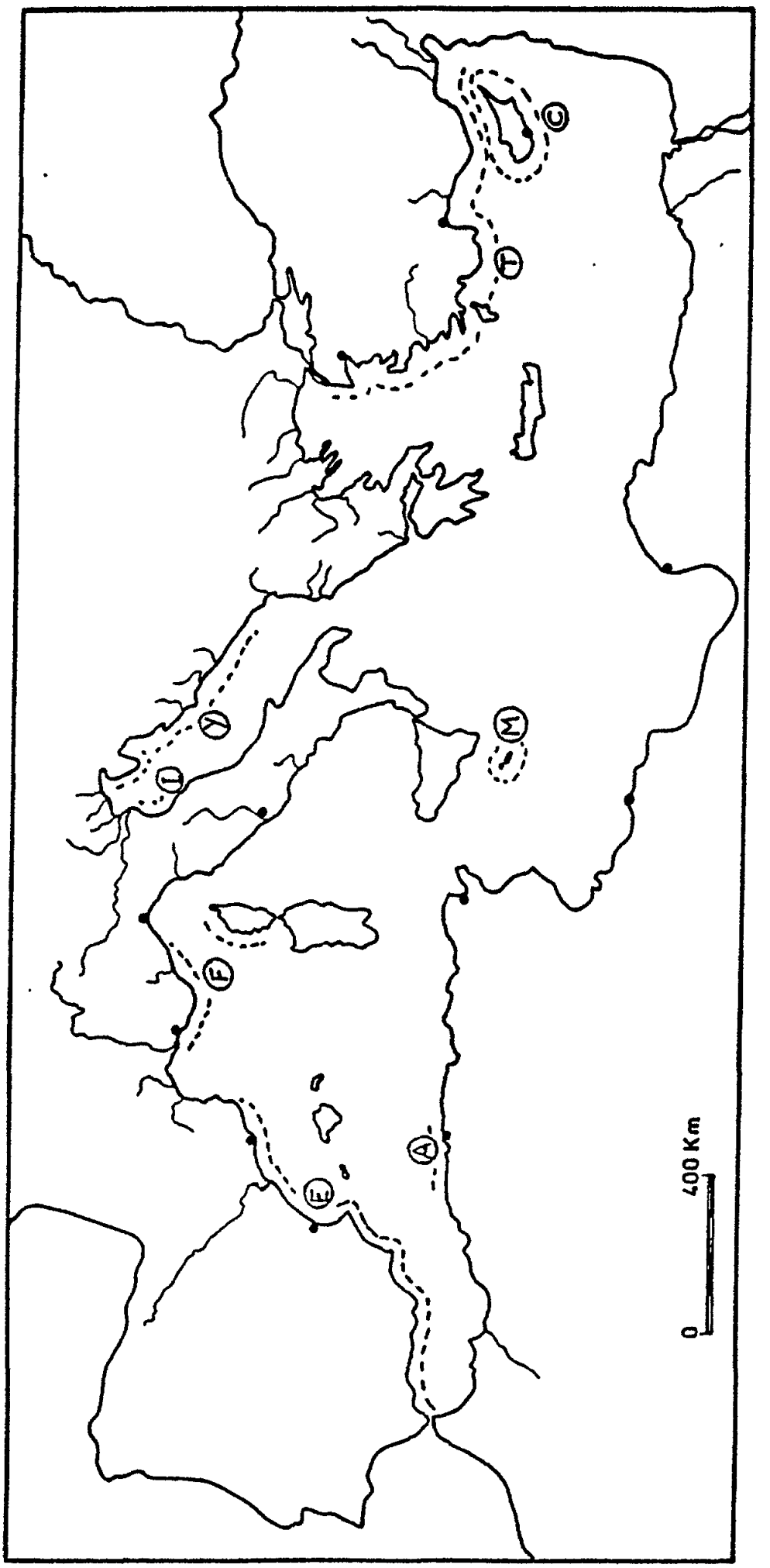


Fig. 1 Zones côtières faisant l'objet d'une surveillance continue de la contamination par les hydrocarbures de pétrole et les hydrocarbures chlorés

Tableau III

Type d'organismes soumis à l'analyse des composés chlorés par pays.

Groupe/ Sous-gr.	Groupe	Nom	Echant. Algerie	Echant Chypre	Echant. Espagne	Echant. France	Echant. Italie	Echant. Liban	Echant Malte	Echant. Turquie	Echant Yougoslavie	Total
BM		BIVALVES - MYTILUS	3	0	112	0	0	0	0	0	116	231
BV		BIVALVES - VENUS	0	0	37	0	0	0	0	0	0	37
BZ		BIVALVES - DIVERS	0	0	34	0	8	0	0	0	0	42
FM		POISSON - MULLUS	0	12	195	0	0	3	11	2	0	223
FP		POISSON - PAGELLUS	0	0	18	0	0	0	0	0	2	20
FS		POISSON - SARDINA	0	0	35	0	0	0	0	0	0	35
FT		POISSON - TRACHURUS	0	0	0	0	0	0	7	0	0	7
FU		POISSON - THUNNUS	0	0	17	0	0	0	0	0	0	17
FX		POISSON - XIPHIAS	0	0	0	0	0	0	11	0	0	11
FZ		POISSON - DIVERS	0	0	7	0	0	0	0	8	0	15
P		PLANCTON	0	0	1	0	0	0	0	0	14	15
SA		CREVETTE - ARISTEUS	0	0	28	0	0	0	0	0	0	28
SP		CREVETTE - PARAPENAEUS	0	0	43	0	0	2	13	0	0	58
SS		CRABES	0	0	26	0	0	0	0	0	0	26
SZ		CRUSTACES-DIVERS	0	0	8	0	0	0	1	0	0	9
Z		AUTRES ORGANISMES	1	0	2	0	0	0	4	0	0	7
Total			4	12	563	0	8	5	47	10	132	781

Tableau IV

Laboratoires ayant communiqué des données sur les hydrocarbures et les composés chlorés en Méditerranée au cours du programme MED POL - Phase II. Les références entre parenthèses correspondent aux codes des échantillons d'inter-étalonnage analysés par chaque laboratoire.

Algérie -	Institut National des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral. Alger
Chypre -	Ministry of Agriculture and Natural Resources. Department of Fisheries. Nicosia (MA-M-2/OC;MA-A-3/OC;MA-B-3/OC;SD-M-1/OC; MA-K-1; SD-K-1).
France -	Agence de Bassin Rhone-Méditerranée-Corse. IFREMER. Brest (SD-M-1/OC)
Italie -	Regione Emilia Romagna. Assessorato Ambiente e Difesa del Suolo.
Liban -	Marine Research Centre. NCSR. Lebanon
Malte -	Toxicology Unit St.Luke's Hospital. G'Mangia (MA-A-3/OC;MA-B-3/OC)
Espagne -	Departamento de Química Analítica. Universidad de Valencia. Valencia 9MA-M-2/OC;SD-M-1/OC)
	Centro Universitario de Castellon. Castellón. 9MA-M-2/OC;SD-M-1/OC
	Instituto Químico de Sarria. Barcelona. 9MA-M-2/OC;SD-M-1/OC)
	Instituto de Ciencias del Mar. C.S.I.C. Barcelona (MA-M-2/OC;SD-M-1/OC)
	Escuela Nacional de Sanidad. Madrid (MA-M-2/OC; MA-K-1; SD-K-1).
	Centro Ocenoagráfico del Mar Menor. S. Pedro del Pinatar. (MA-M-2/OC;SD-M-1/OC)
Turquie -	Institute of Marine Sciences and Technology. Izmir. Middle East Technical University. Edemli-Icel (MA-K-1; SD-K-1)
Yougoslavie-	Centre for Marine Research, "Ruder Boskovic" Institute, Rovinj (MA-M-2/OC;MA-A-3/OC;MA-B-3/OC)
	Centre for Marine Research "Ruder Boskovic" Institute, Zagreb (MA-M-2/OC;MA-K-1; SD-K-1)
	Institute of Oceanography and Fisheries, Split (MA-K-1; SD-K-1)

Tableau V

Pourcentage de l'écart type des valeurs, d'après le rapport sur l'inter-étalonnage des dosages des composés organochlorés dans des échantillons du milieu marin (avril 1980).

	Tous les labor. participants	En éliminant les données selon les critères de Dixon	Les seuls labor. ayant participé à des exercices antérieurs d' inter-étalonnage
MA-M-1			
Lindane	140	43	13
pp'DDT	59	59	48
PP'DDD	63	36	19
PP'DDE	130	48	40
PCB	55	55	29
SD-M-1			
Lindane	220	22	-
pp'DDT	160	51	41
pp'DDD	190	30	57
pp'DDE	200	47	26
PCB	33	33	22

Tableau VI

Concentrations de composés organochlorés (% E.T.) dans le sédiment (SD-M-1/OC) communiquées en ng g^{-1} poids sec, après élimination des valeurs excentriques selon le test de Dixon.

	Tous les labor.	Labor. méditer. seulement
Lindane	0,9 (22%)	0,9 (72%)
pp'DDT	15 (51%)	10,2 (50%)
pp'DDD	8,4 (30%)	5,6 (36%)
pp'DDE	3 (47%)	5,7 (47%)
PCB (DP-6)	210 (33%)	-
(Aroclor 1254)	-	430 (98%)
(Aroclor 1260)	-	170 (34%)
Dieldrin	25 (44%)	15 (130%)

Tableau VII

Concentrations de composés organochlorés (% E.T.) dans l'homogénat de moules (MA-M-2/OC) communiquées en ng g^{-1} poids sec, après élimination des valeurs excentriques selon le test de Dixon.

	Tous les labor.		Labor. méditer. seulement	
Lindane	2,1	(51%)	2,1	(48%)
HCB	1	(60%)	0,9	(78%)
pp'DDT	33	(58%)	35	(46%)
pp'DDD	36	(42%)	37	(41%)
pp'DDE	37	(54%)	37	(57%)
PCB				
(Aroclor 1254)	590	(64%)	430	(49%)
(Aroclor 1260)	180	(29%)	-	

généralement relevé pour l'analyse des métaux lourds. Une comparaison des résultats obtenus sur le même matériel de référence par des laboratoires méditerranéens et par d'autres laboratoires internationaux (tableaux VI et VII) indique un niveau performant similaire chez les deux groupes.

Sur la base des données soumises par chacun des laboratoires participants de la région, on a procédé à une estimation arbitraire (tableau VIII) en vue d'une évaluation préliminaire du niveau performant des laboratoires MED POL. Concrètement, la quasi totalité des laboratoires ont subi le test de Dixon pour l'élimination des valeurs excentriques. Toutefois, quand une précision meilleure que 40% de la moyenne (après élimination des excentriques) était imposée, seuls 70-75% des laboratoires ayant analysé des composés chlorés et 60% de ceux ayant analysé des hydrocarbures répondaient au critère ci-dessus. Apparemment, l'analyse des constituants individuels pose davantage de difficultés que celle des familles de composés (comme les PCB ou les hydrocarbures de pétrole), ce qui n'a rien de surprenant si l'on considère que tous les laboratoires avaient eu recours à l'analyse GC sur colonnes garnies. En général, l'analyse des composés chlorés, notamment dans les biotes, est suffisamment bien couverte et réalisée, tandis que celle des hydrocarbures nécessiterait d'être développée dans la région.

Pour faciliter la validation des données MED POL soumises à l'Unité, les Coordonnateurs nationaux devraient être impérativement tenus de communiquer, conjointement avec les données, les résultats analytiques obtenus pour les échantillons de référence, en indiquant également la variabilité intrinsèque à chaque laboratoire. Invariablement, cette analyse de l'assurance de la qualité est omise dans les rapports de la surveillance continue. Il est manifeste, dans le même temps, qu'avant d'entreprendre tout programme de surveillance continue et de commencer à recueillir des données, les laboratoires concernés devraient être validés lors d'un cycle d'inter-étalonnage.

Tableau VIII

Estimation du niveau performant des laboratoires MED POL pour l'analyse de quelques contaminants organiques dans des échantillons de sédiment et de biote.

	SEDIMENT			BIOTES		
	Total des labor. ayant notifié	Après le test de Dixon	Mieux que 40% E.T.	Total des labor. ayant notifié	Après le test de Dixon	Mieux que 40% E.T.
HCB	2	2	2 (100%)	4	3	3 (75%)
Lindane	6	5	4 (67%)	9	7	2 (22%)
DDE	7	7	5 (71%)	11	10	7 (64%)
PCB	7	7	5 (71%)	12	12	9 (75%)
PH	5	5	3 (60%)	5	5	3 (60%)

3. CLASSEMENT DES DONNEES SOUMISES

En tenant dûment compte des résultats communiqués lors des exercices d'inter-étalonnage et en les étendant aux données de la surveillance continue, il est possible de procéder à une évaluation provisoire de la qualité de la base de données.

Les données reçues à l'Unité MED ont été classées selon les critères suivants:

Données du groupe I: provenant de laboratoires participant aux exercices d'inter-étalonnage et obtenant des résultats acceptables;

Données du groupe II: provenant de laboratoires participant aux exercices d'inter-étalonnage, mais communiquant des résultats médiocres (exclus par le test de Dixon);

Données du groupe III: non étayées par des pratiques de contrôle de la qualité des données.

Les résultats du classement ci-dessus sont indiqués sur le tableau IX. En dépit du fait que cette évaluation est assez grossière, puisque dans certains cas les donnés soumises l'avaient été avant que le laboratoire concerné n'eût pris part à des exercices de contrôle de la qualité et que dans d'autres cas un seul résultat était communiqué pour un échantillon de référence, il importe de remarquer qu'il n'existe aucun moyen de prouver l'exactitude des analyses de l'eau de mer. Cependant, la plupart des données relatives aux sédiments et aux

Tableau IX

Classement provisoire des résultats soumis par les laboratoires MED POL au sujet des hydrocarbures de pétrole (A) et des hydrocarbures chlorés (B) dans des échantillons marins.

	Groupe	Eau de mer	Sédiment	Organismes
A	I	-	79	5
	II	-	106	-
	III	998	-	-
B	I	-	195	590
	II	-	-	163
	III	242	-	27
TOTAUX	I	-	274 (72%)	595 (76%)
	II	-	106 (28%)	163 (21%)
	III	1240 (100%)	-	27 (3%)

biotes (72% et 88% respectivement) peuvent être considérées comme acceptables. A cet égard, les exercices d'inter-étalonnage organisés dans la région, associés à des activités de formation, ont été très fructueux pour améliorer la qualité des données obtenues dans le cadre de la surveillance continue.

4. CONSIDERATIONS D'ORDRE METHODOLOGIQUE

Les tableaux X, XI et XII récapitulent les méthodes d'analyse qui ont été utilisées dans les divers pays.

La procédure suivie pour les hydrocarbures dissous/dispersés (DDPH) dans l'eau de mer est celle qui est la plus uniformément appliquée (tableau X) en raison de l'existence d'une méthode de référence (IOC M/G No.13). La méthodologie est bien établie et aisée à contrôler pour les blancs, si bien qu'on ne devrait pas s'attendre à des disparités importantes pour ce stade de l'analyse. D'ordinaire, l'extraction est effectuée avec CCl_4, bien que, plus récemment, on ait proposé l'hexane du fait de sa toxicité plus faible. Toutefois, les résultats obtenus par les deux méthodes devraient, en principe, être intercomparables. La quantification par fluorescence UV est le plus souvent basée sur les équivalents chrysène, bien que les données plus anciennes (1981-1983) fussent communiquées en équivalents pétrole brut, ce qui les a rendues pratiquement inutiles dans le cadre du MED POL.

La nécessité de suivre la procédure de référence, en recourant au chrysène comme norme de quantification, devrait être soulignée parmi les laboratoires participants, afin d'assurer l'harmonisation de la base de données. En outre, il conviendrait de formuler des

Tableau X

Méthodes d'analyse utilisées par les différents laboratoires pour l'eau de mer.

	- Hydrocarbures		
CHYPRE	Echantillonnage avec des flacons en verre à 1 m de profondeur dans l'eau de mer	Extraction par 2x50 ml de CCl_4	Analyse par fluorescence UV Résultats en µg l^{-1} d'éq. chrysène
FRANCE	Id.	Id.	Id.
MALTE	Id.	Id.	Id.
ESPAGNE	Id.	Id.	Id.
TURQUIE	Id.	Id.	Id.
YOUGOSLAVIE	Echantillonnage avec des flacons en verre à 1 m de profondeur dans l'eau de mer	Extraction par 2x50 ml d'hexane	Purification par l'alumine (+5% eau) et élution par benzène/pentane, 30:70 analyse par fluorescence UV. Résultats en µg l^{-1} d'éq. pétrole brut du Koweit (1983) ou d'équivalent chrysène (1986) corrigé pour tenir compte de l'auto-extinction (quenching)
	- Composés chlorés		
FRANCE	Echantillonnage avec des flacons en verre (2 l)	Extraction par hexane/éther (85:15)	Analyse par la technique GC-ECD après purification sur Florisil

Tableau XI

Méthodes d'analyse utilisées par les divers laboratoires pour les sédiments.

	- Hydrocarbures		
CHYPRE	Prélèvements de benne "en orange" (couche superficielle de 5 cm d'épaisseur)	Extraction par KOH/ MeOH et partition dans le pentane	Purification par l' alumine (+5% d'eau) Analyse par fluorescence UV Résultats en $\mu g\ g^{-1}$ d'éq. chrysène
ESPAGNE	Prélèvements de benne normale	Extraction par CH_2Cl_2/MeOH	Purification par silice-alumine (1:1, + 5% d'eau) Analyse par GC
TURQUIE	Prélèvements de benne normale	Extraction par KOH/ MeOH et partition dans le pentane	Analyse par fluor. UV Résultats en $\mu g\ g^{-1}$ d'éq. chrysène
YOUGOSLAVIE	Echantillon de benne normale	Extraction par KOH/ MeOH et fractionnement dans l'hexane	Purification par alumine (+ 5% d'eau) Analyse par fluor.UV Résultats en $\mu g\ g^{-1}$ d'éq. chrysène
	- Composés chlorés		
CHYPRE	Extraction au Soxhlet par l'hexane	Purification: KCN pour désulfuration; H_2SO_4 concentré et chromatographie sur gel de silice fr. I : hexane fr. II: Et_2O/hexane (25:75)	Analyse par GC-ECD sur colonne garnie 2,5% QF-1,2% DC-200 Confirmation par KOH en milieu alcoolique
ESPAGNE	Pas de renseignements	-	-
YOUGOSLAVIE	Extraction au Soxhlet par l'hexane	Purification: KCN pour désulfuration et chromatographie sur colonne d' alumine	Analyse par GC-ECD sur colonne garnie

Tableau XII

Méthodes d'analyse utilisées par les divers laboratoires pour les organismes.

