

POLLUTION PAR LES COMPOSÉS ORGANOCHLORÉS DANS LES RADES DU PARC NATIONAL MARIN DE PORT-CROS

I. ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

Nardo VICENTE * et Denise CHABERT *

Résumé : La contamination des rades de Port-Cros par les composés organochlorés (DDT, Lindane, PCB) n'est pas négligeable, en particulier celle qui est due au Lindane. Cet élément est rencontré dans les Mollusques et les sédiments à des concentrations moyennes assez notables (Mollusques : \approx 42 ppb, sédiments : \approx 40 ppb). Dans les phanérogames elle est plus faible (\approx 0,30 ppb). Le DDT se rencontre à des concentrations inférieures, sauf dans l'anse de Port-Cros; les PCB sont présents surtout chez les Mollusques. Il est toutefois évident que cette contamination est minime par rapport aux zones polluées du littoral varois.

Summary : The contamination by organochlorinated compounds (DDT, Lindane, PCB) of the coves of Port-Cros is not unimportant, especially by Lindane : this particular element is found in molluscs and sediment with noticeable mean concentrations (Molluscs : \approx 42 ppb, sediment : \approx 40 ppb). Those concentrations are lower in Phanerogams (\approx 0,30 ppb). DDT is found everywhere with lower concentrations, Port-Cros bay excepted; PCB are present, especially in molluscs. However, it seems evident that this contamination is trivial compared with the one which exists in the polluted areas of the continental seaboard.

Parmi les polluants chimiques peu ou pas biodégradables, les composés organochlorés comptent parmi les plus dangereux. Il apparaît donc indispensable de pouvoir suivre l'évolution de la pollution par ces micropolluants, aussi bien dans l'eau que tout au long des chaînes alimentaires, notamment dans les zones d'aquaculture et de pêche car il est bien connu que ces éléments s'accablent dans les organismes, provoquant de très graves altérations.

Ainsi, les pesticides comme le DDT ou le Lindane, d'autres composés organochlorés tels les PCB (polychlorures de biphényles : phénochlor, arochlor) agissent sur les systèmes enzymatiques, contaminent

* Laboratoire de Biologie Marine, Faculté des Sciences et Techniques de Saint Jérôme, 13013 Marseille.

les coquillages, perturbent le développement des œufs de nombreux groupes animaux : Mollusques, poissons, oiseaux (RAMADE, 1977).

A titre d'exemple, une concentration de 0,01 mg/kg (= 10 ppb) constitue une dose mortelle pour les crevettes, ou bien encore 1 ppb d'Arochlor 1254 peut provoquer une diminution de 20 % de la croissance de la coquille des huîtres. Ces produits, utilisés notamment en agriculture et dans l'industrie des matières plastiques, dans les peintures ou encore comme antifongiques, peuvent persister longtemps dans le sol et dans les eaux.

Bien que situé loin des grands ports et ne possédant pas d'exploitation agricole, le Parc National de Port-Cros n'échappe pas à une certaine contamination par les composés organochlorés. C'est pour cette raison que, parallèlement à l'étude de la pollution par les métaux lourds, nous avons entrepris le contrôle de la contamination des rades de Port-Cros par ces micropolluants.

I. — METHODES ET TECHNIQUES

1) Choix des stations

Deux stations ont été retenues dans la rade de Port-Cros. La station 1 au débouché du rejet du Manoir, la station 2 au niveau de la première jetée principale.

La station n° 3 est située au fond de l'anse de Port-Man, la n° 4 au niveau du champ de *Pinna nobilis* de la Palud par 30 m de fond et enfin la station n° 5 au fond de l'anse de la Palud elle-même. Les prélèvements concernent les Phanérogames (*Posidonia oceanica* (Linnaeus) Delile, *Cymodocea nodosa* (Ucria) Ascherson, des Mollusques Gastéropodes (*Monodonta turbinata* et *Monodonta articulata*) bonnes espèces indicatrices de pollution, et le sédiment.

2) Méthodes de prélèvements et de conservation

Les Mollusques et les Phanérogames sont transportés vivants dans une glacière jusqu'au laboratoire. Là, ils sont placés dans du papier d'aluminium et stockés au congélateur à — 18°C. Ensuite les animaux sont broyés et lyophilisés. Le sédiment est prélevé à l'aide de piluliers de 100 cc, seuls les cinq premiers centimètres sont concernés. Au laboratoire, les piluliers sont eux-mêmes placés au congélateur.

