

PROJET PEPS *Méditerranée* (Pré étude:
Echantillonnage Passif pour la Surveillance
de la contamination chimique)



**PROJET PEPS *Méditerranée* (Pré
étude: Echantillonnage Passif pour
la Surveillance de la contamination
chimique**

Fiche documentaire

Numéro d'identification du rapport : RST/DOP/ DOP-DCN-BE/09-08		date de publication : Juin 2009
Diffusion : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/>		nombre de pages : 90
Validé par : Bruno Andral Adresse électronique :		bibliographie : Oui
		illustration(s) :
		langue du rapport : FR
Titre de l'article : PROJET PEPS <i>Méditerranée</i> (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique)		
Contrat n° Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>		
Auteurs principaux :		Organisme / Direction / Service, laboratoire
J-L Gonzalez		Ifremer Département "Biogéochimie et Ecotoxicologie" B.P.330 Zone Portuaire de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer cedex
H. Budzinski, N. Tapie		LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxico-Chimie de l'Environnement", Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence
D. Munaron		Ifremer Laboratoire "Environnement et Ressources du Languedoc- Roussillon" Avenue Jean Monnet, BP 171, 34203 Sète cedex.
Cadre de la recherche : Convention Cadre Ifremer / AERM&C Utilisation échantillonneurs passifs – Méditerranée - Contrat n° 08/3211080/F		
Objet de la convention : Préfiguration du réseau de surveillance des contaminants hydrophiles (DCE)		
Destinataire : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse		
Résumé		
<p>Le projet a permis de tester les possibilités d'utilisation d'échantillonneurs passifs (DGT, POCIS) à "grande échelle" (20 masses d'eau côtières et de transition réparties sur l'ensemble de la façade Méditerranéenne française). Une de ses originalités a été de mettre en évidence l'opérationnalité de ces systèmes en terme de réduction des coûts et de rapidité d'obtention des résultats, mais aussi en terme de facilité de mise en œuvre (par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé).</p> <p>Les données obtenues ont contribué à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants chimiques (composés organiques hydrophiles et métaux): mise en évidence de la présence, ou l'absence, de certains contaminants émergents sur lesquels il n'y avait encore aucune information. Les concentrations mesurées ont permis de définir les niveaux moyens d'exposition pour l'ensemble des contaminants suivis, notamment ceux à suivre dans le cadre de la DCE, mais également pour des contaminants émergents.</p> <p>La comparaison des mesures DGT réalisées par rapport à celles obtenues dans des environnements plus ou moins soumis à des contaminations d'origine naturelle ou anthropique, montre que dans l'ensemble, les concentrations en métaux des différentes masses d'eau ne présentent pas "d'anomalies" particulières.</p> <p>Cette étude a permis de confirmer la pertinence et le caractère opérationnel de l'utilisation des POCIS en milieu marin et de transition pour mettre en évidence des traces de produits pharmaceutiques et de pesticides.</p> <p>Les résultats obtenus sont parmi les premiers disponibles en milieu marin côtier. Ils montrent la présence généralisée sur la plupart des sites littoraux de traces de pesticides jusque dans le champ moyen. Ces traces seraient passées pour la plupart inaperçues si des techniques "classiques" avaient été employées. Les sites les plus "confinés" comme les étangs de Thau, de Berre ou la baie du Lazaret présentent les plus fortes teneurs en herbicides dans l'eau, notamment pour le diuron.</p> <p>Les données acquises ont aussi permis de préciser les limites d'utilisation de ce type d'outil et la représentativité des données (limites d'utilisation pour certains éléments et/ou dans certaines conditions).</p> <p>Cette étude pourra être prolongée et renforcée, par les expérimentations qui semblent nécessaires pour parfaire le caractère opérationnel de ces outils.</p>		
Mots-clés		
Contaminants chimiques, échantillonneurs passifs, DGT, POCIS, DCE, Méditerranée		