	- Composés chlorés		
ALGERIE	Pas de renseignements		
CHYRPE	Extraction au Soxhlet par Na_2SO_4 + hexane	Purification par H_2SO_4 concentré et chromatographie sur colonne de gel de silice: fr. I : hexane fr. II: ET_2O/hexane (25:75)	Analyse par GC-ECD sur colonne garnie 1,5% OV- Résultats en µg g^{-1} poids frais
ESPAGNE	Extraction au Soxhlet par Na_2SO_4 + hexane	Purification par H_2SO_4 concentré	Analyse par GC-ECD sur colonne garnie 1,5% OV-17+1,95% QF.1 Confirmation par KOH en milieu alcoolique
ITALIE	Extraction par acétone/CH_2Cl_2	Purification par GPC	Analyse par GC-ECD
LIBAN	Extraction au Soxhlet par Na_2SO_4 + hexane	Purification par H_2SO_4 concentré	Analyse par GC-ECD sur colonne garnie 1,5% OV-17+1,95% QF.1 Confirmation par KOH en milieu alcoolique
MALTE	Extraction au Soxhlet Na_2SO_4 + hexane	Purification par H_2SO_4 concentré et chromatographie sur colonne de gel de silice	Analyse par GC-ECD Confirmation par KOH en milieu alcoolique
YOUGOSLAVIE	Extraction au Soxhlet par l' hexane ou homogénéisation par acétone/hexane	Purification par H_2SO_4 concentré et chromatographie sur colonne de gel de silice	Analyse par GC-ECD sur colonne garnie 15% SE-30

recommandations spéciales concernant l'échantillonnage à partir des navires ou embarcations afin d'éviter la contamination due à des sources locales.

Les composés chlorés dans l'eau de mer n'ont été analysés que par la France, selon sa propre procédure.

Les hydrocarbures sont également déterminés dans les sédiments selon une méthode de référence (M/G No.11). Les résultats sont exprimés en équivalents chrysène, comme pour les DDPH (tableau XI). Dan un cas, la chromatographie gazeuse (GC) a été utilisée pour quantifier les hydrocarbures saturés. Comme les techniques GC haute résolution ne sont guère appliquées dans la région, il serait opportun que les laboratoires continuent à employer la fluorescence UV pour la quantification et qu'ils communiquent les données en unités chrysène. Un point important et sur lequel il convient d'insister, dans l'analyse des sédiments, concerne la manipulation des échantillons et notamment le tamisage destiné à homogénéiser la fraction analysée.

S'agissant de l'analyse des composés chlorés, la plupart des laboratoires ont recouru, tant pour les sédiments que pour les organismes, à l'extraction au Soxhlet par l'hexane, à la purification de l'extrait par H_2SO_4 concentré, analyse par GC-ECD et confirmation par traitement au KOH en milieu alcoolique. Cette procédure facilite grandement l'intercomparaison de toutes les données existantes bien que, dans de nombreux cas, il ne soit communiqué aucune indication d'unités, normes, limites de confiance, etc. Une question qui se posera probablement dans le proche avenir concerne l'adoption de congénères individuels pour la quantification des PCB, laquelle nécessite également la technique GC haute résolution.

Au stade actuel, il apparaît qu'il ne se pose pas de problèmes méthodologiques majeurs dans la région, du moins dans la partie nord, pour le développement à long terme du programme MED POL en matière d'hydrocarbures chlorés et d'hydrocarbures de pétrole. La fluorescence UV pour les hydrocarbures de pétrole aromatiques et le procédé GC-ECD pour les composés chlorés sont largement appliqués. Toutefois, à moyen terme, il serait plus judicieux d'introduire aussi les techniques GC haute résolution afin de permettre la quantification des hydrocarbures et des composés chlorés d'une manière plus fiable.

Définir clairement les procédures d'analyse déjà disponibles pour les différentes déterminations et matrices, inciter les laboratoires à participer aux activités de formation et aux exercices d'intercomparaison, telles sont quelques-unes des initiatives qui pourraient être développées en vue d'améliorer la qualité et la signification de la base de données.

5. EVALUATION DES DONNEES

Etant donné que le présent rapport a pour objet d'inférer les niveaux et tendances de la contamination à l'échelon régional, seules des données suffisamment représentatives sur le plan de leur répartition temporelle et géographique doivent être prises en compte.

5.1 Hydrocarbures dans l'eau de mer

Bien que cet ensemble de données n'ait pas été validé, il est de loin le plus riche et le plus largement représenté dans la région, de sorte qu'il mérite un examen général. D'autre part, la procédure d'analyse correspondante est assez simple et elle a fait l'objet de démonstrations détaillées auprès de tous les laboratoires participants, si bien que l'on peut postuler un degré de confiance acceptable pour les résultats.

Le tableau XIII récapitule les données moyennes par pays et par année. Certaines valeurs sont exprimées en équivalents de pétrole brut (indiquées par des astérisques), ce qui introduit un facteur déroutant 7 à 10 fois plus élevées que celles communiqués en equivalents chrysène. Par conséquent, il a été procédé à un deuxième calcul qui ne portait que sur les données notifiées en équivalents chrysène (voir tableau XIV). Les 822 valeurs restantes indiquent la répartition de la fréquence telle que celle-ci est représentée sur les figures 2 et 3 et elles donnent, pour les zones côtières du nord de la méditerranée, une concentration moyenne globale égale à 1,5 $\mu g\ l^{-1}$ (en éq. chrysène), la plus faible concentration étant relevée à Malte, soit 0,4 $\mu g\ l^{-1}$. Si nous considérons arbitrairement comme valeurs des "zones critiques" celles qui présentent des écarts positifs deux fois supérieurs à la moyenne, et si nous les écartons de l'ensemble de données, nous obtenons un nouveau listage (tableau XV) qui offre les valeurs de base et les valeurs côtières normales. Si l'on considère qu'une moyenne de 20% des valeurs les plus faibles est représentative des stations côtières de base ou de référence et que la moyenne restante de 80% est représentative de l'ensemble des zones côtières, on peut conclure que 0,02 $\mu g\ l^{-1}$ et 1,2 $\mu g\ l^{-1}$ sont respectivement les niveaux de concentrations caractéristiques des zones précitées en Méditerranée.

Seules 4% des stations sont, en principe, identifiables comme "sites critiques". Elles englobent des sites des côtes espagnole, française et turque ainsi que certaines zones restreintes de Chypre, de Malte et de la Yougoslavie. Dans l'ensemble, des valeurs dépassant 3-5 $\mu g\ l^{-1}$ semblent déjà traduire la manifestation d'apports pétrogènes, et des concentrations dépassant 10 $\mu g\ l^{-1}$ sont caractéristiques de zones urbaines ou industrielles contaminées.

A partir des données disponibles, il est difficile de tirer des conclusions d'ordre général sur les tendances temporelles ou géographiques de la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures de pétrole. En principe, il semble que les niveaux côtiers soient similaires en Méditerranée orientale et en Méditerranée occidentale, assurant à Malte une position adéquate pour des observations de base. Bien que, d'une façon générale les valeurs plus récentes soient les valeurs plus faibles (voir tableau XIV), nous ne pensons pas qu'il faille en inférer une tendance temporelle mais probablement l'indice d'une meilleure exécution des analyses en ce qui concerne l'échantillonnage et la réduction des valeurs des blancs. Enfin, on n'a observé par ailleurs aucune corrélation statistique avec des paramètres hydrographiques tels que la température et la salinité. Toutefois, dans certaines zones (Chypre, par exemple), on a relevé une corrélation négative avec la profondeur de l'eau ($r = 0,755$), ce qui fait ressortir la cohérence des valeurs obtenues.

Tableau XIII

Récapitulation des concentrations de DDPH dans l'eau de mer par pays et par année. Les valeurs sont données en µg l^{-1} d'éq. chrysène, à l'exception de celles marquées par un astérique.

				Moyenne	Ecart type	Cas
Pour l'ensemble de la population				12,18	47,42	998
PAYS	C		CHYPRE	3,01	3,43	47
ANNEE		1983		6,95	3,26	16
ANNEE		1984		1,58	0,45	8
ANNEE		1985		0,78	0,26	12
ANNEE		1986		0,75	0,20	11
PAYS	E		ESPAGNE	43,29	82,88	243
ANNEE		1981		155,63	101,07	47*
ANNEE		1982		25,36	60,31	119*
ANNEE		1983		2,41	6,34	77
PAYS	F		FRANCE	1,21	5,06	135
ANNEE		1983		1,05	4,16	76
ANNEE		1984		1,41	6,05	59
PAYS	M		MALTE	0,43	0,61	145
ANNEE		1984		0,51	0,56	51
ANNEE		1985		0,42	0,68	78
ANNEE		1986		0,20	0,16	8
ANNEE		1987		0,28	0,26	8
PAYS	T		TURQUIE	1,85	3,68	324
ANNEE		1981		1,51	0,0	1
ANNEE		1983		1,91	3,14	109
ANNEE		1984		1,68	4,55	95
ANNEE		1985		2,48	3,83	83
ANNEE		1986		0,67	1,39	36
PAYS	Y		YOUGOSLAVIE	6,48	50,11	104
ANNEE		1983		67,44	166,51	9*
ANNEE		1984		0,98	2,25	55
ANNEE		1985		0,33	0,34	25
ANNEE		1986		0,36	0,39	15

Nombre total de cas = 998

Tableau XIV

Concentrations de DDPH dans l'eau de mer (en µg l^{-1} d'éq. chrysène).

				Moyenne	Ecart type	Cas
Pour l'ensemble de la population				1,48	3,85	822
PAYS	C		CHYRPE	3,01	3,43	47
ANNEE		1983		6,95	3,26	16
ANNEE		1984		1,58	0,45	8
ANNEE		1985		0,78	0,26	12
ANNEE		1986		0,75	0,20	11
PAYS	E		ESPAGNE	2,41	6,34	77
ANNEE		1983		2,41	6,34	77
PAYS	F		FRANCE	1,21	5,06	135
ANNEE		1983		1,05	4,16	76
ANNEE		1984		1,41	6,05	59
PAYS	M		MALTE	0,43	0,61	145
ANNEE		1984		0,51	0,56	51
ANNEE		1985		0,42	0,68	78
ANNEE		1986		0,20	0,16	8
ANNEE		1987		0,28	0,26	8
PAYS	T		TURQUIE	1,85	3,68	323
ANNEE		1983		1,91	3,14	109
ANNEE		1984		1,68	4,55	95
ANNEE		1985		2,48	3,83	83
ANNEE		1986		0,67	1,39	36
PAYS	Y		YOUGOSLAVIE	0,71	1,75	95
ANNEE		1984		0,98	2,25	55
ANNEE		1985		0,33	0,34	25
ANNEE		1986		0,36	0,39	15

Nombre total de cas = 822

Tableau XV

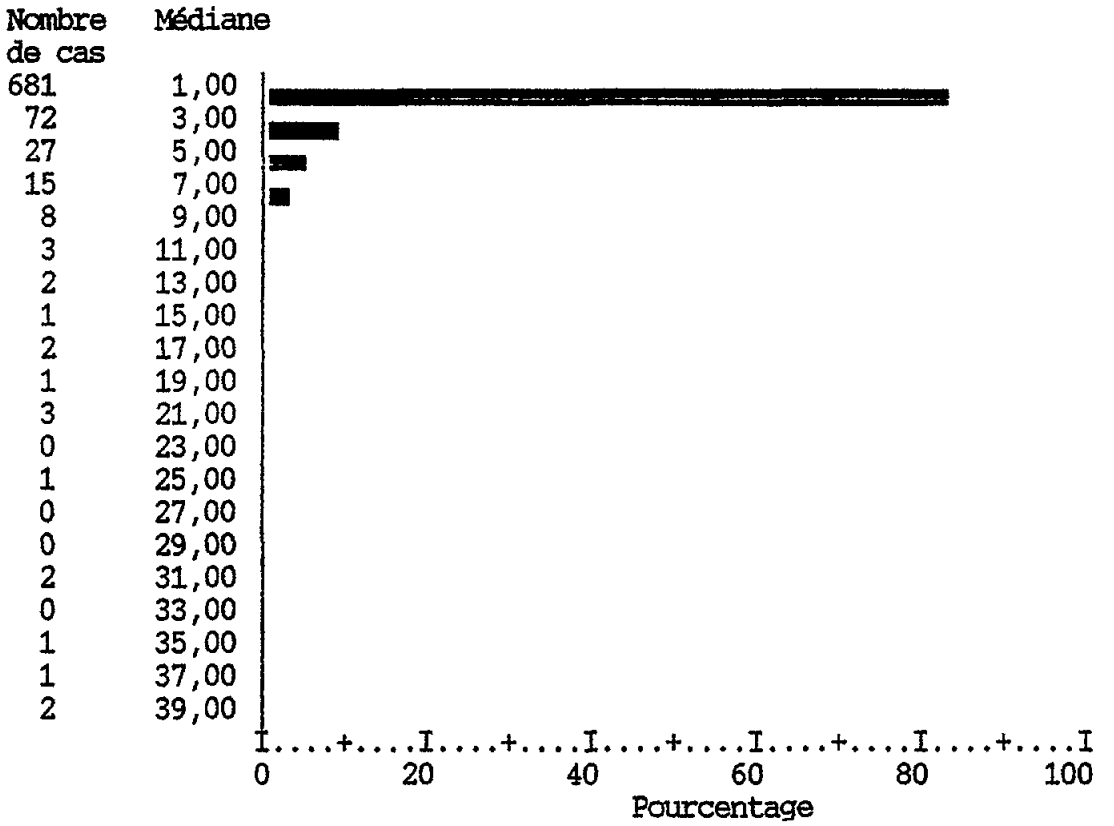
Récapitulation des concentrations de DDPH dans l'eau de mer par pays et par année, après exclusion des valeurs considérées comme "sites critiques".

			Moyenne	Ecart type	Cas
Pour l'ensemble de la population			0,97	1,57	788
PAYS	C	CHYPRE	2,77	3,05	46
ANNEE	1983		6,48	2,76	15
ANNEE	1984		1,58	0,45	8
ANNEE	1985		0,78	0,26	12
ANNEE	1986		0,75	0,20	11
PAYS	E	ESPAGNE	1,41	1,48	75
ANNEE	1983		1,41	1,48	75
PAYS	F	FRANCE	0,29	0,56	130
ANNEE	1983		0,28	0,52	73
ANNEE	1984		0,29	0,63	57
PAYS	M	MALTE	0,31	0,42	135
ANNEE	1984		0,44	0,43	49
ANNEE	1985		0,23	0,43	70
ANNEE	1986		0,20	0,16	8
ANNEE	1987		0,28	0,26	8
PAYS	T	TURQUIE	1,31	1,73	311
ANNEE	1983		1,38	1,80	104
ANNEE	1984		1,10	1,73	93
ANNEE	1985		1,86	1,77	80
ANNEE	1986		0,39	0,69	34
PAYS	Y	YOUGOSLAVIE	0,51	0,65	91
ANNEE	1984		0,69	0,78	54
ANNEE	1985		0,24	0,17	23
ANNEE	1986		0,28	0,24	14

Nombre total de cas = 788

5.2 Hydrocarbures dans les sédiments

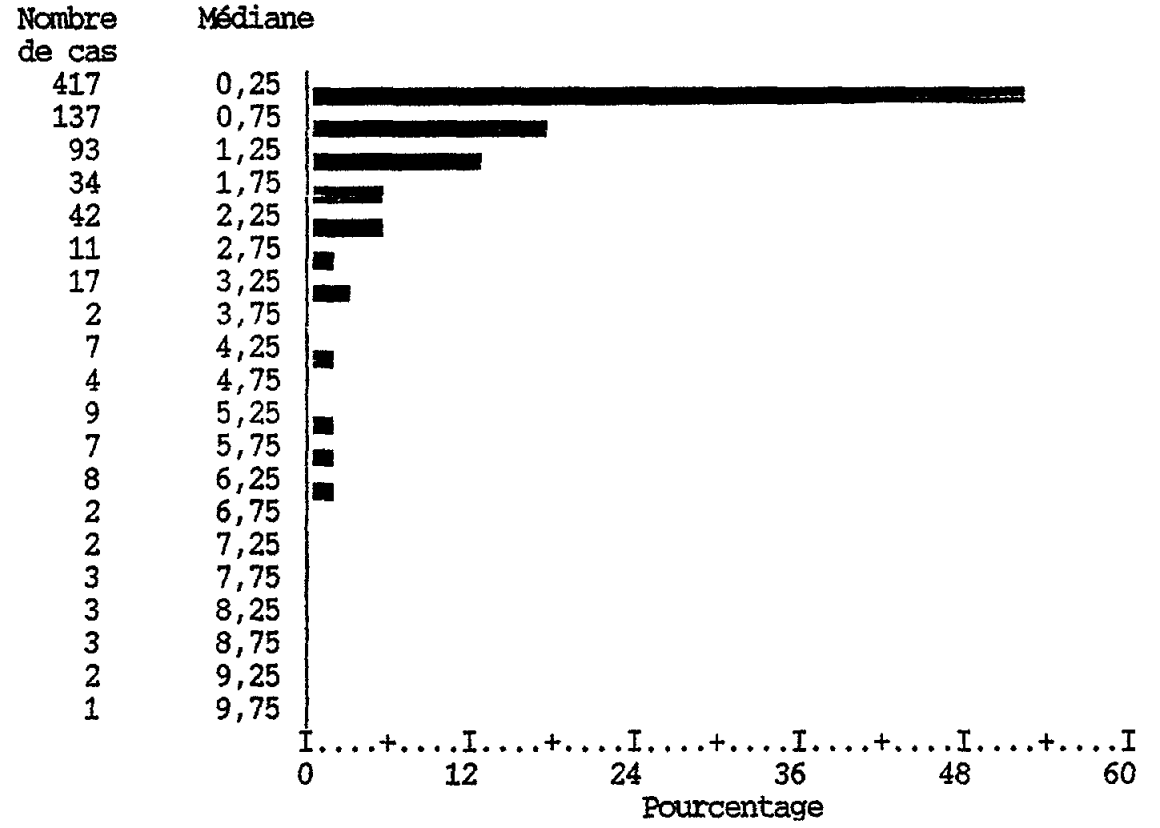
A l'inverse de ce qui a été indiqué à la section précédente, la détermination des hydrocarbures dans les sédiments a fait l'objet d'une comparaison inter-laboratoires. Cependant, les données MED POL déjà disponibles ont été obtenues avant cet exercice, si bien qu'on ne peut procéder à aucune évaluation véritable de la qualité des résultats. Néanmoins, en avant à l'esprit le niveau performant des laboratoires et la similitude des méthodes d'analyse utilisées, les données seront examinées en adoptant une approche analogue à celle retenue pour le compartiment "eau de mer".