3) Technique d'analyses

Chaque échantillon traité est ensuite analysé à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (TRACOR 560). Le principe en est le suivant : les produits vaporisés dans l'injecteur du chromatographe parcourent une colonne remplie d'un support et d'une phase stationnaire tout au long de laquelle il y a adsorption, désorption des produits injectés. Chaque produit a un coefficient de partage K différent :

$$K = \frac{\text{masse de vapeur par unité de volume phase fixe}}{\text{masse de vapeur par unité de volume de la phase mobile}}$$

A la sortie de la colonne, les produits passent dans un détecteur à capture d'électrons. Le temps de rétention (t_r), temps nécessaire pour qu'un soluté parcoure la colonne est caractéristique du produit. La hauteur et l'aire du pic donné par l'enregistreur sont proportionnelles à la quantité de produit injecté. Cet appareillage permet de détecter des quantités aussi infimes que la partie par trillion (10^{-12}).

Les analyses concernent certains pesticides (Lindane (γ HCH), DDT et ses dérivés DDD, DDE) et les PCB (Polychlorobiphényles). Ces molécules douées d'une grande stabilité chimique peuvent persister pendant des décennies dans les eaux, les vases benthiques et certains sols sans subir de biodégradation importante. Ces composés se trouvent stockés dans les graisses car ce sont des résidus liposolubles et sont donc associés avec les composés lipidiques des organismes.

Les phénomènes de transferts, de concentration dans les chaînes alimentaires et les effets écotoxicologiques sont importants.

a) *Mise en évidence dans la matière vivante :*

L'échantillon, lyophilisé pour les Mollusques, séché à 180°C pour les Phanérogames, est finement broyé et extrait dans un appareil de Soxhlet par l'hexane pendant 8 heures. L'extrait organique est concentré puis purifié sur une colonne de florasil avant l'analyse.

b) *Mise en évidence dans le sédiment :*

Le sédiment non séché est extrait dans une cartouche de Soxhlet pendant 48 heures par l'acétonitrile. La phase acétonitrile est ensuite diluée par 5 volumes d'eau, et on extrait la phase aqueuse avec 2 fois 75 ml d'Hexane. Après concentration, la phase d'hexane est purifiée sur colonne de florasil, avant l'analyse (MARCHAND, 1976).

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Passage au four à 190°C
- Injecteur à 220°C
- Détecteur à 330°C
- Débit d'azote 65 CC/min.

Colonne de 2 m : — 3 % OV_1 sur gaz Chrom Q (80-100 mesh).

II. — RESULTATS

Les analyses concernent les échantillons récoltés au cours de deux campagnes à Port-Cros : l'une à l'Automne 1977 et l'autre au Printemps 1978 (tableaux 1 et 2). Le dosage de ces composés étant assez long et complexe, nous ne disposons pas de données suffisantes pour pouvoir déjà en tirer des conclusions définitives. Cependant on peut remarquer que l'on retrouve du γ HCH en quantité non négligeable, aussi bien dans les Phanérogames que dans les Mollusques ou les sédiments, les

PCB se rencontrant surtout dans les Mollusques. Quant au DDT et ses dérivés ils sont pratiquement non détectables.

1) Teneurs dans les Phanérogames

- Σ DDT (pp'DDT + pp'DDE + pp'DDD) : Non détectable dans toutes les stations, aussi bien au Printemps qu'à l'Automne.
- PCB - Non détectable au cours des deux saisons.
- γ HCH - Détecté dans les anses.

Au Printemps dans la station 1 de l'Anse de Port-Cros (rejet du Manoir) et au niveau des stations 3 (Anse de Port-Man) dans les Cymodocées mais pas dans les posidonies et dans la station 5 (Anse de la Palud).

A l'Automne γ HCH est présent dans les Cymodocées de la station 2 et en quantités plus importantes.

Quoi qu'il en soit, les concentrations sont moins importantes que dans les cymodocées du littoral varois où le γ HCH est toujours rencontré à de plus fortes teneurs.