sommaire

FICHE DOCUMENTAIRE	5
1. INTRODUCTION	9
2. OBJECTIFS DU PROJET	11
3. INTERET DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF	13
4. EQUIPES INTERVENANT DANS LE PROJET	15
5. REPARTITION DES TACHES	17
6. PLANNING DU PROJET	19
7. CONTAMINANTS CHIMIQUES MESURES ET TECHNIQUES UTILISEES	21
7.1. LES METAUX – DGT (DIFFUSIVE GRADIENTS IN THIN FILMS = GRADIENT DIFFUSIF EN COUCHE MINCE)	21
7.1.1. Principe de fonctionnement	21
7.1.2. Que représentent les concentrations "DGT" mesurées (C_{DGT})	22
7.2. LES CONTAMINANTS HYDROPHILES - POCIS (POLAR ORGANIC CHEMICAL INTEGRATIVE SAMPLER)	23
7.2.1. Principe de fonctionnement	23
7.2.2. Composés mesurés.....	25
8. MATERIEL ET METHODES	27
8.1. SITES D'ETUDE	27
8.2. MISE EN PLACE DES DGT ET DES POCIS.....	30
8.3. RECUPERATION DES ECHANTILLONNEURS ET CONDITIONNEMENT	31
8.3.1. Cas des DGT.....	31
8.3.2. Cas des POCIS	32
9. RESULTATS ET DISCUSSION	37
9.1. BILAN SUITE AUX OPERATIONS DE MISE EN PLACE ET RECUPERATION DES ECHANTILLONNEURS	37
9.1.1. Principaux problèmes rencontrés.....	37
9.1.2. Améliorations du "guide de terrain"	39
9.2. EVALUATION DE LA BIOSALISSURE DES ECHANTILLONNEURS	39
9.3. RESULTATS DGT	43
9.3.1. Validation des mesures.....	43
9.3.2. Concentrations DGT.....	43
9.4. RESULTATS POCIS.....	52
9.4.1. Composés pharmaceutiques	52
9.4.2. Alkylphenols	56
9.4.3. Pesticides.....	57
10. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	65
11. REFERENCES	69
12. ANNEXE 1 : GUIDE TERRAIN	ERREUR ! SIGNET NON DEFINI.

1. Introduction

En milieu aquatique, la plupart des contaminants chimiques sont présents à l'état de traces, notamment dans la fraction dissoute. L'utilisation d'échantillonneurs passifs permet, pour certains composés, de les extraire et de les concentrer in situ réduisant ainsi une partie des difficultés, et du coût, liées à l'analyse des contaminants à l'état de traces (échantillonnage, traitement de l'échantillon avant analyse, contaminations possibles).

Ces techniques permettent de perturber au minimum la spéciation des contaminants échantillonnés (que ce soit lors des étapes de prélèvement d'eau, de filtration ou de stockage) et présentent l'avantage de pouvoir être mises en œuvre rapidement par du personnel non spécialisé, mais préalablement sensibilisé pour une utilisation correcte. De plus, ces systèmes permettent aussi une mesure de la concentration en contaminant dissous "biodisponible" (formes opérationnellement les plus "labiles") alors que souvent les techniques classiques ne le permettent pas (mesure de la concentration dissoute "totale").

Certains systèmes d'échantillonnage passif nécessitent encore une validation des données obtenues et une définition des limites et conditions d'utilisation. Mais pour de nombreux contaminants, leur utilisation permet déjà de fournir des éléments pour contribuer au développement des stratégies qui devraient être mises en place dans le cadre de la DCE. La mise en œuvre de la DCE et des nombreux programmes de contrôle y afférant aura à court terme pour conséquence une augmentation du temps et de l'argent consacré aux opérations d'échantillonnage et d'analyse de ces différentes masses d'eau. La finalité de ces outils est de pouvoir fournir une évaluation de la contamination des masses d'eau fiable, rapide et à moindre coût. Ils fournissent directement des concentrations de contaminants sous forme "dissoute" opérationnellement définies, ce qui est l'une des demandes fixées par la DCE, et peuvent être utilisés pour les eaux continentales (souterraines et de surface) et les eaux marines.

