



Programme
des Nations Unies
pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.5/Inf.5
25 février 1989

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

MEDITERRANEAN ACTION PLAN

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 III - Métaux lourds dans les zones
côtières et les zones de référence

Le présent document a été rédigé par M. R. Fukai 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.

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 III - Métaux lourds dans les zones
côtières et les zones de référence

TABLE DES MATIERES

	<u>Page No.</u>
1. INTRODUCTION	1
2. DESCRIPTION DES DONNEES RECUES	1
3. METHODES D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE EMPLOYEES	7
4. CONTROLE DE LA QUALITE DES DONNEES ANALYTIQUES	9
5. CLASSEMENT DES DONNEES SOUMISES	14
6. EXPLOITATION DES DONNEES	15
7. REMARQUES	18
8. RECOMMANDATIONS	20
9. REFERENCES	21

1. INTRODUCTION

Au cours de ces dernières années, la composante "surveillance continue" du programme MED POL - Phase II a été instaurée et développée par la collaboration entre l'Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée (ou Unité MED) et les gouvernements des Etats côtiers méditerranéens. Plusieurs accords de surveillance continue engageant un certain nombre d'institutions nationales ont été conclus entre l'Unité MED et ces gouvernements; ces accords stipulent les clauses de planification et d'exécution de programmes nationaux de surveillance continue et prescrivent aux Coordonnateurs nationaux pour le MED POL de soumettre à l'Unité MED les résultats de la surveillance continue réalisée dans chacun des pays concernés. En outre, certains pays se sont engagés à soumettre de leur plein gré, en dehors de tout accord officiel, les résultats de leurs programmes nationaux de surveillance afin de faciliter la tâche qui a été confiée à l'Unité et qui consiste à procéder à un bilan de l'état de pollution dans la région méditerranéenne. Ainsi, en l'été 1988, une masse considérable de données de surveillance continue avaient été mises à la disposition de l'Unité MED. Or la qualité de ces données n'a pas encore fait l'objet d'un examen systématique.

Le présent rapport a pour but d'évaluer la qualité des données disponibles soumises à l'Unité MED en ce qui concerne les dosages de métaux lourds effectués sur les matrices du milieu marin, en vue de leur utilisation éventuelle pour procéder au bilan actuel de l'état de pollution du milieu marin en Méditerranée et d'en inférer les tendances possibles à long terme. Ces données peuvent aussi servir à évaluer l'efficacité des mesures préventives prises pour enrayer la progression de la pollution marine. Grâce à l'évaluation des procédures d'obtention des données, on se propose d'avancer quelques suggestions afin que l'amélioration des programmes de surveillance continue réponde aux objectifs assignés.

2. DESCRIPTION DES DONNEES RECUES

Les résultats des dosages de métaux lourds effectués sur les organismes marins étaient normalement soumis à l'Unité MED sous la présentation du formulaire type établi avec des experts, mais pour les autres matrices, comme l'eau de mer et les sédiments, divers formulaires sous forme de tableaux étaient utilisés pour communiquer les résultats. Aux termes des accords de surveillance continue, les dosages effectués sur les sédiments sont obligatoires, alors que l'eau de mer est une matrice facultative. Bien que la plupart des tableaux présentant les résultats des sédiments fussent explicites, il est néanmoins préférable de recourir aussi dans ce cas au formulaire type de notification des résultats d'analyse en vue de faciliter l'évaluation des données soumises. L'emploi du formulaire type devrait donc être encouragé pour la notification des résultats des dosages effectués sur les sédiments.

La présentation et le volume des rapports nationaux de surveillance continue reçus à l'Unité MED variaient de quelques fiches de données à des brochures assez étoffées comportant une analyse scientifique des résultats obtenus. Dans quelques cas, les données ont

été soumises sous forme de feuilles d'imprimante ou de disquettes informatiques. Tous ces rapports ont été soigneusement examinés lors des évaluations de la qualité des données. Les informations permettant d'apprécier l'ampleur et le degré d'exécution des programmes nationaux de surveillance continue, à savoir l'année de référence, les matrices surveillées, le nombre d'échantillons analysés, le nombre de données soumises et les éléments métalliques dosés, sont recensées pour chaque pays sur le tableau I. Bien que quelques rapports aient comporté nombre de données concernant les dosages de métaux lourds dans les eaux usées et les effluents industriels, le tableau I ne présente que des dosages environnementaux, à l'exclusion des données relatives aux effluents.

Les renseignements par pays figurant sur le tableau I sont récapitulés succinctement sur le tableau II. Comme il ressort de ce dernier, en septembre 1988, plus de 14.500 données de surveillance continue avaient été adressées par 12 pays méditerranéens. Néanmoins, près de 87% de ces données provenaient uniquement de quatre des douze pays participant au programme. On relève donc un biais important des données disponibles en faveur de certaines zones bien précises de la région. On observe en particulier que seul un nombre très restreint de données parviennent des zones sud de la Méditerranée. Or, pour procéder à un bilan d'ensemble de la pollution par les métaux lourds en Méditerranée, il est essentiel d'avoir une répartition équitable des données disponibles afin d'obtenir une couverture spatiale satisfaisante de toute la région.

Sur le tableau III, les mêmes informations que celles portées sur le tableau I sont présentées par année pour la période 1979-1987. Bien que la notification des données pour les dosages 1987 n'eût pas encore été complètement faite, le tableau III montre que le nombre des données soumises a culminé en 1985 pour décroître ensuite et stagner à un niveau inférieur. Cette évolution paraît logique puisque le nombre d'analyses devait être plus élevé à une période de tâtonnements où il fallait choisir les stations et matrices appropriées à surveiller pour des zones spécifiques, ce qui a cessé d'être le cas à une période où les procédures de surveillance continue sont désormais établies sur une base de routine. Toutefois, on s'attend à ce que le nombre des données soumises par année recommence à augmenter quand une couverture adéquate de la région sera assurée dans le proche avenir.