2) Teneurs dans les Mollusques

- DDT (pp'DDT + pp'DDE + pp'DDD) : concentrations assez importantes au Printemps dans les stations 1 et 2.
Non détectable à la même époque dans la station 3.
Par contre, à l'Automne, les Σ DDT sont non détectables dans les deux premières stations et présents à des concentrations moyennes dans la station 3.
- PCB. En grande quantité dans les stations 1, 2 et 5 au Printemps et non détectable dans la station 3.
A l'Automne, ils ne sont plus détectables que dans les Mollusques de la station 2.
- γ HCH. En grande quantité dans toutes les stations au Printemps, et les concentrations sont nettement inférieures à l'Automne, mais cet élément est malgré tout toujours présent.

3) Teneurs dans les sédiments

- Σ DDT. Aucune trace au Printemps, et à peine détectable dans la station 2 à l'Automne.
- PCB. Non détectable au Printemps, présents dans la station 2 à l'Automne.
- γ HCH. En grandes quantités durant les deux saisons, les sédiments de la station 1 étant les plus contaminés. On constate toutefois que les concentrations sont supérieures à l'Automne.

Il convient de signaler que les sédiments de la station 4 de pleine eau (— 30 m de profondeur) sont également bien contaminés.

III. — DISCUSSION

Les fonds des anses du Parc National marin de Port-Cros sont peu contaminés par les composés organochlorés qui sont observés cependant à des concentrations non négligeables dans les Mollusques et les sédiments. C'est l'anse de Port-Cros elle-même qui présente la plus forte contamination, notamment par le Lindane et les PCB. Ce sont les sédiments qui renferment les plus fortes teneurs. L'anse de Port-Man elle-même est bien contaminée par ces deux éléments.

Si l'on considère les sédiments d'une station de pleine eau (Champ de Pinna à — 30 m), la contamination du sédiment par le γ HCH reflète la contamination moyenne des fonds du littoral méditerranéen par cet élément. Si l'on compare ces données avec les valeurs mesurées dans une zone varoise peu affectée par la pollution, c'est-à-dire la Lagune du Brusco où il existe toutefois des activités portuaires (Chantier naval réduit) et agricoles (vignobles), on constate que la contamination moyenne de tous les éléments analysés (CHABERT et VICENTE, 1979) est nettement supérieure dans cette zone par rapport à Port-Cros (tableau 3). Cela est vrai surtout pour les PCB et le γ HCH.

Cette remarque n'est pas vérifiée pour les Mollusques de la Lagune du Brusco qui sont moins contaminés par le γ HCH que ceux de Port-Cros. Par contre, il n'en va pas de même avec les PCB qui se rencontrent à de fortes concentrations, mais ceci peut être expliqué par la présence d'un petit chantier naval et la proximité des activités portuaires de La Ciotat (MONOD et ARNOUX, 1978). Toutefois ces concentrations sont minimales comparées à celles mesurées dans les moules du littoral qui se situent autour de 3 000 ppb en moyenne. Dans la rade de Toulon notamment, les moules renferment en moyenne 3 500 ppb de Σ DDT et 6 500 ppb de PCB (MARCHAND et al., 1976).

Dans le cas d'une pollution par les organochlorés, le rapport Σ DDT/PCB est intéressant à considérer. Pour les moules du littoral méditerranéen, il est généralement inférieur à 1 sauf quelques exceptions en Italie où il est supérieur à 1 car l'usage du DDT demeure. Ce rapport peut varier entre 2,43 et 4,27 dans la région de San Remo par exemple. Sur nos côtes, dans une zone polluée comme celle de l'égout de Marseille, il est de l'ordre de 0,9.