Ce projet a pour but de tester les possibilités d'utilisation d'échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau dans le cadre de la DCE. Son originalité repose sur le test à "grande échelle" (20 masses d'eau côtières et de transition réparties sur l'ensemble de la façade Méditerranéenne française) de l'opérationnalité de ces systèmes en terme de réduction des coûts, fiabilité et rapidité d'obtention des résultats, mais aussi en terme de facilité de mise en œuvre (par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé). Ce travail a pu être réalisé grâce à la contribution et la motivation des "équipes terrain" (CQEL's 13, 34, 66,83, 06, Observatoire Banyuls, ADENA Bagnas, GIPREB) que nous tenons à remercier.

2. Objectifs du projet

Le principal objectif de cette étude est de tester, pour certains contaminants hydrophiles (produits pharmaceutiques, pesticides) et métalliques, les capacités opérationnelles de 2 techniques d'échantillonnage passif :

- **POCIS** (**P**olar **O**rganic **C**hemical **I**ntegrative **S**ampler: échantillonneur intégratif pour les contaminants chimiques organiques polaires) utilisé pour les composés hydrophiles ;
- **DGT** (**D**iffusive **G**radients in **T**hin films: gradient diffusif en couche mince) utilisé pour les métaux traces.

Ces capacités peuvent contribuer à la mise en place de la DCE, en soutien aux programmes de surveillance, aux études d'impact et à l'évaluation des risques.

Plus spécifiquement, les objectifs seront :

- de mettre en évidence la présence, ou l'absence, de certains composés (dont divers contaminants émergents) sur lesquels il n'y a encore aucune information en milieu marin,
- d'évaluer des niveaux de contamination par rapport à certains contaminants chimiques classiques (hydrophiles et métalliques), pour des masses d'eau côtières et de transition, pour lesquelles il n'y avait jusqu'à présent pas, ou peu de données faute de techniques d'échantillonnage et d'analyse adaptées,
- de définir les niveaux moyens d'exposition pour l'ensemble des contaminants suivis (notamment ceux à suivre dans le cadre de la DCE, mais également des contaminants émergents),
- d'évaluer à "grande échelle" l'opérationnalité de ces systèmes en terme de réduction des coûts et rapidité d'obtention des résultats, mais aussi en terme de facilité de mise en œuvre par du personnel non spécialisé.

3. Intérêt des techniques d'échantillonnage passif

En milieu aquatique, la plupart des contaminants chimiques sont présents dans la masse d'eau, en fonction de leurs propriétés, sous forme dissoute et/ou particulaire. L'une des principales limites au suivi en routine et à fréquence élevée de la contamination chimique des masses d'eau est liée au fait que la plupart des composés à analyser sont présents à l'état de traces dans une matrice complexe (notamment dans le cas de l'eau de mer ou des eaux usées).

L'analyse par les techniques "classiques" repose sur l'utilisation de techniques d'échantillonnage "ultra-propres" et la mise en oeuvre de méthodes d'extraction/concentration et d'analyse complexes. La plupart des approches classiques mesurent ponctuellement la concentration "totale" du contaminant (sous forme dissoute ou particulaire) et donnent assez peu d'indications sur sa spéciation, responsable de son devenir, sa biodisponibilité et sa toxicité.

L'utilisation d'échantillonneurs passifs permet, pour certains composés, de les extraire et de les concentrer *in situ* réduisant ainsi une partie des difficultés, et du coût, liées à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et traitement de l'échantillon avant analyse, contaminations possibles lors de ces différentes opérations) et facilitant ensuite leur détection analytique au laboratoire. Les concentrations mesurées grâce à ces dispositifs sont représentatives de la concentration dans l'eau du contaminant sous forme "dissoute", concentration plus ou moins intégrée dans le temps en fonction de la durée d'exposition in-situ des échantillonneurs.