Le tableau IV indique le nombre de données soumises pour diverses matrices environnementales. Si les nombres de données disponibles pour les sédiments et les organismes marins sont équilibrés, vu les fréquences d'échantillonnage requises, il semble par contre y avoir un excédent des données relatives à l'eau de mer. L'eau de mer étant une matrice à surveillance facultative, le pourcentage de données qui s'y rapportent, soit approximativement 34% du total, est jugé trop élevé. Bien que les données de la surveillance de l'eau de mer puissent servir à déceler les conditions de pollution locale aiguë, elles ont une valeur limitée pour identifier et prédire les tendances à long terme de la pollution régionale. Les difficultés supplémentaires que posent les dosages effectués sur l'eau de mer aux fins de surveillance continue du milieu seront examinés plus loin.

Tableau I

Nombre des résultats de la surveillance continue soumis pour les dosages des métaux lourds effectués par les institutions nationales dans le cadre du programme MED POL - Phase II de surveillance continue (sept. 1988).

Pays	Année	Matrice	Nombre d'échantillons analysés		Nombre de données	Eléments analysés	
Algérie	1979	BI	8		31	Mu, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb	
	1980	"	9		54	"	
	1985	"	27		125	"	
	1986	"	33		195	Mn, Cu, Zn, As, Se, Cd Hg, Pb	
	Total	BI	77		405		
Chypre	1983	BI	5		10	Cu, Zn	
	1986	"	5		10	"	
	1987	"	5		10	"	
	Total	BI	15		30		
Espagne	1981	SD	40		320	Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb	
		EM	42		126	Cd, Hg, Pb	
		SD	110	222	571	977	Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	1983	BI	70		280	Cr, Ni, Cd, Hg, Pb	
		SD	62	185	318	746	Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
		BI	123		428		Cr, Ni, Cd, Hg, Pb
	1984	SD	70	270	385	1124	Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
		BI	200		739		Cr, Ni, Cd, Hg, Pb
		1985	BI		188		704
	Total	EM	42		126		
SD		282	905	1594	3871		
BI		581		2151			

Tableau I (suite)

Pays	Année	Matrice	Nombre d'échantillons analysés		Nombre de données		Eléments analysés
France	1983	EM	145		357		Cd, Hg
	1984	"	93		186		"
	Total	EM	238		543		
Israël	1982	BI	53		58		Cd, Hg
	1983	"	56		146		Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	1984	SD	22		44		Cd, Hg
		BI	169	191	292	336	Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	1985	SD	24		46		Cd, Hg
		BI	221	245	714	760	Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	1986	"	48		218		Fe, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	1987	SD	26		52		Cd, Hg
		BI	220	246	1224	1276	Fe, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	Total	SD	72		142		
BI		767	839	2652	2794		
Italie	1987	BI	4		8		Zn, Cd
Liban	1984	BI	24		48		Cd, Hg
	1986	SD	1		1		Hg
		BI	12	13	24	25	Cd, Hg
	1987	SD	14		14		Hg
		BI	24	38	48	62	Cd, Hg
	Total	SD	15		15		
BI		60	75	120	135		

Tableau I (suite)

Pays	Année	Matrice	Nombre d'échantillons analysés		Nombre de données		Eléments analysés
Malte	1984	EM	59		373		Cu, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
		SD	12	94	120	608	"
		BI	23		115		Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	1985	EM	72	84	720	780	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
		BI	12		60		Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	1986	EM	22			220	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
		SD	13	51	130	417	"
		BI	16		67		Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
	1987	EM	10		100		Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
		SD	8	28	72	222	"
BI		10		50		Cu, Zn, Cd, Hg, Pb	
Total	EM	163		1413			
	SD	33	257	322	2027		
	BI	61		292			
Maroc	1984	BI		11	11		Cu
	1985	"		20	20		Hg
	Total	BI		31	31		
Syrie	1986	EM		12		48	Cu, Zn, Cd, Pb
Turquie	1983	EM	47	64	95	118	Cd, Hg
		SD	17		23		"
	1984	EM	92		196		"
		SD	52	158	86	310	"
		BI	14		28		"

Tableau I (suite)

Pays	Année	Matrice	Nombre d'échantillons analysés		Nombre de données		Eléments analysés
Turquie (suite)	1985	EM	91		183		"
		SD	57	151	108	297	"
		BI	3		6		"
	1986	EM		23		23	Hg
	Total	EM	253		497		
		SD	126	396	217	748	
		BI	17		34		
Yougoslavie	1983	EM	91		684		Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
		SD	54	170	203	960	"
		BI	25		73		"
	1984	EM	94		537		"
		SD	63	251	232	1123	"
		BI	94		354		"
	1985	EM	162		680		Cu, Zn, Cd, Hg, Pb
		SD	56	308	170	1140	"
		BI	90		290		"
	1986	EM	115		357		"
		SD	38	250	72	696	"
		BI	97		267		"
	Total	EM	462		2258		
		SD	211	979	677	3819	
		BI	306		984		

Matrices: EM = eau de mer; SD = sédiments; BI = biotes.

Tableau II

Récapitulation du nombre de résultats de la surveillance continue soumis par pays (sept. 1988).

Pays	Matrices	Nombre d'échantillons analysés	Nombre de données
Algérie	BI	77	405
Chypre	BI	15	30
Espagne	EM, SD, BI	905	3871
France	EM	238	543
Israël	SD, BI	839	2794
Italie	BI	4	8
Liban	SD, BI	75	135
Malte	EM, SD, BI	257	2027
Maroc	BI	31	31
Syrie	EM	12	48
Turquie	EM, SD, BI	396	748
Yougoslavie	EM, SD, BI	979	3919
Total général		3828	14559

Matrices: EM = eau de mer; SD = sédiments; BI = biotes.