Le DDT dont l'utilisation est interdite en France ou réglementée dans de nombreux pays, a tendance à disparaître sauf dans les sédiments où il persiste encore souvent. Par contre, les PCB voient leurs concentrations s'accroître depuis plusieurs années. Pour les Mollusques du littoral varois, les rapports Σ DDT/PCB sont assez bas :

Port-Cros : 0,48

Lagune du Brusco : 0,08

Rade de Toulon : 0,53

Sans être alarmante, la contamination par les organochlorés à Port-Cros existe. Elle est particulièrement notable chez les Mollusques dans les principales anses. La contamination la plus importante est due

au Lindane et aux PCB. Les taux de γ HCH sont plus importants par exemple que dans une zone littorale varoise (la Lagune du Brusç) sans doute à cause de l'existence sur Port-Cros de secteurs où se pratique encore l'agriculture. Cette agriculture existe depuis longtemps sur l'île, cela est attesté par les résidus de DDT qui persistent, notamment dans l'anse de Port-Cros et à Port-Man chez les Mollusques, et surtout dans la couche superficielle de sédiments de l'anse de Port-Cros. L'usage plus récent du γ HCH se traduit par la présence de cet élément dans toutes les stations, aussi bien dans les Phanérogames que dans les Mollusques et les sédiments.

L'étude du devenir de ces organochlorés dans le Parc National marin doit être poursuivie car il s'agit là de micropolluants rémanents particulièrement dangereux pour les organismes marins puisqu'ils sont transférés d'un maillon à l'autre de la chaîne alimentaire et s'accumulent dans les graisses et les organes des animaux, pouvant provoquer des altérations très graves.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CHABERT D., VICENTE N., 1979. — Variations au cours du temps de la concentration en organochlorés dans l'eau, la matière vivante et les sédiments de la lagune du Brusç (Var, France). *Vie marine*, 1 : 30-37.
- MARCHAND M., 1976. — Identification et analyse des pesticides et organochlorés (PCB) dans l'eau de mer, dans les sédiments marins et dans la matière vivante. Manuel des méthodes de prélèvements et d'analyses. 2. Micropolluants organiques et minéraux. R.N.O. Ministère de la Qualité de la Vie. Environnement C.N.E.X.O. Instaprint - Tours, 19-51.
- MARCHAND M., VAS D., DUURSMA E.-K., 1976. — Levels of PCB'S and DDTs in Mussels from the Mediterranean. *Mar. Poll. Bull.*, 7 : 65-69.
- MONOD J.-L., ARNOUX A., 1978. — Etude des composés organochlorés (PCB-DDT) dans l'environnement marin de l'île des Embiez (Var, France). XXVI^e congrès C.I.E.S.M. *Journée Et. Poll. Médit.*, 4 : 147-148.
- RAMADE F., 1977. — *Ecotoxicologie*. Masson, Paris. Coll. Ecologie, 9, 205 p.

Accepté le 8 juillet 1981

| Stations | Phanérogames | | | | Mollusques | | | | Sédiments | | | |
|------------------|--------------|-----|-------|-------|------------|-----|-------|-------|-----------|-----|-------|-------|
| | Σ DDT | PCB | Σ HCH | Σ HCH | Σ DDT | PCB | Σ HCH | Σ HCH | Σ DDT | PCB | Σ HCH | Σ HCH |
| Port Cros | | | | | | | | | | | | |
| St. 1 | ND | ND | 0,6 | | 58 | 100 | 145 | | ND | ND | 70 | |
| St. 2 | ND | ND | ND | | 40 | 95 | 80 | | ND | ND | 14 | |
| Port Man | | | | | | | | | | | | |
| St 3 (C) | ND | ND | 1,1 | | ND | ND | 85 | | ND | ND | 23 | |
| (P) | ND | ND | ND | | | | | | | | | |
| Champ de Pinna | | | | | | | | | | | | |
| St 4 | | | | | | | | | ND | ND | 23 | |
| Anse de la Palud | | | | | | | | | | | | |
| St 5 | ND | ND | 0,1 | | ND | 95 | 55 | | ND | ND | 7 | |

ND = non détectable. C = Cymodocées. P = Posidonies
 TABLEAU I : Concentrations en organochlorés en ppb/pds sec.
 Printemps (Juin 1978)

| Stations | Phanérogames | | | Mollusques | | | Sédiments | | |
|----------------|--------------|-----|-------|------------|-----|-------|-----------|-----|-------|
| | Σ DDT | PCB | Σ HCH | Σ DDT | PCB | Σ HCH | Σ DDT | PCB | Σ HCH |
| Port Cros | | | | | | | | | |
| St. 1 | ND | ND | ND | ND | ND | 0,2 | ND | ND | 100 |
| St. 2 | ND | ND | 1,4 | ND | 10 | 0,9 | 15 | 13 | 74 |
| Port Man | | | | | | | | | |
| St. 3 | ND | ND | ND | 17 | ND | 0,5 | ND | ND | 75 |
| Champ de Pinna | | | | | | | | | |
| St 4 | | | | | | | ND | ND | 50 |