L'information utile obtenue est donc une concentration moyenne des contaminants recherchés, pendant la période d'exposition de l'échantillonneur. C'est donc une technique complémentaire des techniques classiques de prélèvement d'eau ponctuel (qui offrent une image d'une contamination à un instant donné) mais qui s'avère bien plus adaptée que ces dernières au milieu marin pour lequel il faut pouvoir mettre en évidence des niveaux de contamination extrêmement faibles. Là où les techniques classiques montrent actuellement leurs limites, l'échantillonnage passif permet une intégration des contaminants sur une période de temps plus longue, ce qui aboutit à "voir plus" et "voir mieux" les contaminants présents même à l'état d'ultra-traces dans le milieu marin.

Par rapport aux techniques "classiques" (fig. 1), l'échantillonnage passif permet aussi de perturber au minimum la spéciation des contaminants échantillonnés (pas d'opérations de prélèvement d'eau, stockage, filtration) et présente l'avantage de pouvoir être mis en oeuvre rapidement par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé pour une utilisation correcte. Les opérations de mise en place et de récupération de ces systèmes nécessitent une intervention humaine limitée, possible par du personnel formé (non spécialiste de la chimie de l'environnement) pour ces opérations, et sans besoins en sources d'énergie extérieure (pour le

fonctionnement de pompes, systèmes de filtration...), ce qui en fait des techniques d'échantillonnage "tout terrain".

Certains des systèmes d'échantillonnage passif existants nécessitent encore une validation des données obtenues et une définition des limites et conditions d'utilisation. Mais pour de nombreux contaminants, leur utilisation permet déjà de fournir des éléments pour contribuer au développement des stratégies qui devraient être mises en place dans le cadre de la DCE.

La finalité de ces outils est de pouvoir fournir une évaluation de la contamination des masses d'eau fiable, rapide et à moindre coût. Ils fournissent directement des concentrations de contaminants sous forme "dissoute" opérationnellement définies, ce qui est l'une des demandes fixées par la DCE, et peuvent être utilisés de manière identique pour les eaux souterraines et les eaux de surface (continentales et marines).

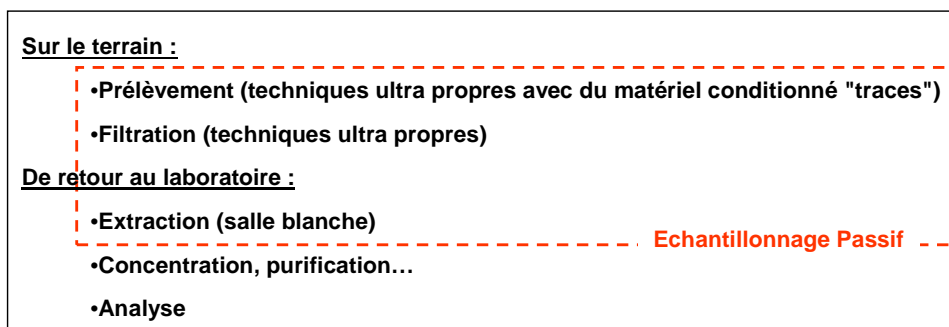


Figure 1 : Différentes étapes nécessaires pour réaliser l'analyse de contaminants métalliques ou organiques sous forme "dissoute" dans la masse d'eau: comparaison des techniques "classiques" et de l'échantillonnage passif (étapes réalisées *in situ*).

4. Equipes intervenant dans le projet

COORDINATION : IFREMER B.P.330 Zone Portuaire de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer cedex.

J.L. GONZALEZ - Département "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Tél : 04.94.30.48.56 FAX : 04.94.30.44.17

Email : gonzalez@ifremer.fr.

IFREMER Laboratoire "Environnement et Ressources Provence – Azur – Corse" B.P.330 Zone Portuaire de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer cedex.

B. Andral. Email : Bruno.Andral@ifremer.fr

IFREMER Laboratoire "Environnement et Ressources du Languedoc-Roussillon" Avenue Jean Monnet, BP 171, 34203 SETE cedex.