Cas valides 822 Cas manquants 0

Fig. 2 Histogramme de fréquence des concentrations d'hydrocarbures de pétrole dans l'eau de mer

Le tableau XVI récapitule les concentrations d'hydrocarbures en équivalents chrysène. Certains des premiers résultats, communiqués en équivalents pétrole brut, ont déjà été retirés de l'ensemble de données. L'histogramme de fréquence correspondant est présenté sur la figure 4. Comme on peut le constater, la population est assez homogène, 74% des valeurs étant inférieures à 1,0 µg d'hydrocarbures de pétrole par gramme de sédiment, et 89% inférieures à 10 µg g^{-1}. Fait surprenant, les valeurs supérieures correspondent à une croisière réalisée en 1984 en Turquie, ce qui traduit probablement une manipulation défectueuse des échantillons plutôt qu'une situation authentique de pollution. Par conséquent, après avoir écarté ces échantillons ainsi que ceux présentant un écart positif de la moyenne supérieur à 2, on a obtenu un nouveau relevé (tableau XVII) qui permet d'estimer les concentrations de base et les concentrations côtières normales selon les mêmes critères que ceux fixés à la section précédente. Dans ces cas, 0,1 µg d'équivalent chrysène/g de sédiment peut être accepté comme concentration de base, et 2,8 µg g^{-1} comme la valeur côtière normale. Des concentrations supérieures à 10 µg g^{-1} indiquent de manière certaine qu'on a affaire à un "site critique".



Cas valides 822 Cas manquants 0

Fig. 3 Histogramme de fréquence élargi des concentrations (de 0,0 à 10,0 µg l^{-1}) d'hydrocarbures de pétrole dans l'eau de mer

Malheureusement, avec cet ensemble de données, il n'est pas possible d'évaluer la distribution géographique des hydrocarbures dans les sédiments de la Méditerranée car la plupart des valeurs correspondent au bassin oriental. On n'a pas non plus observé de tendance temporelle au cours des quatre années qui ont fait l'objet de la surveillance (1983-1986). Si l'on considère que les méthodes d'analyse sont bien établies et que les laboratoires sont inter-étalonnés, il serait opportun d'entreprendre une étude globale de la pollution par les hydrocarbures du compartiment sédimentaire en Méditerranée. Toutefois, la normalisation des échantillons (prélèvement des carottes, taille granulométrique de la fraction analysée, etc.) devrait être établie au préalable.

5.3 Composés chlorés dans les sédiments

Les données communiquées sur les composés surveillés se limitent à trois pays et elles sont récapitulées sur le tableau XVIII. On n'a tenté d'établir que quelques comparaisons d'ordre général parmi les données relatives aux DDT et aux PCB (exprimés en Aroclor 1254). D'autres constituants individuels (aldrine, dieldrine et lindane) n'ont pas été largement décelés ou signalés dans les échantillons.

Tableau XVI

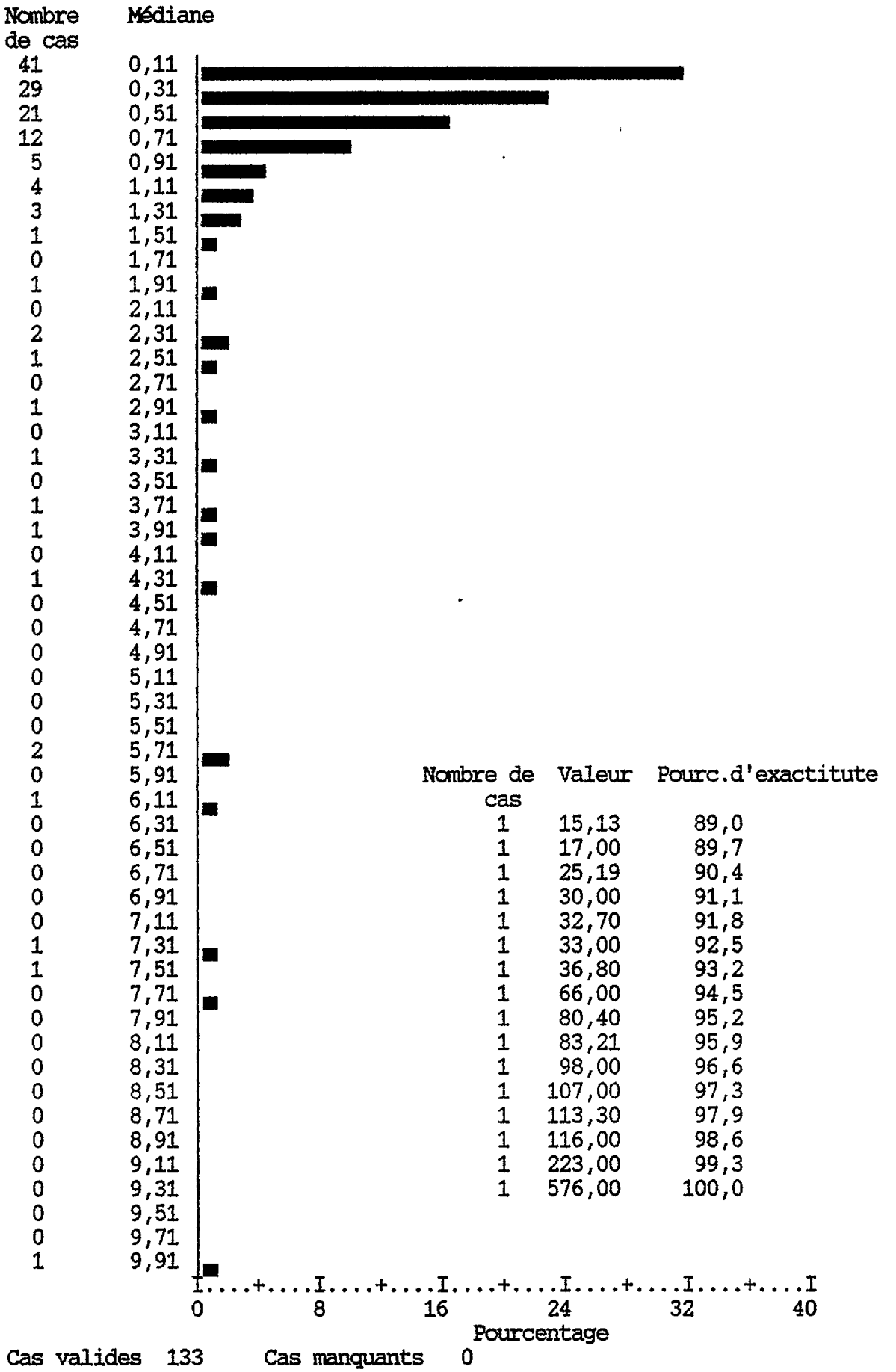
Récapitulation des concentrations d'hydrocarbures (en éq. chrysène) dans les sédiments par pays et par année.

			Moyenne	Ecart type	Cas
Pour l'ensemble de la population			12,21	54,05	149
PAYS	C	CHYRPE	0,63	0,34	25
ANNEE		1984	0,48	0,41	6
ANNEE		1985	0,61	0,28	12
ANNEE		1986	0,77	0,37	7
PAYS	T	TURQUIE	14,37	62,66	106
ANNEE		1983	0,32	0,16	10
ANNEE		1984	34,83	95,37	43
ANNEE		1985	0,42	0,52	53
PAYS	Y	YOUGOSLAVIE	15,63	30,74	18
ANNEE		1983	1,97	2,48	2
ANNEE		1984	7,62	7,49	3
ANNEE		1985	6,61	7,66	9
ANNEE		1986	48,77	57,11	4

Nombre total de cas = 149

Un résumé des concentrations moyennes de ces composés dans les sédiments figure sur le tableau XIX. Dans l'ensemble, il apparaît que les DDT totaux sont à des niveaux légèrement plus élevés dans l'Adriatique que dans la Méditerranée occidentale, bien que, de manière étonnante, le rapport DDE/DTT soit plus faible pour cette dernière. Seules deux zones présentent des concentrations considérablement supérieures à la moyenne (7 ng g^{-1}), si bien qu'on peut les considérer comme des "sites critiques": il s'agit de l'embouchure de l'Ebre et de la côte Adriatique centrale (Y).

S'agissant des PCB, le contraire semble se vérifier; autrement dit, on relève des concentrations plus élevées dans la Méditerranée occidentale que dans l'Adriatique. Comme une variation temporelle n'est pas nettement établie, les valeurs enregistrées ont été traitées globalement. Pour estimer les niveaux côtiers généraux, on a effectué le même calcul que celui exposé à une section précédente (5.1). Des niveaux de 2 ng g^{-1} correspondent aux concentrations de base tandis que ceux de 20 ng g^{-1} peuvent être considérés représentatifs des zones côtières tant de l'Adriatique que de la Méditerranée occidentale. Un histogramme de fréquence est présenté sur la figure 5. Des "sites critiques" (concentrations supérieures à 50 ng g^{-1}) sont identifiés dans l'un et l'autre bassins, au voisinage des grandes villes. On n'a pu établir aucune corrélation entre les concentrations et les profondeurs dans l'eau de mer.



Nombre de cas	Valeur	Pourc.d'exactitute
1	15,13	89,0
1	17,00	89,7
1	25,19	90,4
1	30,00	91,1
1	32,70	91,8
1	33,00	92,5
1	36,80	93,2
1	66,00	94,5
1	80,40	95,2
1	83,21	95,9
1	98,00	96,6
1	107,00	97,3
1	113,30	97,9
1	116,00	98,6
1	223,00	99,3
1	576,00	100,0

Fig. 4 Histogramme de fréquence des concentrations d'hydrocarbures dans les sédiments

Tableau XVII

Récapitulation des concentration d'hydrocarbures de pétrole dans les sédiments après exclusion des valeurs des "sites critiques" et des valeurs biaisées.

			Moyenne	Ecart type	Cas
Pour l'ensemble de la population			2,44	12,18	130
PAYS	C	CHYPRE	0,60	0,33	24
ANNEE	1984		0,48	0,41	6
ANNEE	1985		0,56	0,23	11
ANNEE	1986		0,77	0,37	7
PAYS	T	TURQUIE	0,52	0,92	89
ANNEE	1983		0,32	0,16	10
ANNEE	1984		0,97	1,52	29
ANNEE	1985		0,31	0,22	50
PAYS	Y	YOUGOSLAVIE	15,07	31,59	17
ANNEE	1983		1,97	2,48	2
ANNEE	1984		7,62	7,49	3
ANNEE	1985		4,29	3,42	8
ANNEE	1986		48,77	57,11	4

Nombre total de cas = 130

Tableau XVIII

Nombre de données communiquées pour les composés chlorés dans les sédiments.

PAYS	ANNEE	DDT	DDE	DDD	PCB1254	ALD	DIE	LIN
CHYPRE	1984	5	7	6	0	0	0	0
	1985	6	6	6	0	6	0	0
	TOTAL	11	13	12	0	6	0	0
ESPAGNE	1981	24	0	0	35	0	0	0
	1982	54	22	58	57	0	4	9
	1983	9	11	11	20	0	0	10
	1984	0	1	0	1	0	0	0
	TOTAL	87	34	69	113	0	4	19
YOUGOSLAVIE	1982	2	2	2	2	0	0	2
	1983	9	9	9	9	0	0	7
	1984	16	16	12	16	0	0	5
	1985	17	16	8	23	0	3	3
	1986	7	9	3	8	0	0	1
	TOTAL	51	52	34	58	0	3	18

Tableau XIX

Récapitulation des concentrations (en ng g^{-1}) de composés chlorés dans les sédiments.

PAYS	ANNEE	DDT	DDE	DDD	PCB1254	LIN
CHYPRE	1984					
	MOYENNE:	0,18	0,19	0,24	0,0	0,0
	ECART TYPE:	0,24	0,14	0,23	0,0	0,0
	1985					
	MOYENNE:	0,49	0,98	0,60	0,0	0,0
	ECART TYPE:	0,20	0,42	0,17	0,0	0,0
	TOTAL					
	MOYENNE:	0,35	0,55	0,42	0,0	0,0
	ECART TYPE:	0,26	0,50	0,27	0,0	0,0
ESPAGNE	1981					
	MOYENNE:	5,54	0,0	0,0	29,94	0,0
	ECART TYPE:	9,54	0,0	0,0	46,39	0,0
	1982					
	MOYENNE:	5,03	1,44	7,34	45,12	0,69
	ECART TYPE:	17,51	1,28	30,20	93,49	0,31
	1983					
	MOYENNE:	2,99	2,20	2,95	49,14	5,73
	ECART TYPE:	1,89	1,91	2,73	85,11	4,95
	1984					
	MOYENNE:	0,0	0,10	0,0	5,00	0,0
	ECART TYPE:	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	TOTAL					
	MOYENNE:	4,96	1,64	6,64	40,78	3,34
	ECART TYPE:	14,64	1,53	27,72	79,51	4,36
YOUGOSLAVIE	1982					
	MOYENNE:	1,82	3,60	0,41	17,30	0,15
	ECART TYPE:	0,12	0,99	0,01	1,27	0,01
	1983					
	MOYENNE:	6,42	2,30	1,26	37,87	1,46
	ECART TYPE:	4,41	1,95	0,89	17,80	0,92
	1984					
	MOYENNE:	3,40	12,64	1,20	38,31	0,92
	ECART TYPE:	4,67	23,54	2,80	63,38	0,28
	1985					
	MOYENNE:	7,49	7,22	3,50	16,03	3,27
	ECART TYPE:	5,10	8,38	2,86	27,32	2,17
	1986					
	MOYENNE:	5,74	8,06	1,63	39,10	5,40
	ECART TYPE:	2,92	7,37	1,68	57,36	0,0
	TOTAL					
	MOYENNE:	5,55	8,05	1,75	28,79	1,68
	ECART TYPE:	4,74	14,36	2,40	43,79	1,61

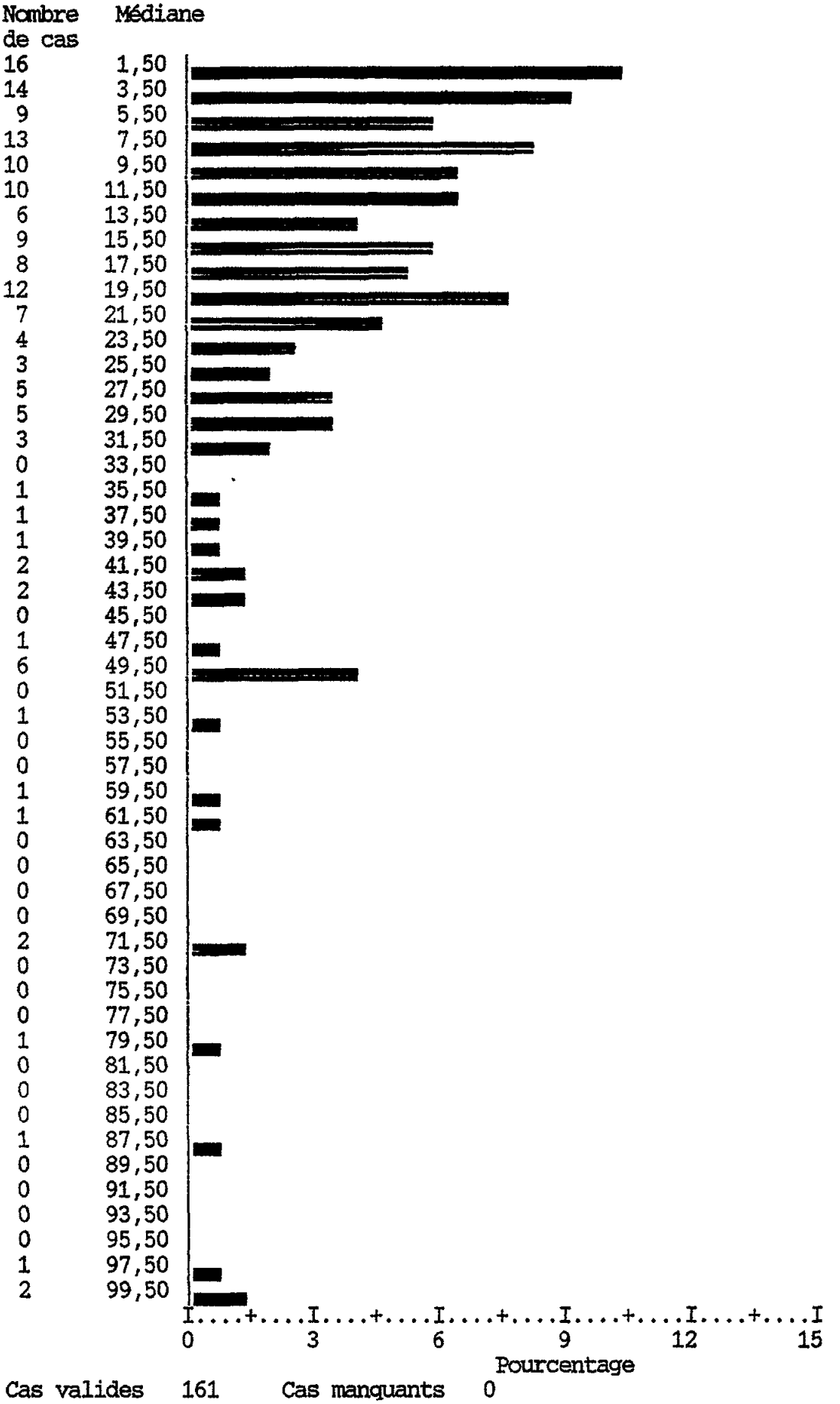


Fig. 5 Histogramme de fréquence des concentrations de PCB (exprimées en Aroclor 1254) dans les sédiments méditerranéens

Le lindane semble être légèrement plus abondant dans la Méditerranée occidentale que dans l'Adriatique. Bien qu'il soit difficile, avec un nombre aussi restreint de données, de tirer des conclusions valables quant aux tendances temporelles, on semble néanmoins assister aux incidences d'une tendance temporelle de plus en plus marquée, élément qu'il conviendrait d'explorer d'une manière plus systématique.