3. METHODES D'ECHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE EMPLOYEES

Pour obtenir des valeurs fiables pour les dosages de métaux lourds sur des échantillons environnementaux, la phase d'échantillonnage est aussi cruciale que la phase d'analyse. C'est notamment vrai lorsqu'on a affaire à des échantillons d'eau de mer où les concentrations de métaux lourds sont généralement très faibles; par conséquent, le risque de contamination des échantillons pendant la procédure d'échantillonnage en est fortement accru, au point que, en l'absence d'un mode opératoire garantissant contre toute contamination, il est très difficile d'évaluer la validité des données obtenues avec ces échantillons. Une telle garantie est de toute évidence extrêmement malaisée à obtenir, et c'est pourquoi les données relatives aux métaux lourds dans l'eau de mer n'ont qu'une valeur assez limitée comme données de surveillance continue. Mais s'agissant des sédiments et des organismes marins, dans lesquels les concentrations de métaux lourds sont bien plus élevées que dans l'eau de mer, le risque de contamination des échantillons au cours du prélèvement existe toujours, si bien qu'une procédure d'échantillonnage très soignée constitue l'un des facteurs déterminants pour l'obtention de données fiables (UNEP/FAO/IOC/IAEA, 1984a).

Tableau III

Récapitulation du nombre de résultats de la surveillance continue soumis par année (sept. 1988).

Année	Nombre d'échantillons analysés	Nombre de données
1979	8	31
1980	9	54
1981	40	320
1982	275	1035
1983	625	2337
1984	1092	3746
1985	1023	3826
1986	435	1632
1987	321	1578
Total général	3828	14559

Les rapports de surveillance continue soumis par les Coordonnateurs nationaux ne fournissaient généralement qu'une description sommaire des opérations d'échantillonnage. Dans ces conditions, il n'a pas été possible d'évaluer les erreurs introduites pendant l'échantillonnage. Il a donc été admis que les opérations d'échantillonnage avaient été effectuées correctement.

S'agissant des méthodes d'analyse utilisées pour obtenir les données relatives aux métaux lourds dans les échantillons de sédiments et d'organismes, la plupart des laboratoires participant aux programmes de surveillance continue ont recouru aux Méthodes de référence des études de la pollution marine pour les matrices et éléments respectifs - à savoir: la spectrophotométrie d'absorption atomique à flamme et à four graphite pour les déterminations de Cu, Zn, Cd, Pb, etc., et avec la technique "froid-vapeur" pour les déterminations de Hg après les procédures appropriées de digestion (UNEP/FAO/IOC/IAEA, 1984b,c, UNEP/IAEA 1985a-d, 1986). Quelques laboratoires ont utilisé les techniques d'activation neutronique pour les déterminations de Cu, Zn, Cd et Hg.

Tableau IV

Récapitulation du nombre de résultats de la surveillance continue soumis par matrice (sept. 1988).

Matrice	Nombre d'échantillons analysés	Nombre de données
Eau de mer	1170	4885
Sédiments	739	2967
Organismes marins	1919	6707
Total général	3828	14559

Comme les méthodes de référence actuelles précitées pour les dosages effectués sur les sédiments décrivent les procédures d'analyse utilisées pour la détermination de quantités totales de métaux lourds dans les sédiments, les résultats obtenus de cette manière ont, dans de nombreux cas, une signification limitée si l'on cherche à évaluer l'état de la pollution dans les sédiments. Les quantités totales de métaux lourds présents dans les sédiments marins reflètent davantage la composition géochimique du littoral voisin qu'elles ne représentent des fractions de métaux lourds provenant de sources de pollution. Dans ces conditions, pour les programmes à venir de surveillance continue, les méthodes d'analyse utilisées pour rendre compte de la pollution par les métaux lourds dans les sédiments devraient être sérieusement réexaminées et, le cas échéant, modifiées.

Les dosages des métaux lourds Cu, Zn, Cd, Pb, etc. dans l'eau de mer ont été réalisés avant tout par voltampérométrie de redissolution anodique à différentes valeurs du pH. Cependant, comme la signification scientifique des données obtenues au moyen de cette technique n'a pu être nettement établie en relation avec la pollution par les métaux lourds dans l'eau de mer, ces données doivent être considérées avec prudence, bien qu'elles puissent être utiles pour inférer certaines tendances de la pollution au niveau local.

4. CONTROLE DE LA QUALITE DES DONNEES ANALYTIQUES

Pour permettre la comparabilité des dosages de métaux lourds dans les matrices du milieu marin au sein des laboratoires méditerranéens participant aux programmes de surveillance continue, cinq cycles d'inter-étalonnage ont été organisés, un sur l'échantillon de sédiment et quatre sur les échantillons d'organisme par le Laboratoire international de radioactivité marine de Monaco (LIRM) pendant la période 1979-1987 (IAEA, 1978, 1980, 1986, 1987, 1988). Parallèlement, ces exercices d'inter-étalonnage étaient organisés à un niveau mondial

Tableau V

Valeurs de concentration de référence obtenues pour les échantillons d'inter-étalonnage lors des dosages de métaux lourds dans le cadre de MED POL - Phase II, et participation des laboratoires méditerranéens aux exercices d'inter-étalonnage (sept. 1988).