ND : non détectable

Tableau II : Concentrations en organochlorés en ppb/poids sec - Automne (Octobre 1977).

| Stations | Phanérogames | | | | Mollusques | | | | Sédiments | | | |
|------------------|--------------|------|-------|--|------------|-------|-------|--|-----------|------|-------|--|
| | Σ DDT | PCB | Σ HCH | | Σ DDT | PCB | Σ HCH | | Σ DDT | PCB | Σ HCH | |
| Port Cros | ND | ND | 0,50 | | 24,5 | 51 | 56,5 | | 3,7 | 3,2 | 67 | |
| Port Mah | ND | ND | 0,36 | | 8,5 | ND | 42,7 | | ND | ND | 54 | |
| Anse de la Palud | ND | ND | 0,10 | | ND | 47,5 | 27,5 | | ND | ND | 3,5 | |
| Champ de Pinna | | | | | | | | | | | | |
| Lagune du Brusuc | ND | 9,70 | 0,5 | | 11,36 | 117,6 | 3,84 | | ND | ND | 36,5 | |
| Rade de Toulon | | | | | 3500 | 6500 | | | 6,9 | 15,3 | 756 | |

N.D. : non détectable.

Tableau III Concentrations moyenne en organochlorés à Port-Cros et sur le littoral varois en ppb/pds sec

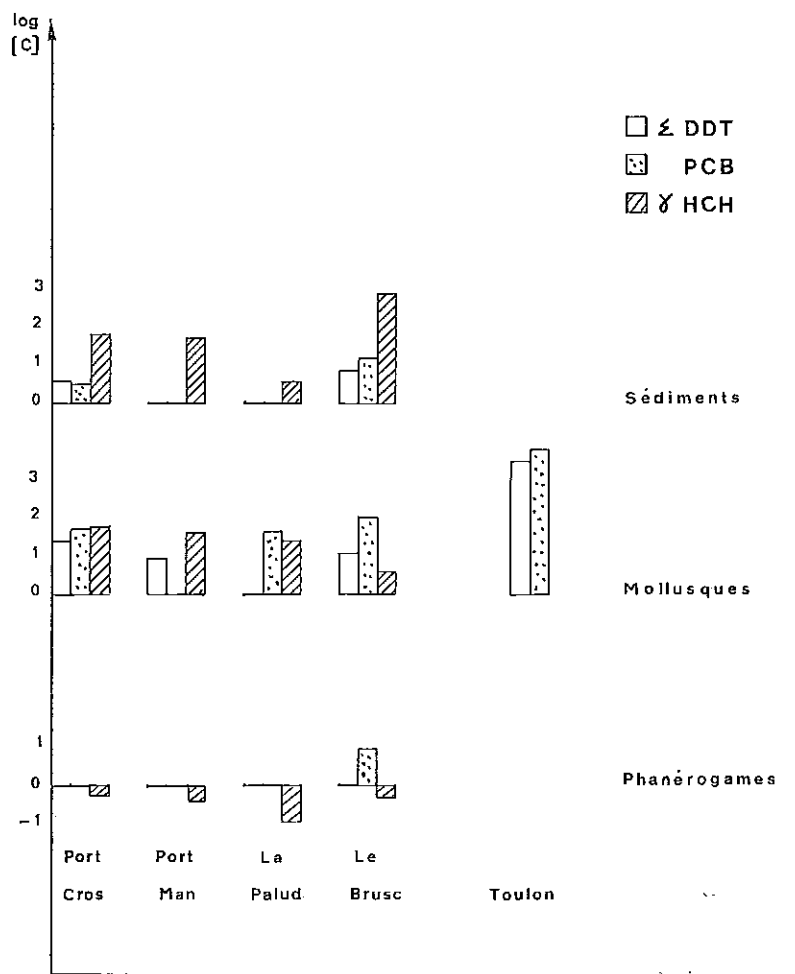


Fig. 1