5.4 Composés chlorés dans les organismes

Comme il a déjà été mentionné à propos du tableau III (page 6), le nombre d'espèces de biotes analysées est assez important, bien que les données concordent peu tant sur le plan chronologique que sur celui de la couverture géographique pour l'ensemble de la Méditerranée. Pour obtenir une base commune de comparaison, il conviendra de centrer l'attention sur les espèces les mieux représentées, à savoir *Mytilus galloprovincialis* (231 échantillons), *Mullus barbatus* (223 échantillons), *Parapenaeus longirostris* (58 échantillons) et les poissons pélagiques *Thunnus thynnus* (17 échantillons) et *Xiphias gladius* (11 échantillons). Certaines autres espèces seront également à inclure.

Les composés chlorés analysés comprennent le DDT et ses métabolites, les PCB et divers composants individuels tels que l'aldrine, le dieldrine, le lindane et l'hexachlorobenzène (tableau XX). Il n'a été tenu compte que des seules données rentrant dans le groupe I du classement réalisé à la section 3 (tableau IX, page 11).

Les concentrations moyennes des composés chlorés précités dans les bivalves (*Mytilus galloprovincialis*), les crustacés (*Parapenaeus longirostris* et *Macropipus depurator*) et les poissons (espèces *Mullus*, *Trachurus*, *Sardina*, *Thunnus* et *Xiphias*) de la Méditerranée sont reproduites sur le tableau XXI.

Il y a d'abord lieu de relever la grande variabilité des valeurs (écarts types) qui vont en décroissant des bivalves aux poissons pélagiques. C'est là l'indice manifeste que les moules sont en mesure de refléter les variations saisonnières ou spatiales des apports polluants d'origine tellurique et que les poissons hautement pélagiques et migrateurs sont en mesure de refléter la pollution de fond naturelle accumulée au long de la chaîne alimentaire. A cet égard, les concentrations relevées dans la base de données espagnole sont systématiquement plus élevées que celles signalées par Malte pour les bivalves et les poissons côtiers, tandis que les valeurs enregistrées dans les espèces *Thunnus* et *Xiphias* sont plus élevées et assez semblables dans les deux zones en question. Des concentrations de l'ordre de 200 ng g^{-1} de PCB semblent être caractéristiques de ces poissons en Méditerranée.

Malheureusement, avec les données disponibles sur les organismes cosmopolites, il n'est pas possible de procéder à une comparaison globale entre l'Adriatique et la Méditerranée occidentale, comme on se l'était proposé avec les sédiments. Toutefois, on relève quelques parallèles entre les concentrations dans *Mytilus* et celles dans les sédiments, comme il ressort de l'augmentation temporelle manifeste des niveaux de lindane mentionnés plus haut, laquelle s'observe également dans *Mytilus* et dans *Mullus*.

Tableau XX

Nombre des données communiquées pour les composés chlorés dans les organismes.

ORGANISMES	PAYS	DDT	DDE	DDD	PCB1254	ALD	DIE	LIN	HCB
MYTILUS	ESPAGNE	57	62	61	44	6	0	34	15
	YOUGOSLAVIE	109	115	44	114	3	36	33	0
	TOTAL	166	177	105	158	6	36	67	15
POISSON-MULLUS	CHYPRE	12	12	8	10	3	5	12	3
	ESPAGNE	130	129	113	131	15	0	75	59
	MALTE	11	4	4	7	0	0	0	0
	TOTAL	153	145	125	148	18	5	87	62
POISSON-SARDINA	ESPAGNE	34	35	34	35	4	0	16	17
POISSON-TRACH.	MALTE	7	2	2	5	0	0	0	0
POISSON-THUNNUS	ESPAGNE	17	17	15	17	11	0	13	17
POISSON-XIPHIAS	MALTE	11	2	2	9	0	0	0	0
CREVETTE-PARAP.	ESPAGNE	19	21	11	21	0	0	2	2
	MALTE	13	6	6	7	0	0	0	0
	TOTAL	32	27	17	28	0	0	2	2
CRABES	ESPAGNE	26	26	17	26	7	0	20	25

Les crustacés accumulent les composés chlorés à un moindre degré que les autres organismes indicateurs retenus, bien que les crabes semblent être un peu plus appropriés. Enfin, il est également intéressant de noter que, dans certains cas, les composés chlorés autres que les DDT et les PCB (comme le lindane et HCB, par exemple) sont les plus abondants, ce qui indique la nécessité de les englober dans les programmes de surveillance continue de la région.

Les tableaux XXII et XXIII offrent un relevé plus détaillé des concentrations des PCB et DDT. En règle générale, on n'observe pas de tendance temporelle dans les situations pour lesquelles on dispose de longues séries chronologiques de données. La seule corrélation établie concernait la longueur des espèces Mullus et Xiphias, relevée à Malte (r = 0,7343 et 0,8825, respectivement). On pourrait l'attribuer à un

Tableau XXI

Concentrations moyennes (en ng g^{-1} poids frais) de composés chlorés dans les bivalves, crustacés et poissons du programme MED POL.

ORGANISMES	PAYS	DDT	DDE	DDD	PCB1254	ALD	DIE	LIN	HCB
MYTILUS	ESPAGNE								
	MOYENNE:	18,95	16,57	11,61	214,86	1,13	0,0	1,47	1,06
	ECART TYPE:	16,66	13,22	17,75	263,58	0,71	0,0	1,09	0,90
	YOUGOSLAVIE								
	MOYENNE:	2,64	2,94	1,51	28,04	1,00	0,18	3,84	0,0
	ECART TYPE:	2,82	4,32	1,61	41,08	0,00	0,25	4,27	0,0
	TOTAL								
	MOYENNE:	8,24	7,71	7,38	80,07	1,07	0,18	2,64	1,06
	ECART TYPE:	12,64	10,74	14,42	165,23	0,45	0,25	3,29	0,90
POISSON-MULLUS	CHYPRE								
	MOYENNE:	4,52	11,99	1,44	63,36	1,10	1,60	1,15	0,25
	ECART TYPE:	3,99	10,82	1,45	71,12	0,21	0,83	1,47	0,11
	ESPAGNE								
	MOYENNE:	20,03	40,06	9,12	183,05	1,28	0,0	3,00	3,09
	ECART TYPE:	20,65	35,31	15,02	163,65	1,62	0,0	5,27	2,72
	MALTE								
	MOYENNE:	21,76	0,41	0,13	6,34	0,0	0,0	0,0	0,0
	ECART TYPE:	34,76	0,28	0,05	5,34	0,0	0,0	0,0	0,0
	TOTAL								
	MOYENNE:	18,94	36,64	8,34	166,61	1,25	1,60	2,74	2,96
	ECART TYPE:	21,46	34,85	14,48	161,82	1,47	0,83	4,96	2,72
POISSON-SARDINA	ESPAGNE								
	MOYENNE:	14,31	49,10	7,76	270,88	0,60	0,0	3,31	6,07
	ECART TYPE:	6,53	23,76	10,24	149,77	0,20	0,0	1,59	3,35
POISSON-TRACHURUS	MALTE								
	MOYENNE:	23,28	2,51	0,57	15,85	0,0	0,0	0,0	0,0
	ECART TYPE:	21,20	1,82	0,56	17,89	0,0	0,0	0,0	0,0
POISSON-THUNNUS	ESPAGNE								
	MOYENNE:	16,41	30,36	9,13	209,24	2,32	0,0	1,65	3,21
	ECART TYPE:	6,56	11,52	4,18	48,62	1,84	0,0	0,75	1,50
POISSON-XIPHIAS	MALTE								
	MOYENNE:	85,25	22,49	2,76	214,66	0,0	0,0	0,0	0,0
	ECART TYPE:	86,42	8,82	1,55	241,89	0,0	0,0	0,0	0,0
CREVETTE-PARAPENAEUS	ESPAGNE								
	MOYENNE:	1,99	5,54	0,23	13,31	0,0	0,0	6,65	6,10
	ECART TYPE:	1,07	5,70	0,10	5,22	0,0	0,0	7,71	6,51
	MALTE								
	MOYENNE:	1,29	0,25	0,10	1,39	0,0	0,0	0,0	0,0
	ECART TYPE:	2,13	0,21	0,01	1,03	0,0	0,0	0,0	0,0
	TOTAL								
	MOYENNE:	1,70	4,36	0,18	10,33	0,0	0,0	6,65	6,10
	ECART TYPE:	1,61	5,48	0,10	6,94	0,0	0,0	7,71	6,51
CRABES	ESPAGNE								
	MOYENNE:	4,42	11.05	1.05	53.35	0.63	0,0	0,74	1,86
	ECART TYPE:	2,00	3,61	1,44	16,12	0,42	0,0	0,55	2,65

Tableau XXII

Récapitulation annuelle des concentrations de PCB (exprimées en Aroclor 1254) dans des échantillons de biotes prélevés dans différentes zones de la Méditerranée.

				Moyenne	Ecart type	Cas
ORGANISME	BM		BIVALVES - MYTILUS	80,06	165,22	158
PAYS	E		ESPAGNE	214,85	263,58	44
ANNEE		1982		52,61	35,49	13
ANNEE		1984		564,07	178,62	14
ANNEE		1985		51,34	57,83	17
PAYS	Y		YOYGOSLAVIE	28,04	41,07	114
ANNEE		1982		3,36	0,36	2
ANNEE		1983		77,54	113,89	9
ANNEE		1984		16,65	13,74	39
ANNEE		1985		39,31	34,61	34
ANNEE		1986		16,87	11,37	30
ORGANISME	FM		POISSON - MULLUS	166,60	161,81	148
PAYS	C		CHYPRE	63,35	71,12	10
ANNEE		1983		120,31	57,15	5
ANNEE		1986		6,39	2,02	5
PAYS	E		ESPAGNE	183,05	163,64	131
ANNEE		1982		60,00	0,0	1
ANNEE		1983		102,78	98,29	16
ANNEE		1984		289,58	180,20	52
ANNEE		1985		116,39	106,86	62
PAYS	M		MALTE	6,33	5,33	7
ANNEE		1984		10,26	6,26	3
ANNEE		1985		3,38	1,96	4
ORGANISME	FS		POISSON - SARDINA	270,88	149,76	35
PAYS	E		ESPAGNE	270,88	149,76	35
ANNEE		1984		389,27	81,93	18
ANNEE		1985		145,52	89,79	17
ORGANISME	FT		POISSON - TRACHURUS	15,85	17,88	5
PAYS	M		MALTE	15,85	17,88	5
ANNEE		1984		31,90	19,94	2
ANNEE		1985		5,15	3,43	3
ORGANISME	FU		POISSON - THUNNUS	209,23	48,62	17
PAYS	E		ESPAGNE	209,23	48,62	17
ANNEE		1985		209,23	48,62	17

Tableau XXII (suite)

				Moyenne	Ecart type	Cas
ORGANISME	FX		POISSON - XIPHIAS	214,66	241,89	8
PAYS	M		MALTE	214,66	241,89	8
ANNEE		1984		214,66	241,89	8
ORGANISME	SP		CREVETTE - PARAPENAEUS	10,33	6,93	28
PAYS	E		ESPAGNE	13,31	5,22	21
ANNEE		1982		9,00	0,0	1
ANNEE		1984		12,03	2,67	18
ANNEE		1985		27,00	1,27	2
PAYS	M		MALTE	1,38	1,02	7
ANNEE		1983		1,00	0,0	1
ANNEE		1984		1,00	0,0	4
ANNEE		1985		2,36	1,92	2
ORGANISME	SS		CRABES	53,34	16,12	26
PAYS	E		ESPAGNE	53,34	16,12	26
ANNEE		1985		53,34	16,12	26

Nombre total de cas = 245

certain défaut de concordance dans les données communiquées par les autres pays (voir par exemple sur le tableau XXII les données espagnoles de 1984 pour Mytilus) ou bien à l'influence en pareils cas de sources de contamination locales. En fait, il s'avère désormais que les zones identifiées comme "sites critiques" sur la base des concentrations relevées dans les sédiments entraînent également de fortes teneurs en composés chlorés dans les espèces biotiques. En tout cas, il apparaît que Malte est une zone toute indiquée pour obtenir les concentrations de base des contaminants dans les bivalves et les poissons côtiers.

Dans l'ensemble, le rapport DDE/DDT est plus élevé dans les poissons que dans les bivalves en raison de leur activité métabolique plus intense. Les rapports dans les sédiments sont également plus élevés que dans les bivalves et, de ce fait, ils offrent un meilleur indice de la composition effective du DDT dans la colonne d'eau et de l'usage récent de ce pesticide.

Tableau XXIII

Récapitulation annuelle des concentrations de DDT totaux (DDT + DDD + DDE) dans des échantillons de biotes prélevés dans différentes zones de la Méditerranée.

				Moyenne	Ecart Type	Cas
ORGANISME	BM		BIVALVES - MYTILUS	19,81	27,67	177
PAYS	E		ESPAGNE	45,42	33,24	62
ANNEE		1982		37,40	42,32	31
ANNEE		1984		59,88	12,31	14
ANNEE		1985		48,11	20,39	17
PAYS	Y		YOUGOSLAVIE	6,01	6,51	115
ANNEE		1982		0,90	0,55	2
ANNEE		1983		3,02	3,03	9
ANNEE		1984		5,79	6,69	39
ANNEE		1985		7,48	7,80	35
ANNEE		1986		5,82	5,15	30
ORGANISME	FM		POISSON - MULLUS	60,08	46,11	154
PAYS	C		CHYPRE	17,46	14,88	12
ANNEE		1983		32,58	10,28	5
ANNEE		1984		11,91	0,0	1
ANNEE		1985		7,90	0,0	1
ANNEE		1986		5,38	2,11	5
PAYS	E		ESPAGNE	67,18	45,27	131
ANNEE		1982		88,00	0,0	1
ANNEE		1983		50,93	43,12	16
ANNEE		1984		82,97	47,72	52
ANNEE		1985		57,80	40,36	62
PAYS	M		MALTE	21,95	34,62	11
ANNEE		1984		9,21	8,90	3
ANNEE		1985		52,35	44,37	4
ANNEE		1986		1,06	0,66	3
ANNEE		1987		1,25	0,0	1
ORGANISME	FS		POISSON - SARDINA	70,53	32,83	35
PAYS	E		ESPAGNE	70,53	32,83	35
ANNEE		1984		55,87	30,20	18
ANNEE		1985		86,05	28,69	17
ORGANISME	FT		POISSON - TRACHURUS	24,16	20,12	7
PAYS	M		MALTE	24,16	20,12	7
ANNEE		1984		17,25	14,77	2
ANNEE		1985		42,63	10,60	3
ANNEE		1987		3,38	2,23	2

Tableau XXIII (suite)

				Moyenne	Ecart type	Cas
ORGANISME	FU		POISSON - THUNNUS	54,82	17,05	17
PAYS	E		ESPAGNE	54,82	17,05	17
ANNEE		1985		54,82	17,05	17
ORGANISME	FX		POISSON - XIPHIAS	90,30	88,12	11
PAYS	M		MALTE	90,30	88,12	11
ANNEE		1984		105,06	107,40	8
ANNEE		1986		31,27	12,87	2
ORGANISME	SP		CREVETTE - PARAPENAEUS	5,16	5,79	34
PAYS	E		ESPAGNE	7,45	6,20	21
ANNEE		1982		7,00	0,0	1
ANNEE		1984		7,43	6,71	18
ANNEE		1985		7,90	1,27	2
PAYS	M		MALTE	1,45	2,04	13
ANNEE		1983		1,00	0,0	1
ANNEE		1984		3,00	3,36	4
ANNEE		1985		1,60	0,09	2
ANNEE		1986		0,53	0,29	3
ANNEE		1987		0,37	0,03	3
ORGANISME	SS		CRABES	16,16	4,93	26
PAYS	E		ESPAGNE	16,16	4,93	26
ANNEE		1985		16,16	4,93	26

Nombre total de cas = 460

6. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Après avoir passé en revue les donnés MED POL concernant les hydrocarbures de pétrole et les hydrocarbures chlorés dans l'eau de mer, les sédiments et les biotes, les conclusions qui suivent ont été dégagées:

a) Les rapports ont été soumis par les pays participants sous toute une série de présentations (formulaires types, listages et feuilles de sortie d'imprimante), rendant ainsi difficile une évaluation des données.

b) Les données relatives aux concentrations ne sont pas toujours accompagnées des renseignements complémentaires sur les sites et méthodologies d'échantillonnage, les procédures d'analyse et les pratiques d'assurance de la qualité au sein de chacun des laboratoires.

c) Les données disponibles sont fortement biaisées en faveur de certains compartiments et certaines zones. Plus particulièrement, il existe peu de données sur les sédiments ainsi qu'un manque général d'informations concernant la région sud.

d) Les données sur les organismes sont éparpillées à travers une grande diversité d'espèces et elles ne correspondent guère entre les pays. Les espèces Mytilus et Mullus sont les mieux representées mais elles ne permettent pas une évaluation appropriée de la contamination en Méditerranée.

e) La région dispose des installations pour développer un programme à long terme de surveillance continue. Plusieurs laboratoires ont participé à des exercices d'intercomparaison (7 pour des échantillons de sédiment et 12 pour des échantillons de biotes) et environ 80% d'entre eux ont démontré leur aptitude à produire des données fiables. Toutefois, l'analyse des hydrocarbures nécessite encore des efforts plus poussés.

f) Des méthodologies analytiques de référence sont déjà disponibles pour les hydrocarbures dans l'eau de mer et les sédiments ainsi que pour les composés chlorés dans les biotes, et elles sont actuellement utilisées par les divers laboratoires participants.

g) En dépit de la couverture géographique et temporelle médiocre des données MED POL, il a déjà été obtenu des informations préliminaires concernant les niveaux de base et les niveaux côtiers des contaminants surveillés dans les différents compartiments marins. A titre provisoire, les valeurs de concentration suivantes ont été établies:

	de base	côtières	"sites critiques"
Eau de mer			
DDPH (en $\mu g\ l^{-1}$)	0,02	1,2	>3-5
Sédiment			
Hydrocarbures de pétrole (en $\mu g\ g^{-1}$)	0,1	2,8	>10
DDT (en $ng\ g^{-1}$)	-	-	>7
PCB (en $ng\ g^{-1}$)	2,0	20	>50

Ces valeurs peuvent servir de repères pour l'évaluation des données à venir et elles devraient être révisées en conséquence.

h) Il n'a été observé ni tendances temporelles ni différences entre les bassins pour les DDPH dans l'eau de mer et les hydrocarbures de pétrole dans les sédiments. A cet égard, la situation de Malte semble se prêter à des observations de base à long terme.

i) A partir des données disponibles, il a été reconnu que les niveaux de composés chlorés sont légèrement différents entre l'Adriatique littorale et la Méditerranée occidentale, cette dernière présentant des valeurs plus élevées de PCB et des valeurs moindres de DDT. On a relevé une augmentation apparente du lindane avec le temps dans les sédiments et les biotes, bien que cela appelle une confirmation par la poursuite des études.