Matrice	Code de l'échantillon	Date d'émission du rapport	Valeurs de concentration de référence ($\mu\text{g g}^{-1}$ de matière sèche)					Nombre de participants
			Cu	Zn	Cd	Hg	Pb	
Chair de poisson	MA-A-2	avril 1980	4,5 \pm 0,6	33 \pm 2	0,17 \pm 0,08	0,49 \pm 0,04	0,8 \pm 0,2	10
Sédiment	SD-N-1/2	déc. 1986	72 \pm 4	440 \pm 20	11 \pm 1	1,5 \pm 0,5	120 \pm 10	5
Tissu de moules	MA-M-2/TM	déc. 1986	8,0 \pm 0,5	160 \pm 10	1,3 \pm 0,2	0,95 \pm 0,10	1,9 \pm 0,6	13
Homogénat de crevettes	MA(S)MED-86/TM	juin 1987	22,0 \pm 0,7	66 \pm 3	0,63 \pm 0,07	1,8 \pm 0,3	0,5 \pm 0,5	10
Chair de poisson	MA(F)MED-86/TM	avril 1988	3,0 \pm 0,5	110 \pm 10	0,05 \pm 0,03	0,54 \pm 0,08	4 \pm 2	13

*Laboratoires méditerranéens ayant directement participé aux programmes MED POL - Phase II de surveillance continue.

afin d'obtenir des valeurs de concentration convenues plus fiables grâce à l'inclusion d'un grand nombre de laboratoires participants. Les résultats de ces exercices d'inter-étalonnage, tirés des rapports publiés par le LIRM, sont récapitulés sur le tableau V. Ce tableau comprend les "valeurs de concentration de référence" ($\mu\text{g g}^{-1}$ de matière sèche,) pour Cu, Zn, Cd, Hg et Pb, pour lesquels les dosages d'inter-étalonnage de même que les dosages effectifs de la surveillance continue étaient le plus fréquemment pratiqués par bon nombre des laboratoires participant aux programmes de surveillance. Les "valeurs de concentration de référence" ne représentent pas nécessairement les "concentrations certifiées", mais elles sont les concentrations les plus probables estimées sur la base des exercices d'inter-étalonnage, et les intervalles de variation qui leur sont associés représentent 2 σ des valeurs centrales qui, à leur tour, sont tenues pour des intervalles de variation acceptables pour les valeurs notifiées.

Lors de ces exercices d'inter-étalonnage, les valeurs notifiées par les laboratoires méditerranéens participants ont été évaluées quant à leur acceptabilité sur la base des valeurs de concentration présentées sur le tableau V et en ménageant des intervalles de variation de $\pm 10\%$ pour les valeurs notifiées. Les tableaux VI et VII récapitulent les résultats de cette évaluation pour les dosages effectués sur les sédiments et les organismes marins respectivement.

Il ressort du tableau VI que plus de 75% des valeurs soumises pour les dosages du Cu, Cd, Hg et Pb dans les sédiments se situaient dans des intervalles acceptables. Le faible pourcentage de valeurs acceptables pour les dosages de Zn est difficile à interpréter, mais il pourrait être en rapport avec un prétraitement incomplet des échantillons ou un ajustement inapproprié de la sensibilité dans la spectrophotométrie d'absorption atomique. En tout cas, la participation aux exercices d'inter-étalonnage devrait être davantage encouragée puisque le nombre des laboratoires qui s'y soumettent est assez réduit.

Si les pourcentages de valeurs acceptées dans les valeurs soumises pour les échantillons de biotes, tels que les présente le tableau VII, dépassaient 69% pour les dosages de Cu, Zn et Hg, les pourcentages correspondants pour Cd et Pb étaient plus faibles, ce qui montre la difficulté relative que rencontrent de nombreux laboratoires pour obtenir des valeurs acceptables de ces deux derniers éléments. Les difficultés tiennent également au fait que le nombre de valeurs dépassant les limites fixées par les tests statistiques utilisés (ou valeurs excentriques) est notablement accru pour Cd, suivi par le nombre de valeurs obtenu pour Pb. Concernant Pb, trois valeurs de dosage n'ont pu être établies car elles indiquaient seulement que les concentrations se situaient en deçà des limites de détection des méthodes employées. On estime que les difficultés analytiques se posant pour les dosages de Cd et de Pb ne sont pas seulement liées aux concentrations relativement faibles de ces métaux dans les matrices du milieu marin mais aussi à leur complexité pour l'application de la correction de fond à la mesure de l'absorption atomique dans la spectrophotométrie.

Tableau VI

Récapitulation des niveaux performants des laboratoires méditerranéens lors des exercices d'inter-étalonnage pour les dosages de métaux lourds sur l'échantillon de sédiment (SD-N/1/2) (sept. 1988).

Nombre de valeurs	Eléments analysés				
	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Soumises	4	6	6	5	4
Acceptées	4 (100%)	1 (17%)	5 (83%)	4 (80%)	3 (75%)
Hors des limites fixées par les tests statistiques	0	1	0	0	0

Sur la base des résultats reproduits sur les tableaux VI et VII pour les divers éléments, on s'est efforcé d'estimer le niveau performant de chacun des laboratoires méditerranéens dans les exercices d'inter-étalonnage. Les résultats de cette estimation pour les dosages effectués sur les échantillons de sédiment et de biotes, en se fondant sur un critère arbitraire qui consistait à retenir le pourcentage de valeurs acceptables dans les valeurs soumises par chaque laboratoire, sont indiqués sur le tableau VIII. L'un des laboratoires n'a pu être estimé car il n'avait notifié qu'une seule valeur, et il ne figure donc pas sur le tableau. Ainsi, comme il ressort de l'examen du tableau VIII, 4 laboratoires sur 4 pour les dosages de sédiment et 13 laboratoires sur 19 pour les dosages d'échantillons de biotes ont témoigné d'un niveau performant acceptable lors des exercices d'inter-étalonnage. Ces chiffres sont encourageants car on prévoit que les niveaux performants des divers laboratoires, y compris de ceux qui se classaient dans la catégorie "niveau non acceptable", vont s'améliorer à mesure que les exercices de ce type vont être poursuivis sur une base systématique. Il semble toutefois qu'une déficience fondamentale affecte les analyses provenant des laboratoires classés dans la catégorie "niveau médiocre". Une orientation et une assistance actives pourraient leur être indispensables. Quoi qu'il en soit les résultats présentés sur les tableaux VI, VII et VIII indiquent que l'organisation suivie et systématique d'exercices d'inter-étalonnage ainsi qu'une participation élargie à ceux-ci constituent un moyen essentiel pour améliorer et valider les résultats des efforts entrepris dans le cadre des programmes de surveillance continue de MED POL-Phase II.