D. Munaron. Email : Dominique.Munaron@ifremer.fr

LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxicochimie de l'Environnement", Université Bordeaux 1, 351 crs de la Libération, 33405 Talence

H. Budzinski. Email : h.budzinski@ism.u-bordeaux1.fr

N. Tapie. Email: n.tapie@ism.u-bordeaux1.fr

Equipes chargées du test "terrain" (mise en place et récupération des échantillonneurs)

- CQEL's 13, 34, 66,83, 06
- Observatoire Banyuls
- ADENA Bagnas
- GIPREB

5. Répartition des tâches

	IFREMER La Seyne / mer	IFREMER Sète	LPTC	Equipes "terrain"
Coordination	<input checked="" type="checkbox"/>			
Logistique, préparation du matériel	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
Mise en œuvre opérationnelle "Terrain"	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
Conditionnement échantillonneurs après récupération et transfert	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
DGT traitement, analyses	<input checked="" type="checkbox"/>			
POCIS traitement, analyses		<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	
Synthèse résultats, rapport final	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	

6. Planning du projet

- 31 mars: "Journée formation" des équipes terrain
- Avril – Mai: Réalisation "Manuel Terrain". Préparation du matériel.
- Juin: distribution des "Kits" échantillonneurs (POCIS, DGT) aux opérateurs terrain (CQEL...)
- Juin à Septembre: mise à l'eau et récupération DGT (48 H) et POCIS (3 semaines)
- Septembre: premiers résultats DGT
- Novembre – décembre: premiers résultats POCIS
- 16 décembre: Réunion "Debriefing"
- Juin 2009: remise du rapport final

7. Contaminants chimiques mesurés et techniques utilisées

Les conditions de mise en œuvre, de traitement et d'analyse des différents échantillonneurs (DGT et POCIS) sont explicitées dans la partie "Matériel et méthodes".

7.1. Les métaux – DGT (Diffusive Gradients in Thin films = gradient diffusif en couche mince)

7.1.1. Principe de fonctionnement

Dans cette étude, la technique DGT a été utilisée pour extraire et concentrer in situ 8 des 21 contaminants métalliques pris en compte pour la surveillance DCE, au titre des substances prioritaires (3 des 4 métaux dans les annexes IX et X de la directive): cadmium, nickel et plomb, ainsi qu'au titre des substances pertinentes (directive 76/464/CE): chrome, argent, cuivre, cobalt et zinc.

Ces échantillonneurs ont été développés par l'Université de Lancaster en collaboration avec l'Agence de l'Environnement du Royaume Uni. Le principe de ces échantillonneurs et leurs conditions d'utilisation a été décrit par Davison and Zhang (1994); Zhang and Davison (1995). Leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation (ISO17025) par le service des accréditations du Royaume Uni (UKAS).

Les DGT sont des dispositifs très simples à mettre en œuvre qui permettent, après un temps d'immersion relativement court (quelques heures), une évaluation des espèces métalliques dissoutes les plus "biodisponibles" (Davison and Zhang, 2001; Zhang and Davison, 2000; 2001; Odzak et al, 2002; Twiss and Moffet, 2002; Munksgaard and Parry, 2003). Au cours de leur immersion, les DGT accumulent (sur une résine Chelex100) les cations métalliques dissous les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion de l'échantillonneur (fig. 2). Leur utilisation a montré que cette approche est applicable pour de nombreux éléments métalliques (Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

Le dispositif est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité (résine Chelex 100), un hydrogel de diffusion d'épaisseur connue et un filtre de protection en polycarbonate (fig. 2). Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, la température et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine.