Aux fins d'améliorer l'efficacité du programme régional de surveillance continue en permettant une compréhension approfondie des variations temporelles et spatiales de la pollution en Méditerranée ainsi qu'en offrant une certaine orientation en vue d'obtenir une meilleure gestion de l'environnement de la région, les recommandations qui suivent sont formulées:

a) Des instructions précises pour la notification des résultats, y compris des formulaires types, devraient être diffusées afin d'harmoniser les informations et de faciliter l'évaluation des données. Il conviendrait de s'attacher tout spécialement à la normalisation de l'échantillonnage et manipulation de l'eau de mer et des sédiments. Outre les coordonnées géographiques, il pourrait s'avérer utile de caractériser les stations en précisant la distance qui les sépare de la côte et la profondeur de la colonne d'eau. Il conviendrait d'insister sur les contrôles inter-laboratoires des blancs, notamment au cours de l'échantillonnage. La détermination granulométrique (par exemple, jusqu'à 250 µm) devrait être incluse dans la procédure d'analyse correspondante.

b) Des protocoles d'analyse détaillés pour les hydrocarbures de pétrole et pour les hydrocarbures chlorés dans les différentes matrices devraient être mis au point sur la base des protocoles existants concernant les hydrocarbures de pétrole dans l'eau de mer et les sédiments ainsi que les composés organochlorés dans les organismes. Comme matériel de référence, il est recommandé d'utiliser exclusivement le chrysène pour l'analyse des hydrocarbures de pétrole par fluorescence UV, et l'Aeroclor 1254 pour celle des PCB. Toutefois, il serait avisé, à moyen terme, d'appliquer également les techniques HRGC pour la quantification des hydrocarbures pétrogènes des PCB.

c) Le créneau "contaminants organochlorés" devrait être élargi afin d'englober d'autres composés largement répandus. Le contrôle de quelques échantillons sélectionnés pourrait être réalisé par un laboratoire expérimenté. La tendance temporelle du lindane demande à être confirmée.

d) La participation des laboratoires à des stages de formation et à des exercices d'inter-étalonnage devrait être encouragée, notamment pour les laboratoires des pays sud, afin de combler les lacunes actuelles de la base de données.

e) Les activités de surveillance continue ne devraient être entreprises que lorsque les laboratoires participants ont validé leurs méthodes au cours d'un cycle d'inter-étalonnage. Un stock suffisant d'échantillons de référence devrait être disponible à cette fin. En outre, la notification des données par les Coordonnateurs nationaux devrait toujours être accompagnée des résultats obtenus dans l'analyse de ces échantillons.

f) Vu la difficulté que pose la validation des résultats portant sur l'eau de mer, il conviendrait de consacrer davantage d'efforts aux études des sédiments. Ces études permettraient d'établir une comparaison des conditions de pollution dans les différents

bassins de la Méditerranée et d'identifier les "sites critiques". A cette fin, un certain nombre de stations nationales pourraient être déterminées et surveillées avec l'assistance d'un laboratoire de référence.

g) La surveillance continue des biotes devrait être centrée sur les organismes indicateurs les plus courants, à savoir les espèces Mytilus, Mullus, les crabes, le thon et/ou l'espadon pélagiques. Outre des considérations d'intérêt national, il est préférable de s'en tenir à un nombre restreint d'espèces analysées mais qui le sont à long terme et représentent l'ensemble de l'écosystème, plutôt qu'au très vaste éventail actuel de données. Cette réduction des espèces analysées s'impose pour permettre une évaluation complète de la pollution de la Méditerranée. Ici encore, cette stratégie pourrait être conjuguée à l'assistance d'un laboratoire de référence.

ANNEXE

Zones géographiques faisant l'objet d'une surveillance des hydrocarbures de pétrole et des composés organochlorés dans le cadre du programme MED POL - Phase II

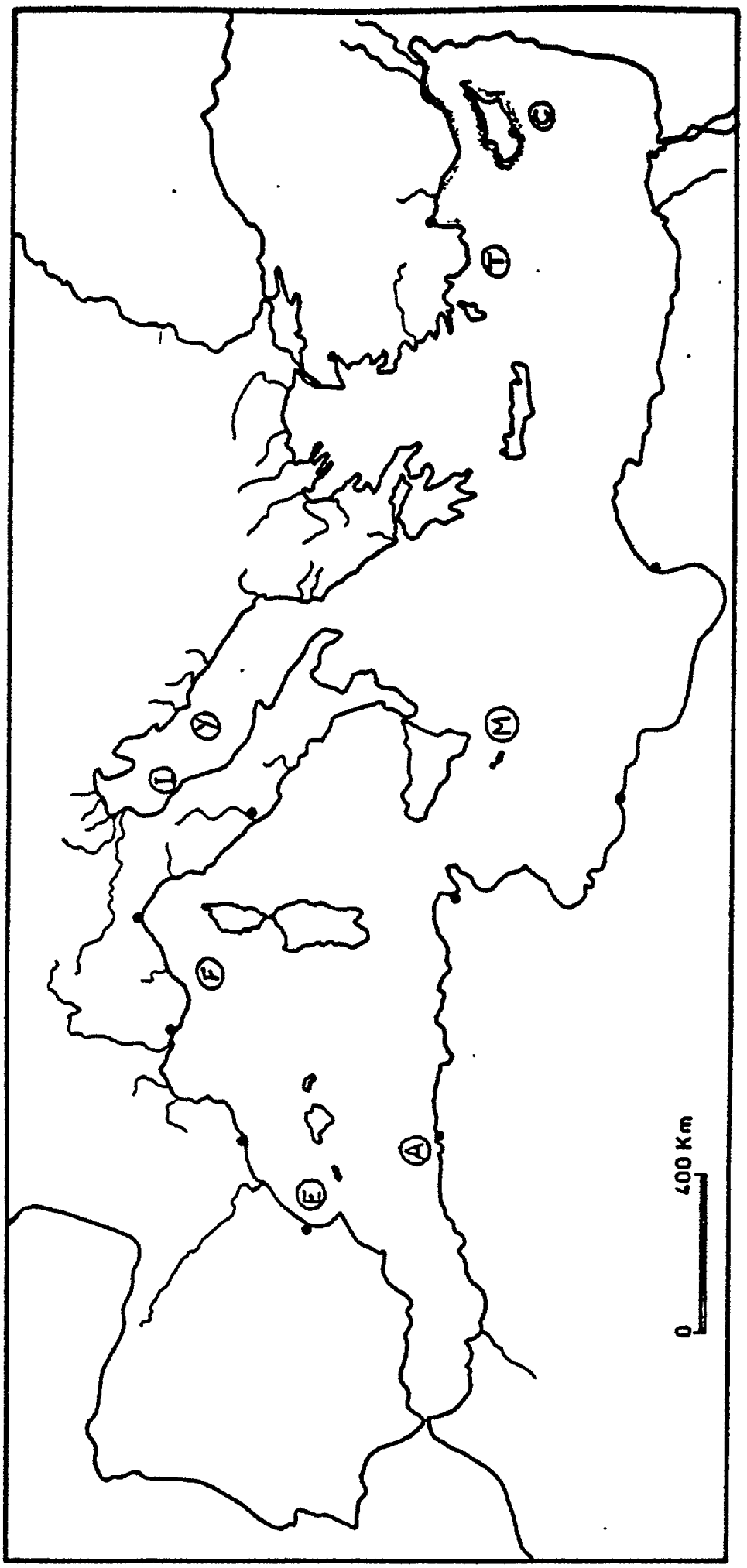
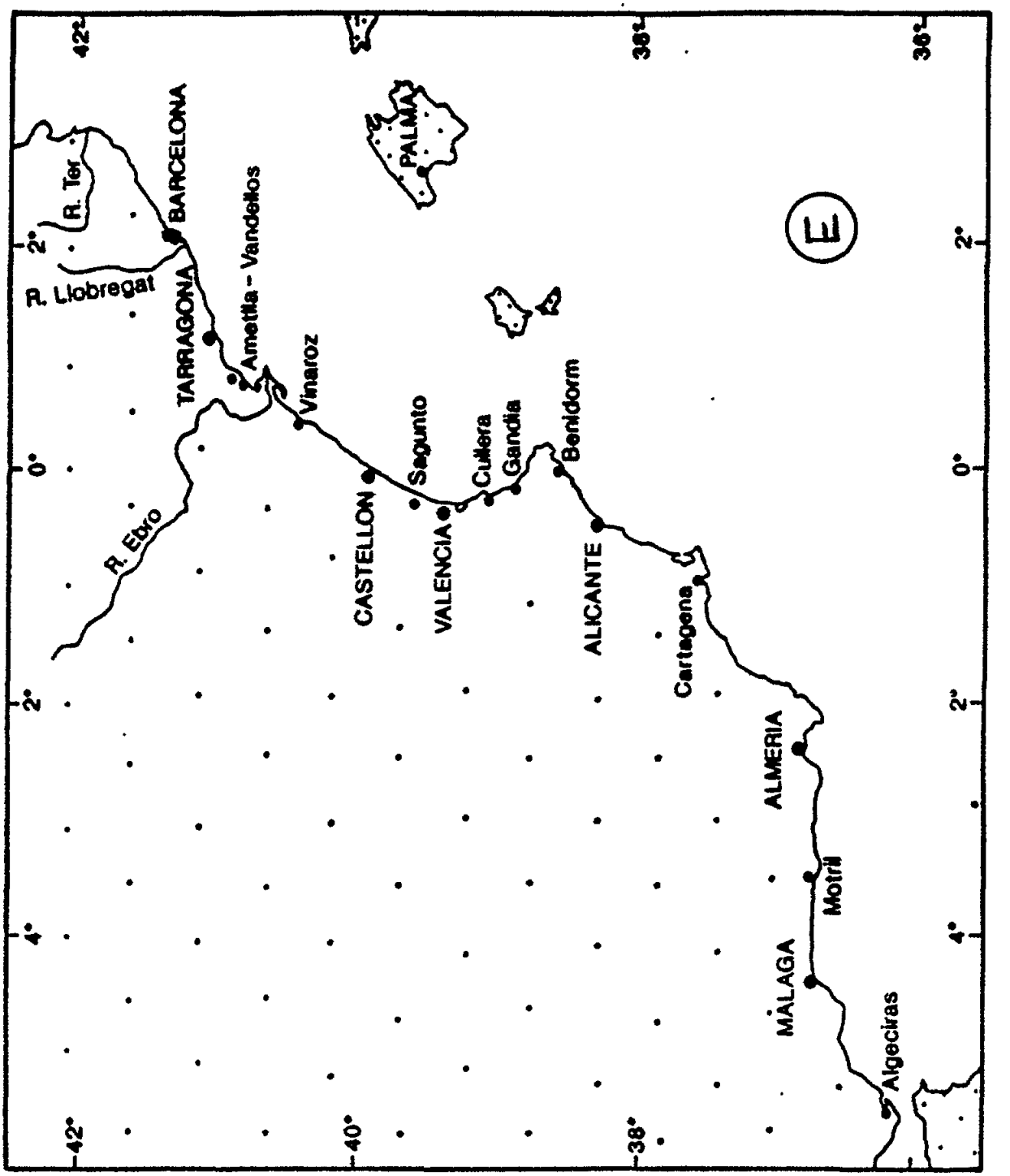
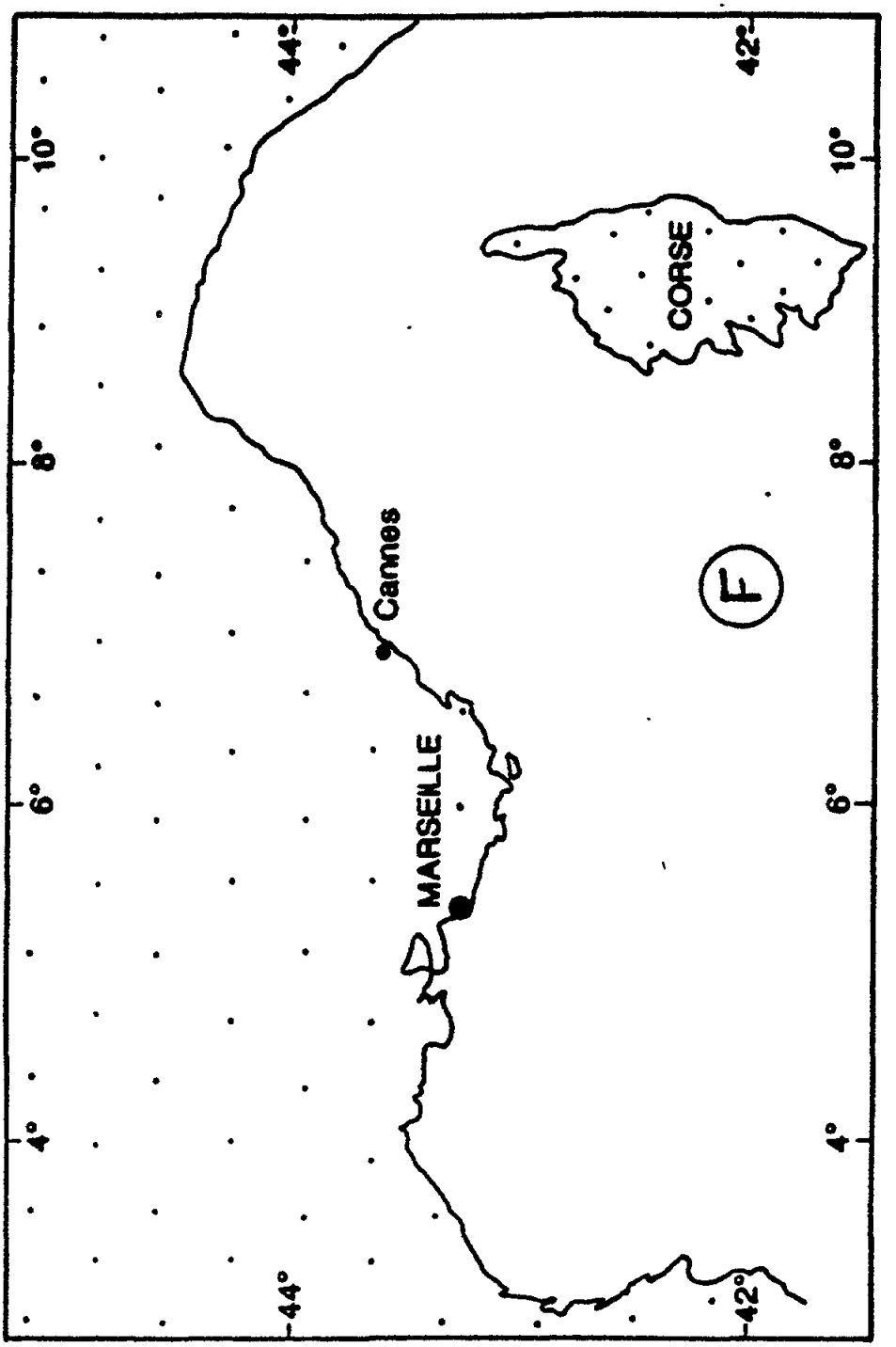