En dehors de la participation aux exercices d'inter-étalonnage, une autre phase très importante dans le contrôle de la qualité des données analytiques consiste dans le contrôle de la qualité intrinsèque à chaque laboratoire. Pas un seul des rapports de surveillance continue soumis à l'Unité MED ne précisait de quelle manière la qualité des données était contrôlée et maintenue au sein du laboratoire réalisant des dosages de routine dans le cadre de la surveillance

continue. Le contrôle de la qualité au sein de chaque laboratoire devrait simplement s'obtenir grâce à l'analyse systématique et répétée des matériaux de référence conjointement avec l'analyse des échantillons effectifs de la surveillance continue. Comme les laboratoires chargés de la surveillance continue sont tenus de participer à des exercices d'inter-étalonnage, les matériaux distribués peuvent être utilisés comme matériaux de référence après publication des rapports d'inter-étalonnage comportant les valeurs convenues pour les divers métaux lourds estimées sur la base de l'inter-étalonnage. Ainsi, les matériaux de référence sont disponibles à chaque laboratoire chargé de la surveillance continue. Pour valider les résultats de la surveillance obtenus par chaque laboratoire, il importe d'intégrer aussi fréquemment que possible les analyses de matériaux de référence dans une série d'analyses de routine et de notifier les résultats de ces analyses de référence conjointement avec les données de la surveillance continue. Cette pratique, quand elle sera instaurée, facilitera grandement l'évaluation des données soumises.

Tableau VII

Récapitulation des niveaux performants des laboratoires méditerranéens lors des exercices d'inter-étalonnage pour les dosages de métaux lourds sur les échantillons biologiques (sept. 1988).

Nombre de valeurs	Eléments analysés				
	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Soumises	35	35	40	41	32
Acceptées	24 (69%)	26 (74%)	22 (55%)	29 (76%)	15 (52%)
Hors des limites fixées par les tests statistiques	2	3	6	2	4
Non évaluées	0	0	0	0	3

* Les valeurs non évaluées ont été écartées du calcul.

En examinant la teneur des rapports de la surveillance continue, on s'est aperçu que les erreurs commises dans les unités et les calculs communiqués, les négligences à l'égard des chiffres significatifs, etc., étaient assez fréquentes, ce qui indique une propension de plus en plus marquée à s'abstenir d'un examen décisif concernant la validité des données. Curieusement, cette propension paraît coïncider avec l'usage accru des moyens informatiques.

Tableau VIII

Estimation provisoire des niveaux performants des laboratoires méditerranéens lors des exercices d'inter-étalonnage pour les dosages de métaux lourds (sept. 1988).

	Estimation du niveau	Nombre de laboratoires	
		Analyses de sédiments	Analyses de biotes
Excellent	(80%<)*	0	3
Bon	(66% - 80%)*	2	2
Acceptable	(51% - 65%)*	2	8
Non acceptable	(31% - 50%)*	0	3
Médiocre	(<30%)*	0	3
Non estimé		1	1
Total		5	20

* Pour chaque laboratoire, le pourcentage était calculé d'après: nombre de résultats acceptables/nombre de résultats soumis.

5. CLASSEMENT DES DONNEES SOUMISES

Les données de la surveillance continue soumises à l'Unité MED ont été classées en trois groupes 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;

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

Les résultats du classement ci-dessus sont portés sur le tableau IX. Comme on peut le constater, près de la moitié des données soumises (49%) ont été classées dans le groupe III. Il faut l'attribuer au fait qu'aucun exercice d'inter-étalonnage n'était organisé pour les dosages de métaux lourds dans l'eau de mer dans le cadre des programmes méditerranéens de surveillance continue et que seuls quelques laboratoires ont participé à l'exercice d'inter-étalonnage organisé pour les dosages concernant le sédiment marin. En revanche, les données du groupe II ne représentent que 4% du total des données soumises.

Tableau IX

Classement des résultats concernant les métaux lourds soumis par les laboratoires nationaux dans le cadre des programmes de surveillance continue de MED POL - Phase II (1979-1987) (sept. 1988).

Groupe	Nombre de résultats soumis			
	EM*	SD*	BI*	Total
I	--	1437	5323	6760
II	--	--	630	630
III	4885	1530	754	7169
Total	4885	2967	6707	14559

* EM = eau de mer; SD = Sédiments; BI = biotes.

Le classement des données ci-dessus autorise à penser que les efforts d'analyse entrepris dans le cadre des programmes de surveillance continue devraient être centrés sur l'analyse d'un plus grand nombre d'organismes marins pour lesquels les données sont habituellement étayées par les exercices d'inter-étalonnage plutôt que sur l'analyse de l'eau de mer, et ce afin d'accroître la validité de leurs données. Les dosages effectués sur l'eau de mer, non étayés par l'inter-étalonnage, sont difficiles à valider et l'on considère qu'ils ne fournissent que des renseignements restreints car ces résultats sont d'une interprétation malaisée dans le contexte de la surveillance continue régionale.