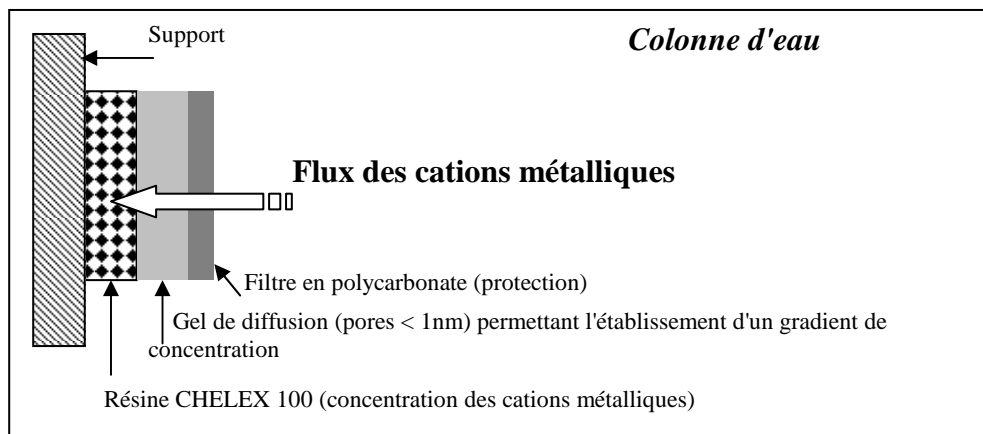


Figure 2 : Vue en coupe d'un dispositif DGT (les proportions ne sont pas respectées) et principe de fonctionnement.

Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être connue car les coefficients de diffusion varient sensiblement avec la température et la valeur mesurée à 25°C, fournie par Lancaster Research Ltd, doit être ajustée. Au minimum, elle est mesurée lors de la mise en place et lors de la récupération des dispositifs, notamment dans les milieux où l'on sait que les variations de température sont relativement faibles.

7.1.2. Que représentent les concentrations "DGT" mesurées (C_{DGT})

Les DGT "concentrent" au niveau de la résine (fig. 2) les cations dissous les plus "labiles" définis opérationnellement (ions hydratés, complexes minéraux, complexes organiques "faibles" ou "rapidement dissociables"), cette dernière fraction (organique "labile") peut être plus ou moins importante en fonction des propriétés du cation métallique (affinité plus ou moins forte pour les composés organiques) et de la nature, ainsi que de la concentration, des ligands organiques présents dans le milieu. Les travaux de Zhang et Davison (2000; 2001) ont montré que les espèces métalliques associées à des complexes organiques "forts" n'étaient pas mesurées avec les DGT.

Les "concentrations DGT" mesurées (nommées C_{DGT} dans la suite du texte) sont relativement comparables à celles obtenues par les méthodes voltamétriques qui mesurent aussi des formes "labiles", définies opérationnellement. Dans le cas des concentrations mesurées de façon "classique" (après filtration), les formes mesurées correspondent à toutes les espèces (minérales, organiques et même sous forme colloïdale) qui seront passées à travers le filtre.

En fonction des éléments et de leur affinité pour la matière organique présente dans le milieu (macromolécules, colloïdes...) les concentrations mesurées par DGT sont plus ou moins proches de celles mesurées classiquement qui, après

d'autres pays: E.U. (notamment par différentes agences fédérales: USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service) pour la surveillance de contaminants organiques hydrophiles; Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides).

Ils ont été conçus pour l'échantillonnage intégratif des composés organiques hydrophiles. Ils permettent de détecter leur présence (analyse qualitative) et permettent, après "calibration" en laboratoire, et quand les limites de détection le permettent, d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition de 1 à 4 semaines (analyse quantitative).

Chaque POCIS contient 200 mg de phase solide adsorbante (phase Oasis HLB : copolymère de divinylbenzène et n-pyrrolidone) emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi perméables en polyéthersulfone (PES). Les membranes sont maintenues par deux disques en acier inoxydable serrés en trois points par des vis (fig. 4). La surface totale d'échange avec le milieu est d'environ 41 cm^2 , le rapport entre la surface d'échange et la masse de phase adsorbante est de l'ordre de $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