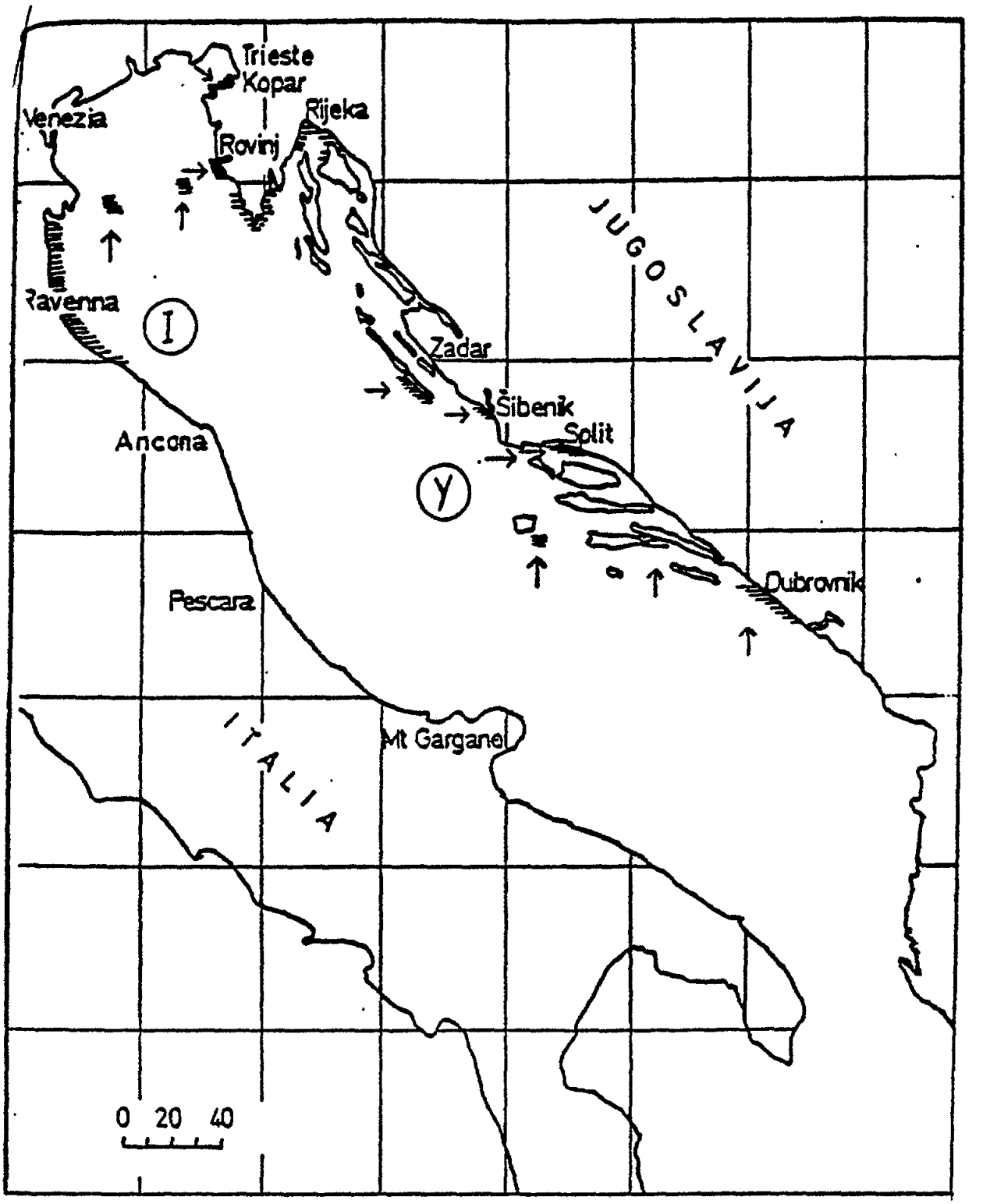
Figure I. Zones côtières faisant l'objet d'une surveillance continue de la contamination par les hydrocarbures de pétrole et les hydrocarbures chlorés