6. EXPLOITATION DES DONNEES

Pour se faire une idée de la manière dont l'exploitation des données soumises pouvait servir à identifier et à prédire des tendances systématiques de pollution dans le milieu marin de la Méditerranée, les données disponibles ont fait l'objet d'un examen d'abord à vue, puis statistique si elles s'y prêtaient, afin de déceler des différences appréciables parmi celles recueillies en divers emplacements, saisons, années, etc. Pour ne pas gaspiller d'efforts, ces examens ont été centrés sur les données du groupe I. En examinant les données relatives aux organismes marins, il importe de tenir compte de la spécificité par espèce de la teneur en métaux lourds. Pour établir des comparaisons utiles, on doit disposer d'ensembles de données systématiques recueillies sur des mêmes espèces provenant d'emplacements, saisons et années différents, etc. Les ensembles de données répondant à ces critères ne sont toutefois disponibles que pour deux espèces, Mullus barbatus (poisson, rouget barbet de vase) et Mytilus galloprovincialis (moule méditerranéenne).

Lorsqu'on confronte les uns aux autres les ensembles de données, des fluctuations locales mineures sont souvent méconnues puisque les analyses détaillées de données au sein de zones locales liées à des sources spécifiques de pollution sont censées être les tâches assignées dans le cadre des programmes nationaux de surveillance continue. L'objet des présentes comparaisons est d'en inférer des tendances complètes qui nous permettront de décrire des états de pollution régionale.

Sur le tableau X, les valeurs de concentration moyennes pour divers métaux lourds sont communiquées pour plusieurs espèces de poisson méditerranéen, y compris Mullus barbatus sur lequel sont disponibles plusieurs ensembles de données provenant de sites différents. Comme les comparaisons entre les ensembles de données au sein d'une même espèce n'ont pas généralement, par rapport aux saisons et aux années, mis en évidence de différences manifestes, les ensembles de données sélectionnés pour une espèce donnée ont servi à établir des moyennes arithmétiques qui sont présentées sur le tableau X. En établissant les moyennes à partir de ces données, les valeurs des limites de détection indiquées dans les rapports ont été retenues dans les calculs quand les notifications faisaient état de valeurs inférieures aux dites limites. Les intervalles de variation accolés à ces valeurs moyennes correspondent aux écarts types de celles-ci (1σ) et les chiffres entre parenthèses représentent le nombre de données ayant servi à établir les moyennes. S'agissant des poissons, les valeurs moyennes pour différentes zones de la Méditerranée n'ont pu être présentées que pour Mullus barbatus. En tenant compte des écarts types associés aux valeurs moyennes, on n'a observé aucune différence significative entre les divers ensembles de données pour Mullus barbatus, hormis un niveau éventuellement plus faible de la concentration de Hg dans la zone atlantique. Toutefois, comme la moyenne de Hg plus faible dans la zone atlantique n'est fondée que sur un nombre restreint de données, il faudrait en obtenir confirmation par une collecte systématique de données.

S'agissant de la spécificité par espèce des concentrations de métaux lourds dans les poissons de la Méditerranée, il est plausible d'inférer des niveaux supérieurs de Hg, et éventuellement de Zn, dans Xiphias gladius (espadon). Les niveaux inférieurs de Cd, et légèrement supérieurs de Hg, relevés dans Pagellus erythrinus par comparaison avec d'autres poissons de taille similaire, appellent confirmation.

Sur le tableau X, les intervalles de variation du poids des poissons analysés sont également indiqués. Chaque fois que des ensembles de données systématiques sont disponibles tant pour le poids du poisson que pour la concentration de Hg, on peut également relever des corrélations positives entre ces deux paramètres. Des coefficients de corrélation compris entre 0,68 et 0,96 ont été obtenus pour un certain nombre d'ensembles de données examinés. Comme il a déjà été souligné (PNUF, 1987), les pentes des droites de régression sont peut-être de meilleurs indices d'expression de la spécificité par espèce que les intervalles de variation des concentrations quand la corrélation précitée existe. Cependant, comme les valeurs moyennes tirées des ensembles de données présentées sur le tableau X ne révèlent aucun signe d'écart important, on peut estimer que ces valeurs sont voisines des niveaux de concentration normaux de métaux lourds prévalant dans la région méditerranéenne pour ces espèces.

Tableau X

Concentrations de métaux lourds dans les poissons méditerranéens établies à partir des données de la surveillance continue de MED POL - Phase II (1982-1987).

Espèce et zone	Intervalle de variation du poids (g)	Concentrations de métaux lourds ($\mu\text{g g}^{-1}$ de tissu humide)	Cu**	Zn**	Cd**	Hg**
<u>Xiphias cladius</u> Mer Ionienne	6,5 - 220*		0,7 \pm 0,3 (14)	8 \pm 2 (14)	0,02 \pm 0,01(14)	0,9 \pm 0,5 (16)
<u>Mullus barbatus</u> Méd.orientale	14,7 - 112		0,7 \pm 0,2 (71)	4,8 \pm 0,5(50)	0,04 \pm 0,02(57)	0,10 \pm 0,05 (64)
Mer Ionienne	42,2 - 142		0,4 \pm 0,1 (7)	3 \pm 1 (12)	0,02 \pm 0,01(12)	0,19 \pm 0,08 (12)
Méd. N-O	-		-	-	0,01 \pm 0,01(43)	0,2 \pm 0,1 (41)
Atlantique	36,7 - 67,2		-	-	-	0,03 \pm 0,01 (5)
<u>Trachurus sp.</u> Mer Ionienne	28,1 - 135		0,3 \pm 0,2 (11)	3,4 \pm 0,6(13)	0,012 \pm 0,005(13)	0,18 \pm 0,08 (13)
<u>Pagellus erythrinus</u> Méd.orientale	27,5 - 263		-	-	0,003 \pm 0,001(13)	0,4 \pm 0,2 (16)
<u>Diplodus sargus</u> Méd.orientale	45,0 - 250		0,4 \pm 0,2 (21)	4,5 \pm 0,9(21)	0,08 \pm 0,03(17)	0,19 \pm 0,09 (58)
<u>Lithognathus mormyrus</u> Méd.orientale	32,8 - 118		0,5 \pm 0,1 (28)	5 \pm 1 (28)	0,06 \pm 0,04(15)	0,09 \pm 0,05 (47)

* kg.

** Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre de données à partir desquelles les concentrations ont été établies.

Sur le tableau XI sont recensées les valeurs moyennes des concentrations de métaux lourds dans les mollusques de la Méditerranée. Les procédures d'établissement des moyennes et de calcul des écarts types correspondants sont similaires à celles utilisées pour les poissons de la Méditerranée. Comme il a été fait pour Mullus barbatus sur le tableau X, les niveaux de concentration de Mytilus galloprovincialis prélevé en divers emplacements de la mer Adriatique et de la Méditerranée nord-ouest et sud-ouest sont comparés sur le tableau XI. Certains des écarts types des valeurs moyennes, notamment pour Hg, sont importants, ce qui dénote une variation importante des résultats individuels autour des valeurs moyennes. Cependant, les comparaisons de ces valeurs moyennes ne font pas apparaître de différences significatives entre les diverses zones étudiées.

La collecte systématique de données sur deux sous-espèces d'un bivalve, Mactra corallina, résidant dans la même zone, présentée sur le tableau XI, indique que ces deux sous-espèces sont identiques quant à leurs teneurs en métaux lourds. Une espèce de gastropode, Arcularia gibbosula, semble accumuler les métaux lourds à des niveaux supérieurs à ceux décelés dans d'autres espèces de bivalve. Il vaudrait peut-être la peine de rechercher si cette espèce, et d'autres similaires, pourraient servir d'organismes indicateurs de l'accumulation de métaux lourds.

Les tableaux X et XI montrent que, sur la base des données disponibles pour les organismes marins, on ne peut guère établir de comparaisons valables des teneurs en métaux lourds à l'échelle de la Méditerranée. Pour remédier à cette situation, il conviendrait de centrer les dosages sur un nombre restreint d'espèces sélectionnées offrant une meilleure couverture géographique de l'ensemble de la Méditerranée. Dans certains cas, il pourrait être utile d'envisager une réduction de la fréquence d'échantillonnage afin d'obtenir des données de meilleure qualité grâce à l'allègement de la charge de travail représentée par les procédures d'échantillonnage et d'analyse.

Bien qu'il n'ait pas été justifié de procéder à des comparaisons systématiques des dosages de sédiments puisqu'on ne disposait que d'un nombre relativement limité de données validées provenant de différentes zones, il semble que la réduction de la fréquence d'échantillonnage et du nombre des stations de prélèvement pourrait également contribuer à obtenir des données de meilleure qualité. Mais dans ce cas, le choix d'un nombre plus restreint de stations représentatives dans les zones étudiées revêt en soi une importance déterminante pour l'interprétation ultérieure des données recueillies.

7. REMARQUES

Suite à l'examen et à l'évaluation des données de la surveillance des métaux lourds soumises à l'Unité MED jusqu'en septembre 1988, on peut formuler à ce sujet les remarques qui suivent:

(1) Un formulaire type de notification des résultats des analyses de sédiment n'a pas été utilisé pour les rapports de la surveillance continue.

Tableau XI

Concentrations de métaux lourds dans des mollusques méditerranéens établies à partir des données de la surveillance continue de MED POL - Phase II (1983-1987).

Espèce et zone	Concentrations de métaux lourds ($\mu\text{g g}^{-1}$ de tissu humide)				
	Cu*	Zn*	Cd*	Hg*	Pb*
<u>Mytilus galloprovincialis</u>					
Adriatique - zone de Piran	-	-	0,22±0,05(20)	0,03±0,01(20)	-
- zone de Rovinj	-	-	0,12±0,07(38)	0,02±0,01(38)	-
- zone de Pula	0,9 ± 0,4(17)	-	0,19±0,05(26)	0,05±0,04(25)	0,4±0,2(17)
- zone de Rijeka	-	-	0,14±0,05 (8)	0,02±0,01 (8)	0,3±0,1 (8)
- Kormati et Sibenik	1,1 ± 0,6(24)	23 ± 6(25)	0,18±0,09(39)	0,05±0,04(41)	0,3±0,1(22)
- zone de Split	-	-	0,17±0,04(28)	0,08±0,07(29)	-
- zone de Dubrovnik	1,5 ± 0,8(31)	19 ± 7(31)	0,18±0,05(31)	0,03±0,01(31)	0,4±0,2(31)
Méd. N-O	-	-	0,13±0,08(74)	0,07±0,07(79)	0,7±0,4(68)
Méd. S-O	1,6 ± 0,5(10)	29 ± 6(11)	0,2 ± 0,1 (12)	0,09±0,09(11)	0,9±0,6 (9)
<u>Mactra corallina corallina</u>					
Méd. orientale	0,7 ± 0,1(82)	17 ± 4(82)	0,13±0,04(78)	0,05±0,03(74)	0,3±0,1(60)
<u>Mactra corallina stultorum</u>					
Méd. orientale	0,7 ± 0,1(61)	15 ± 4(62)	0,11±0,04(48)	0,05±0,03(46)	0,3±0,2(25)
<u>Arcularia gibbosula</u>					
Méd. orientale	8 ± 3 (17)	140 ± 60(17)	1,2 ± 0,6(17)	0,4 ± 0,4 (17)	1,5±0,7(12)

* Les chiffres entre parenthèses représentent le nombre de données à partir desquelles les concentrations ont été établies.

(2) En septembre 1988, plus de 14.500 données de la surveillance continue des métaux lourds avaient été soumises par 12 pays méditerranéens dans le cadre du programme MED POL - Phase II.

(3) On relève un biais important des données disponibles en faveur de certaines zones bien précises. Les données sont particulièrement clairsemées en ce qui concerne quelques parties sud de la Méditerranée.

(4) Si les nombres de données disponibles pour les sédiments et les organismes marins sont assez bien équilibrés, il semble y avoir un excédent des données relatives à l'eau de mer.

(5) Les rapports de la surveillance continue qui ont été soumis fournissaient des renseignements insuffisants pour permettre d'apprécier la qualité des opérations d'échantillonnage.

(6) Comme les méthodes de référence actuelles pour les dosages de métaux lourds sur des échantillons de sédiment ne décrivent que les procédures de détermination des quantités totales de métaux lourds, les données obtenues de cette manière ont une signification limitée pour étudier les conditions de pollution dans les sédiments.

(7) Sur la base des résultats de plusieurs exercices d'inter-étalonnage pour les dosages de métaux lourds, il a été estimé que 4 laboratoires participants sur 4 et 13 sur 19 ont un niveau performant acceptable dans les déterminations des échantillons de sédiment et de biotes, respectivement.

(8) Il semble qu'une déficience fondamentale affecte les méthodes d'analyse des laboratoires qui n'ont pas un bon niveau performant lors des exercices d'inter-étalonnage.

(9) Aucun des rapports de la surveillance continue soumis ne précisait comment le contrôle de la qualité des données d'analyse était effectué au sein du laboratoire concerné.

(10) Le classement des données soumises sur la base des résultats des exercices d'inter-étalonnage a montré que près de la moitié des données (49%) n'étaient pas étayées par des pratiques de contrôle de la qualité des données.

(11) S'agissant des dosages de métaux lourds dans les organismes marins, des ensembles de données systématiques permettant, à l'échelle de la région méditerranéenne, des comparaisons concernant les emplacements, les saisons, les années, etc., ne sont disponibles que pour deux espèces, Mullus barbatus et Mytilus galloprovincialis.

8. RECOMMANDATIONS

Pour améliorer les programmes de surveillance continue en cours dans le cadre de MED POL - Phase II, les recommandations qui suivent sont formulées:

(1) La disponibilité des données de la surveillance continue devrait être améliorée, notamment pour les parties sud de la Méditerranée, afin de permettre de procéder à un bilan complet de l'état de la pollution.

(2) Dans le cadre de la surveillance continue, les efforts devraient être centrés sur les dosages portant sur les sédiments et les biotes marins plutôt que sur l'eau de mer, pour laquelle il est difficile d'obtenir une validation des données.

(3) Il conviendrait d'envisager la révision des Méthodes de référence pour les dosages de métaux lourds portant sur les échantillons de sédiment afin que les données obtenues reflètent mieux les situations de la pollution.

(4) L'organisation suivie et systématique d'exercices d'inter-étalonnage ainsi qu'une participation élargie à ceux-ci sont essentielles pour maintenir la qualité des données, en s'attachant avant tout à la matrice sédiment.

(5) Il conviendrait d'accorder aux laboratoires dont le niveau performant est médiocre lors des exercices d'inter-étalonnage une orientation et une assistance actives afin qu'ils améliorent leurs résultats analytiques.

(6) Il conviendrait de mettre l'accent sur l'importance du contrôle de la qualité des données effectué au sein même de chaque laboratoire chargé de la surveillance continue.

(7) Lors de la planification des programmes nationaux de surveillance continue, il conviendrait de prendre en considération les points suivants afin de permettre un bilan régional complet:

- (i) centrer les efforts sur un nombre restreint d'espèces sélectionnées largement réparties dans la région;
- (ii) réduire la fréquence d'échantillonnage à deux fois par an pour les échantillons de biotes marins prélevés à des stations représentatives judicieusement choisies;
- (iii) réduire la fréquence d'échantillonnage à une fois par an pour les échantillons de sédiment prélevés à un nombre relativement restreint de stations représentatives judicieusement choisies dans les zones de référence.

9. REFERENCES

IAEA, 1978. Intercalibration of Analytical Methods on Marine Environmental Samples Progress Report No. 18.

IAEA, 1980. Ibid. Prog. Rep. No. 20.

IAEA, 1986. Ibid. Prog. Rep. No. 31.

IAEA, 1987. Ibid. Prog. Rep. No. 34.

IAEA, 1988. Ibid. Prog. Rep. No. 35.

PNUE, 1987. Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels, et mesures proposées. UNEP/WG.160/8, Athènes.

UNEP/FAO/IOC/IAEA, 1984a. Sampling of selected marine organisms and sample preparation for trace metal analysis. Ref. Meth. Mar. Pollut. Stud., No. 7.

UNEP/FAO/IOC/IAEA, 1984b. Determination of total mercury in selected marine organisms by cold vapour atomic absorption spectrophotometry. Ibid., No. 8.

UNEP/FAO/IOC/IAEA, 1984c. Determination of total cadmium, zinc, lead and copper in selected marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry. Ibid., No. 11.

UNEP/IAEA, 1985a. Determination of total mercury in marine sediments and suspended solids by cold vapour atomic absorption spectrophotometry. Ibid. No. 26.

UNEP/IAEA, 1985b. Determination of total cadmium in marine sediments by flameless atomic absorption spectrophotometry. Ibid., No. 27.

UNEP/IAEA, 1985c. Determination of total copper in marine sediments by flameless atomic absorption spectrophotometry. Ibid., No. 33.

UNEP/IAEA, 1985d. Determination of total lead in marine sediments by flameless atomic absorption spectrophotometry. Ibid., No. 34.

UNEP/IAEA, 1986. Determination of total zinc in marine sediments by flame atomic absorption spectrophotometry. Ibid., No. 39.