SAMPLING SITES. Spain



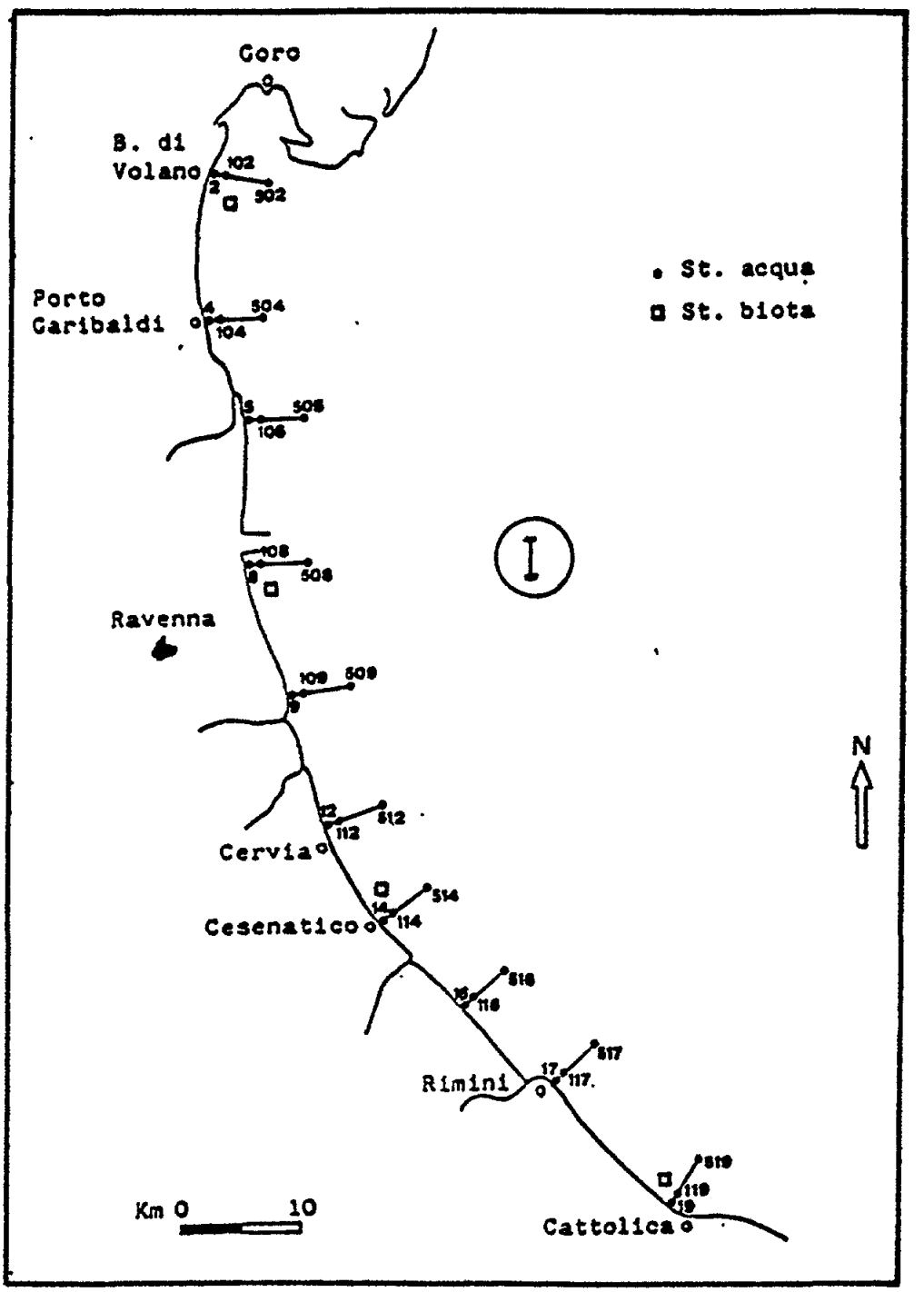
SAMPLING SITES. France

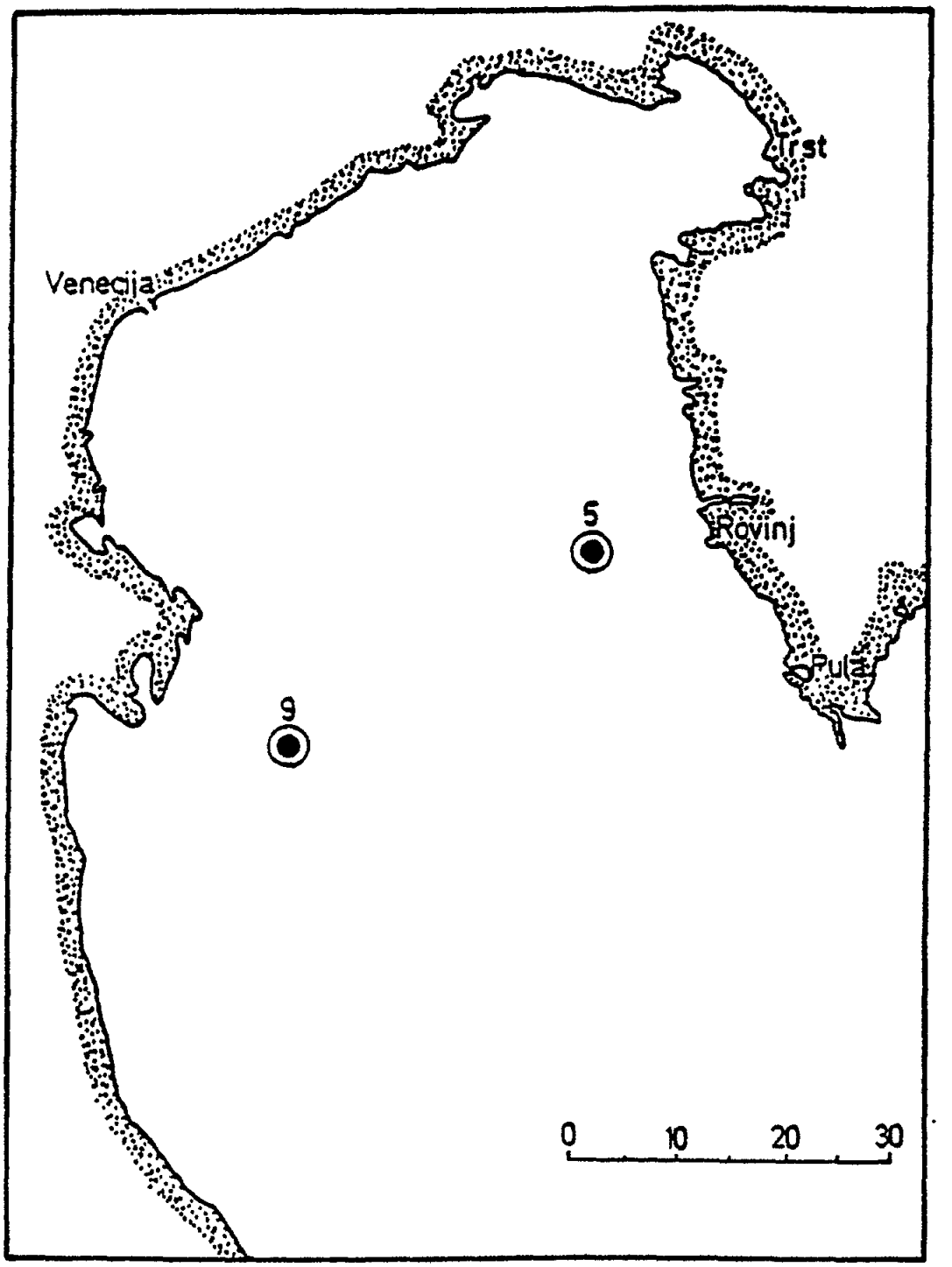




THE INVESTIGATED AREAS OF THE ADRIATIC COAST

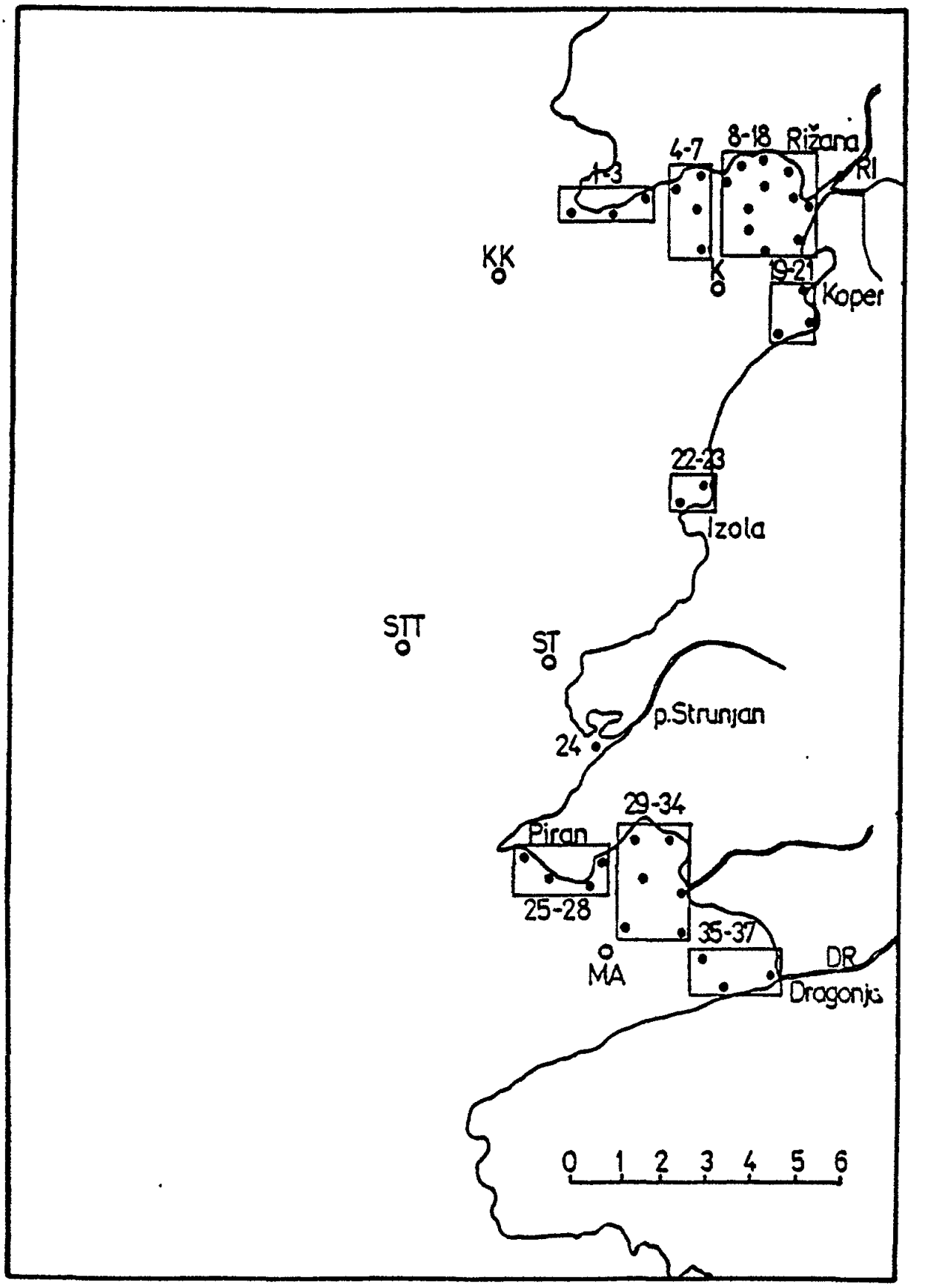
SAMPLING SITES. Italy

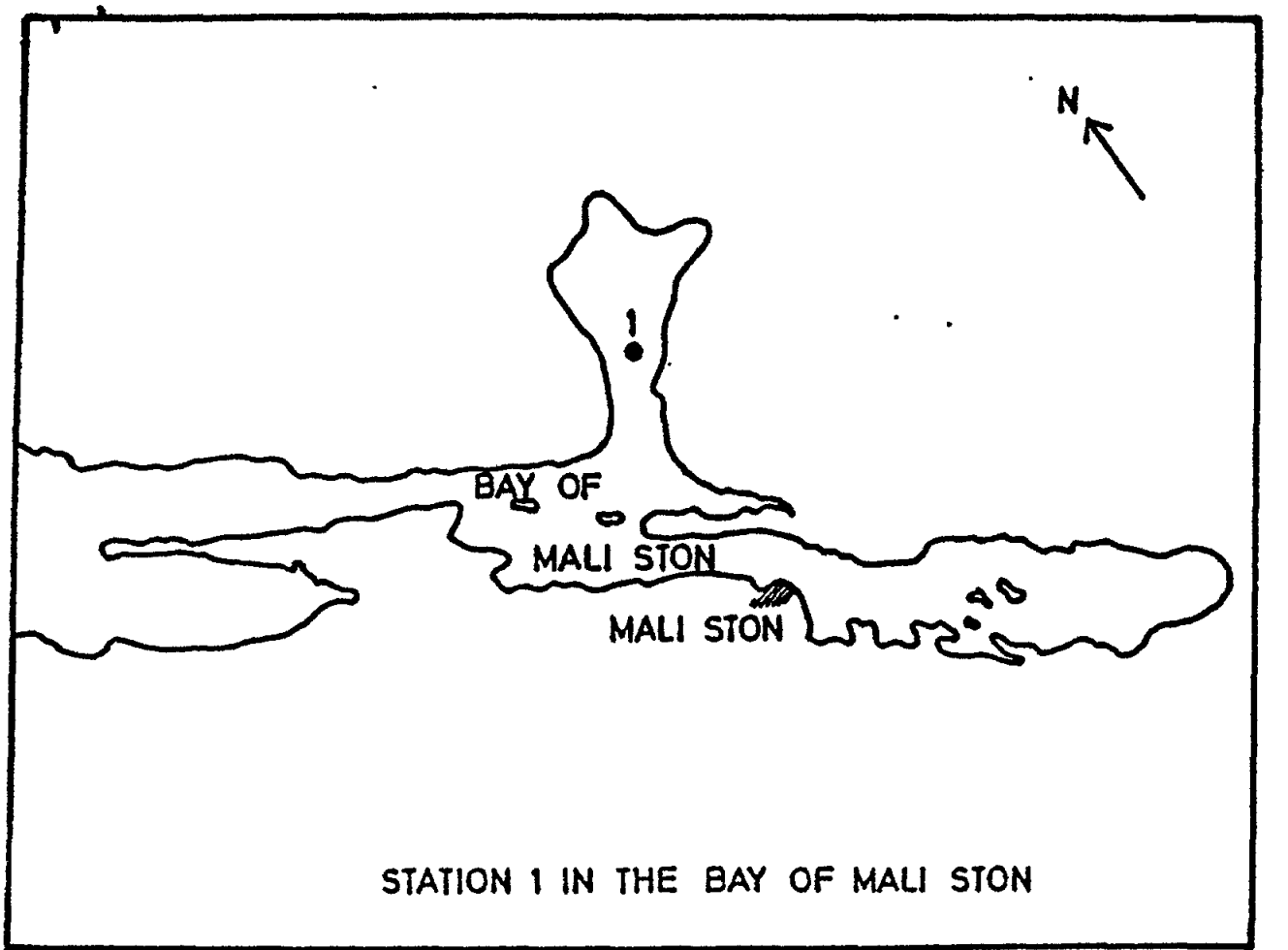




SAMPLING STATIONS ON THE PO-PROFILE

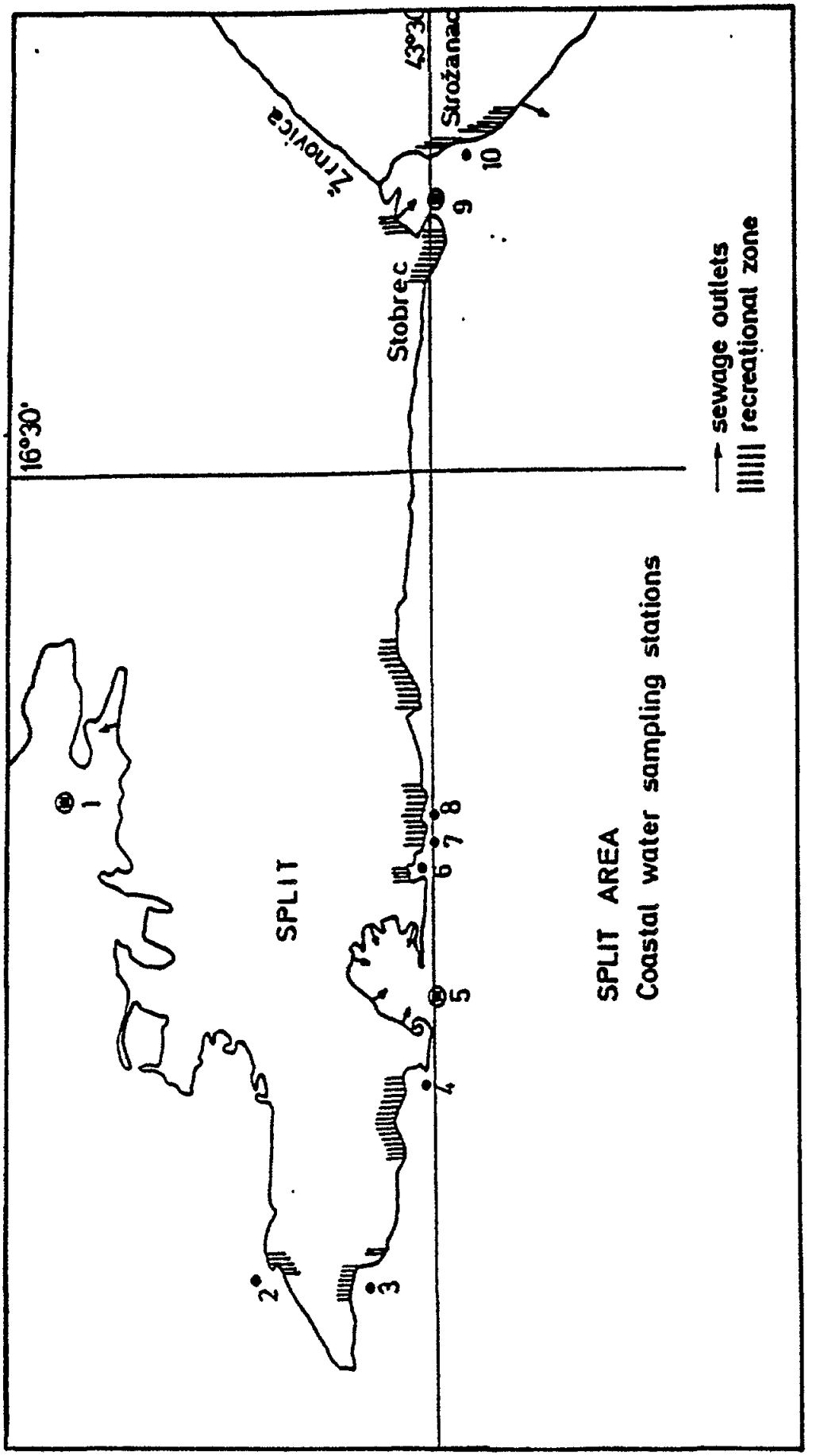
SLOVENIAN COASTAL AREA

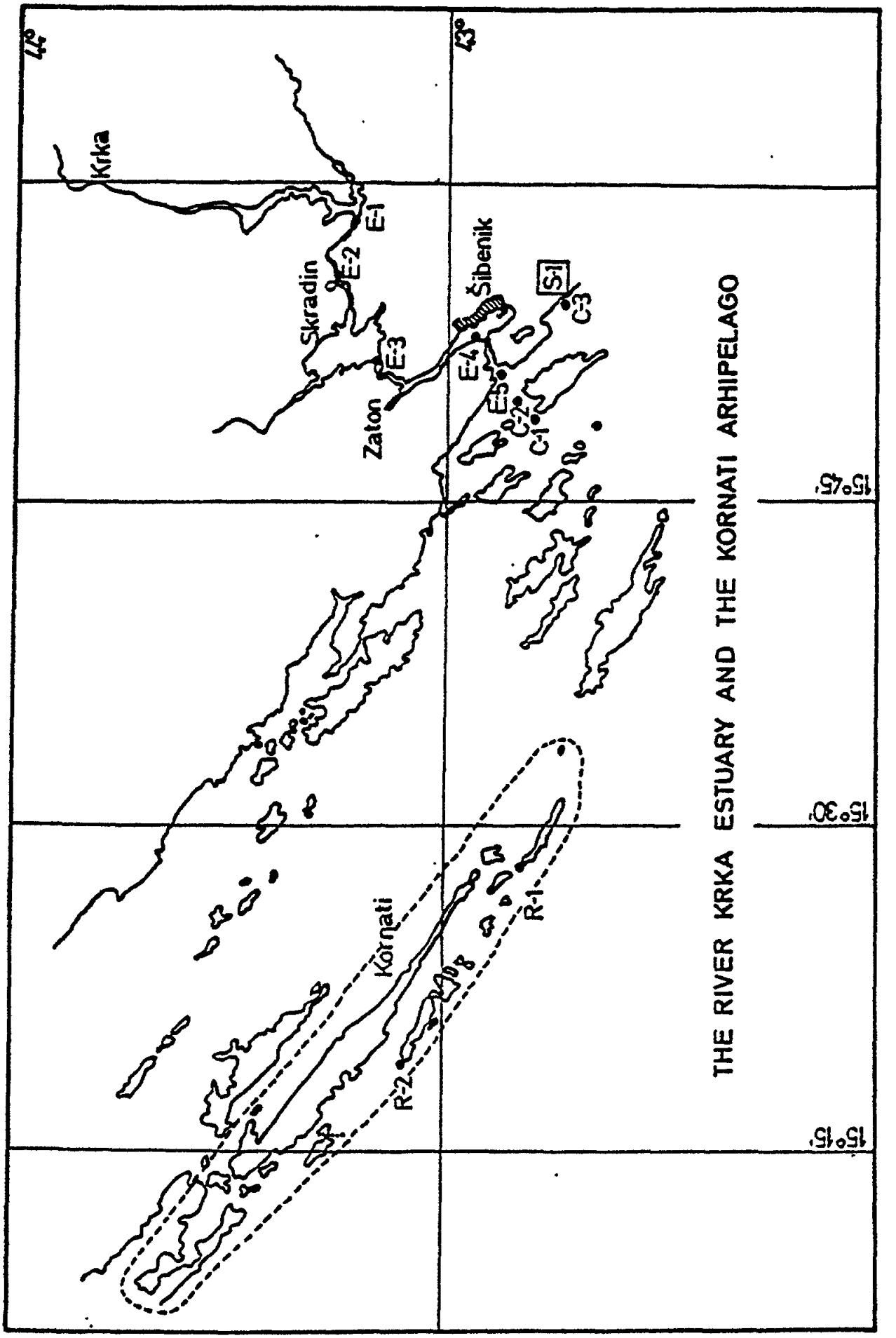


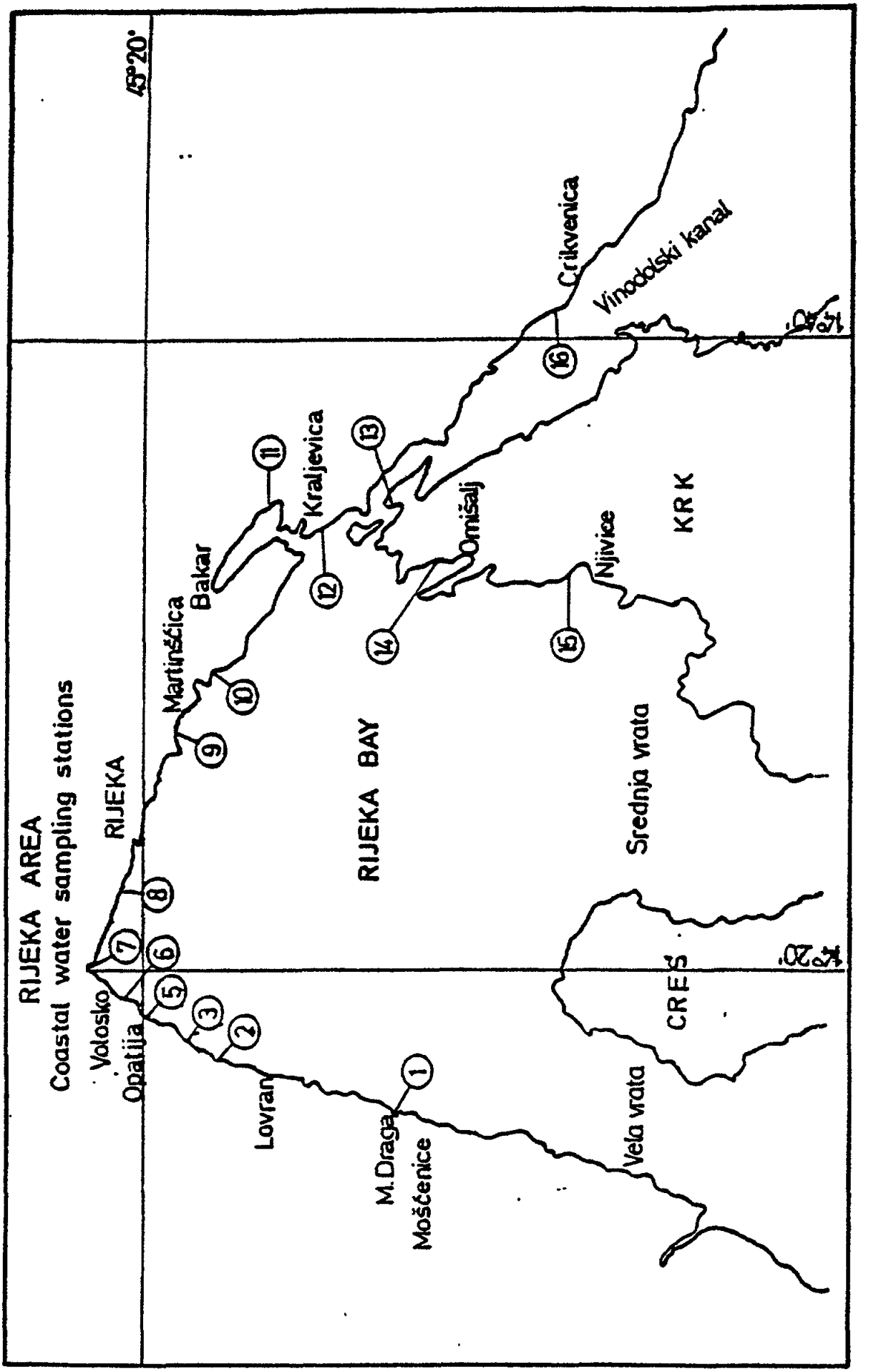


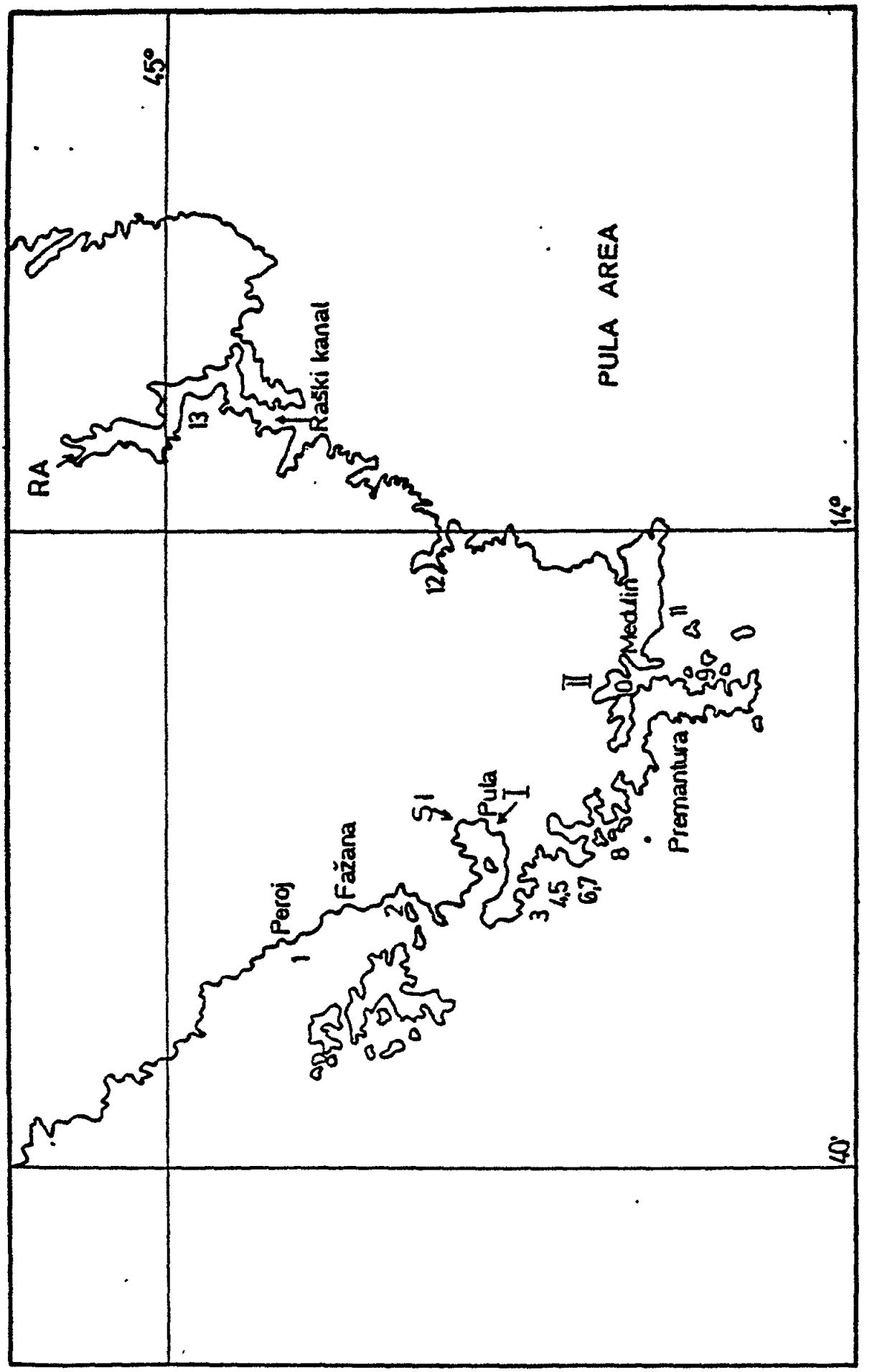
STATION 1 IN THE BAY OF MALI STON

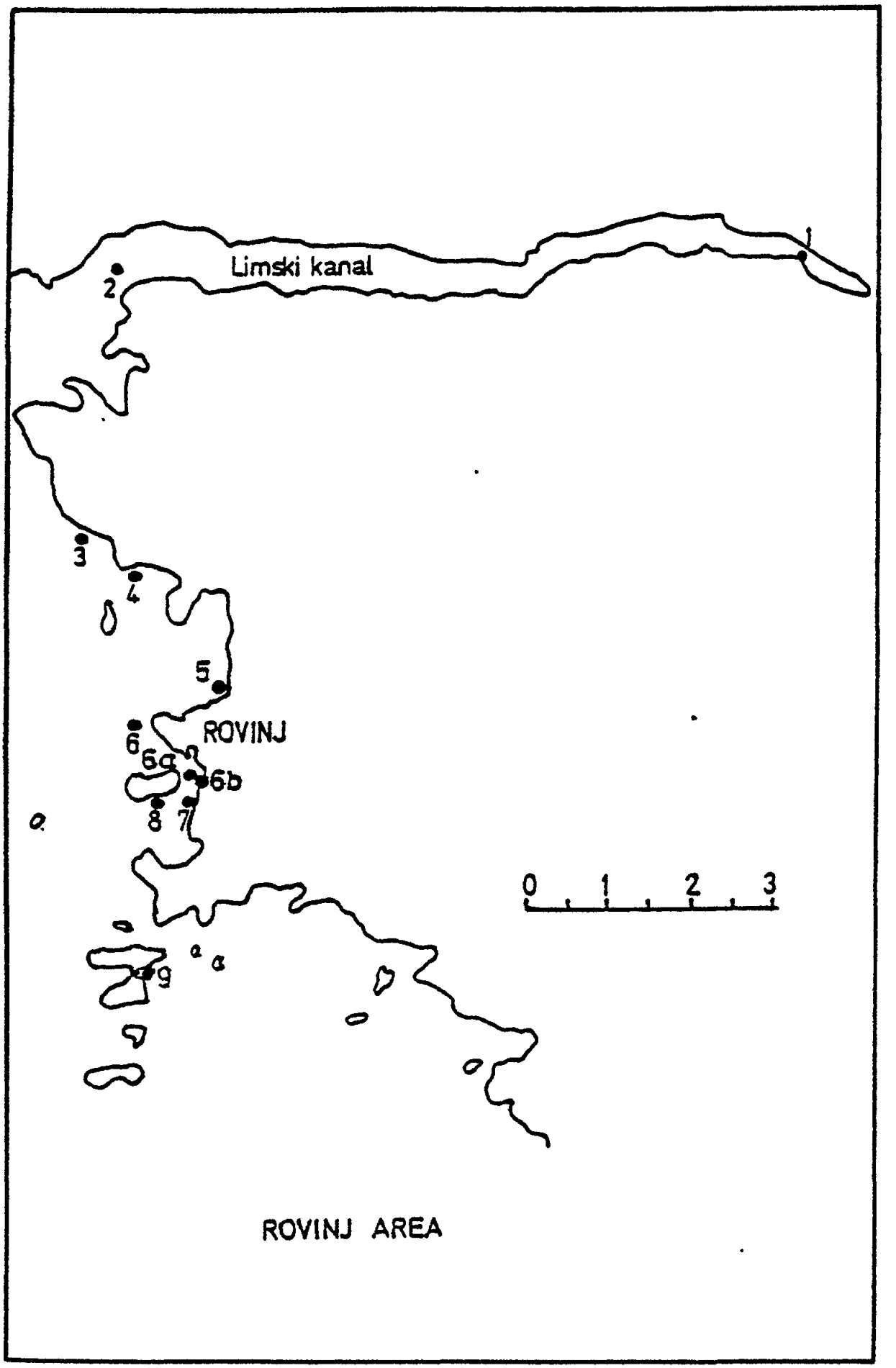
STATION 3 AND 4 NEAR THE CITY OF DUBROVNIK


16°30'
43°30'
Žrnovica
Stobreč
Strožanac
SPLIT
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
sewage outlets
recreational zone
SPLIT AREA
Coastal water sampling stations


44°
43°
Krka
E-1
E-2
Skradin
E-3
Zaton
Šibenik
E-4
E-5
C-1
C-2
C-3
S-1
15°45'
15°30'
15°15'
Kornati
R-1
R-2
THE RIVER KRKA ESTUARY AND THE KORNATI ARHIPELAGO

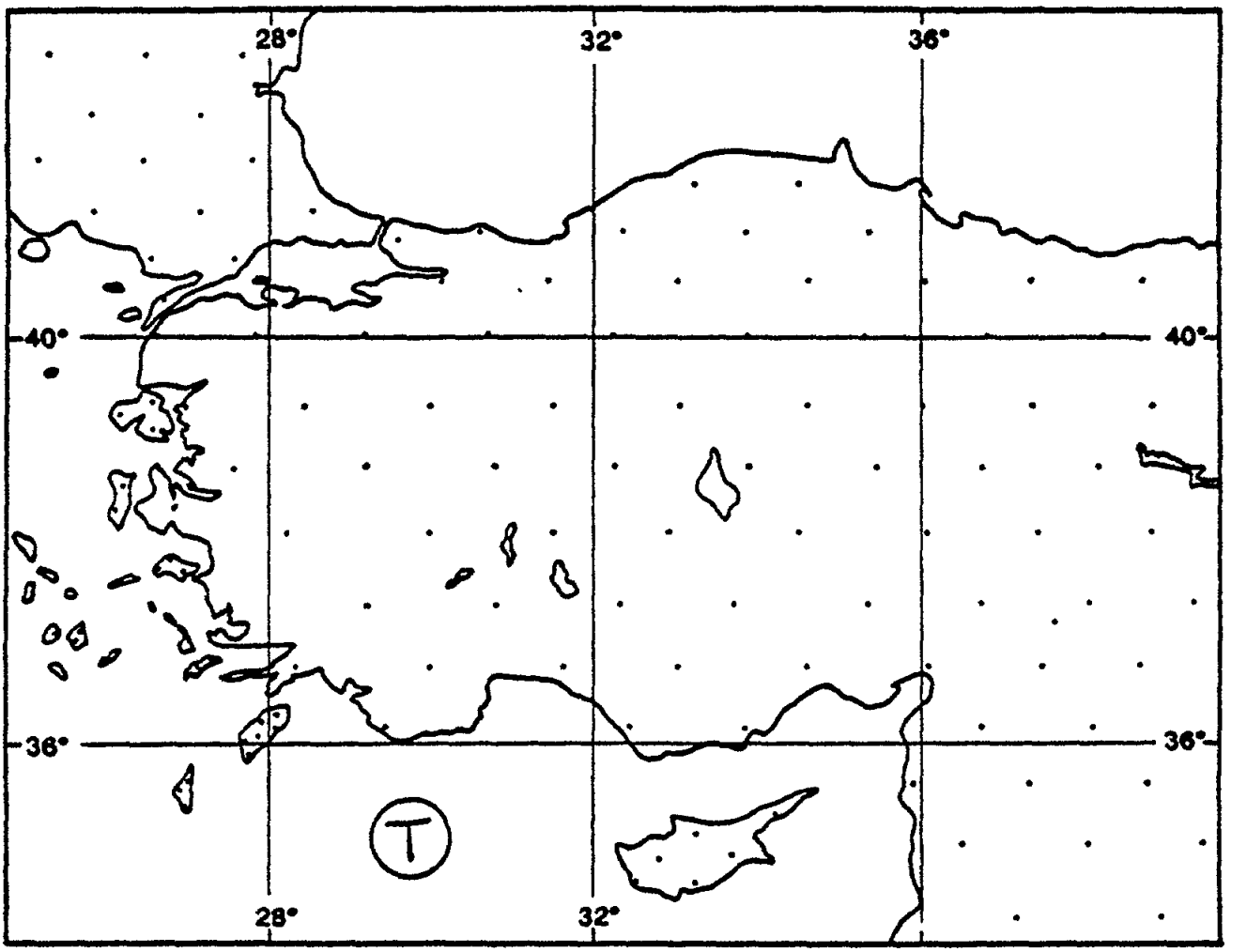

RIJEKA AREA
Coastal water sampling stations
45°20'
Volosko
Opatija
RIJEKA
Martinšćica
Bakar
Kraljevica
Omišalj
Crikvenica
Vinodolski kanal
Lovran
M.Draga
Mošćenice
RIJEKA BAY
Njivice
KRK
Srednja vrata
CRES
Vela vrata
14°20'
1
2
3
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16

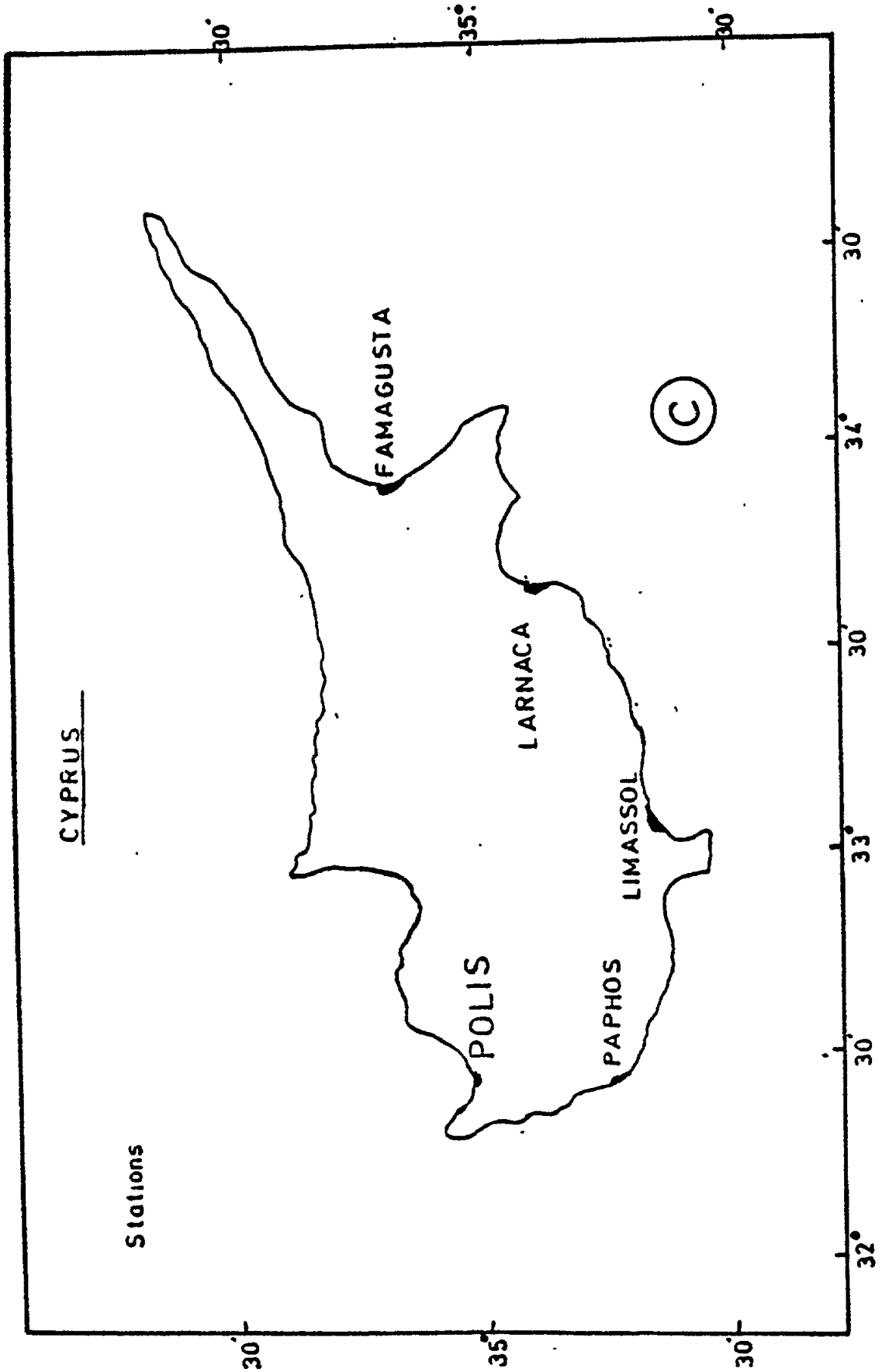

45°
RA
13
Raški kanal
PULA AREA
14°
12
Medulin
II
III
Premantura
Pula
I
5
8
3
4,5
6,7
Fažana
Peroj
1
2
40'



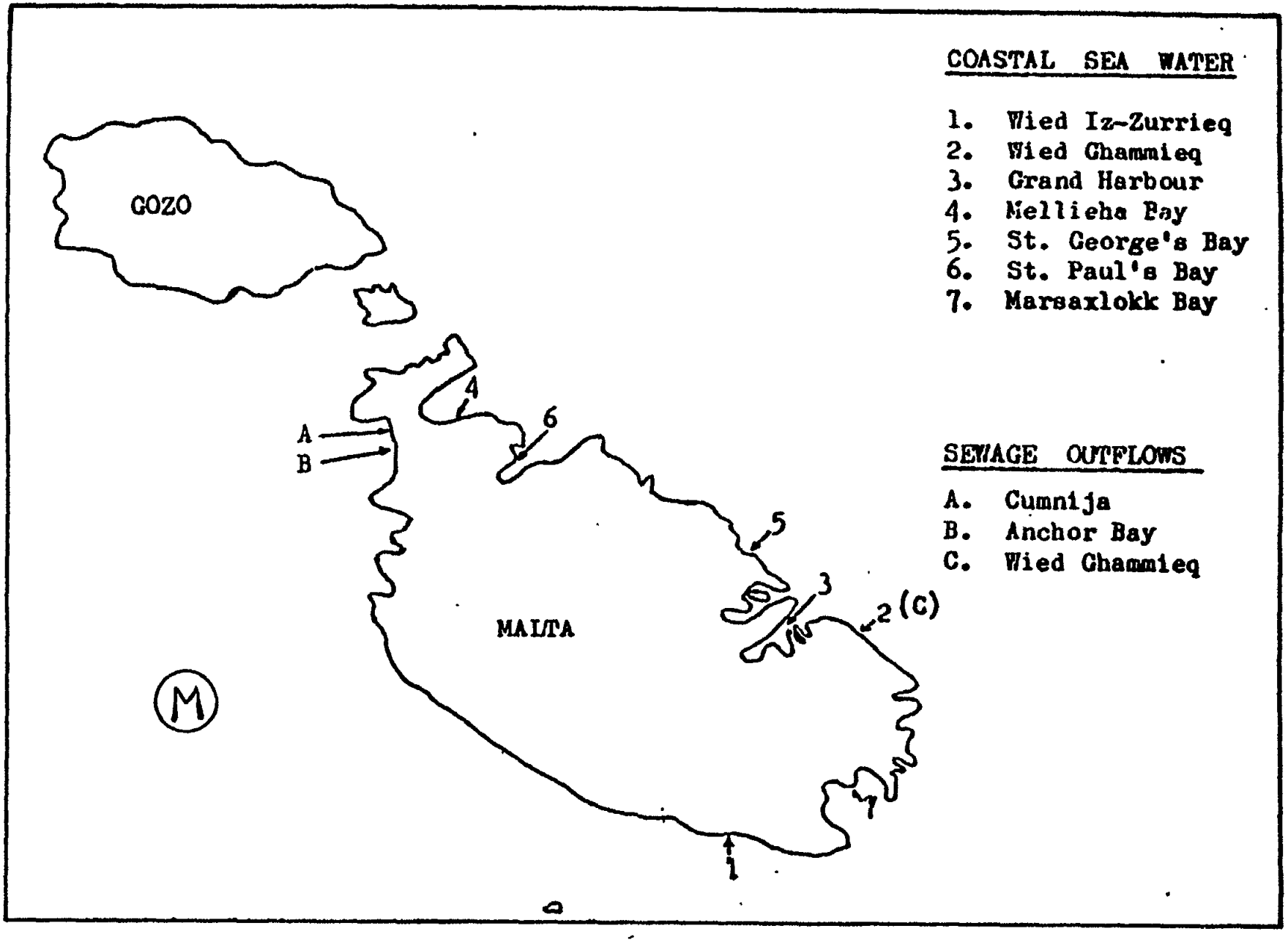
ROVINJ AREA

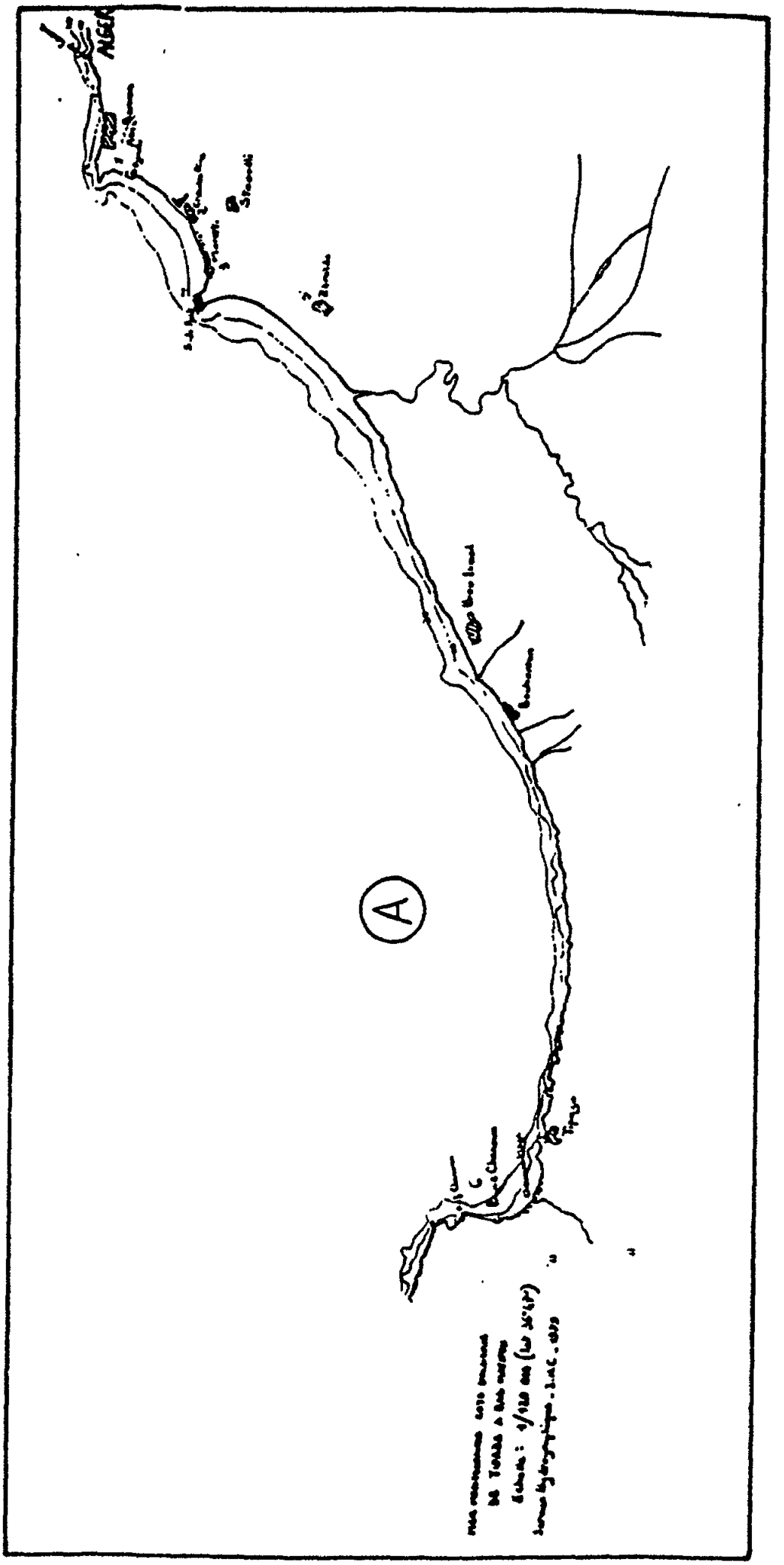
SAMPLING SITES. Turkey




CYPRUS
Stations
FAMAGUSTA
LARNACA
LIMASSOL
POLIS
PAPHOS
C
30
35
30
30
34
30
33
30
32
30
35
30

SAMPLING SITES





SAMPLING SITES. Algeria