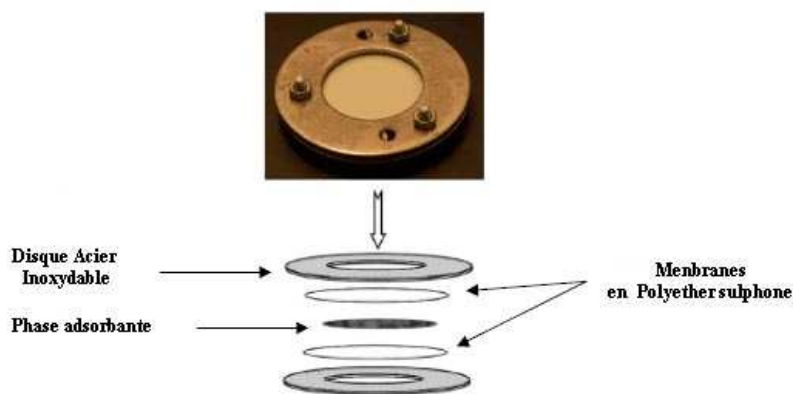


Figure 4 : Vue éclatée d'un POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler).

S'ils peuvent être utilisés tels quels en analyse qualitative (présence/absence), le taux d'échantillonnage de ces dispositifs (R_s) est l'un des paramètres requis pour passer à l'analyse quantitative et évaluer la concentration "moyenne" dans l'eau au cours de la période d'exposition. Ce paramètre est contrôlé par les conditions hydrodynamiques, biologiques (par ex : fouling) et physico-chimiques lors de l'exposition (température et salinité), ainsi que les propriétés intrinsèques des composés dont on veut connaître la concentration. L'évaluation de ce paramètre est nécessaire pour pouvoir évaluer la concentration moyenne d'un composé donné sous forme dissoute. Ces systèmes nécessitent donc d'être "calibrés" expérimentalement en conditions de laboratoire "contrôlées".

Au cours de l'immersion, la température et la salinité de l'eau doivent être connues car le R_s varie plus ou moins en fonction de ces paramètres. Au minimum, pour

les masses d'eau côtières concernées par cette étude qui possèdent une inertie relativement importante, une mesure lors de la mise en place et lors de la récupération des dispositifs doit être réalisée.

7.2.2. Composés mesurés

Une grande partie des molécules recherchées dans le cadre de cette étude font partie des substances hydrophiles de l'annexe 10 de la DCE. Cette étude a aussi permis de mesurer des contaminants dits "émergents" (composés pharmaceutiques, alkylphénols et certains pesticides) dans le sens où la mise en évidence de leur problématique en milieu marin est récente. Ces derniers sont d'ailleurs pour la plupart encore absents des réseaux de surveillance classiques.

Au cours de cette étude, 6 POCIS ont été immergés par masse d'eau suivie.

Pour chaque station, 3 POCIS ont été utilisés par le LPTC:

- 1 POCIS a été dédié à l'analyse des pesticides dont les 5 herbicides ciblés par la DCE (soulignés) :

Atrazine desisopropyl, Atrazine déséthyl, Simazine, Atrazine, Cyromazine, Propazine, Terbutylazine, Promethryn, Terbuthryn, Cyanazine, Irgarol, Pymethrozine, Propachlor, Dimethachlor, Acetochlor, Alachlore, S-Metolachlor, Metazachlor, Nicosulfuron, 124 dichlorodiphénylurée, 134 dichlorodiphénylurée, Chlorsulfuron, Linuron, Diuron, Metoxuron, 1343 dichlorodiphénylurée, Chlorotoluron, Isoproturon

- 1 POCIS pour l'analyse des substances pharmaceutiques (antalgiques, anti-épileptiques, anti-dépresseurs...) et des alkylphénols (détergents et produits d'entretien) :

Pharmaceutiques : Caféine, Carbamazépine, Diazepam, Amitriptyline, Imipramine, Doxépine, Nordiazepam, Aspirine, Ibuprofène, Paracétamol, Gemfibrozil, Terbutaline, Salbutamol, Naproxen, Clenbuterol, Ketoprofène, Diclofenac

Alkylphénols : 4-Nonylphénol, 4-ter-Octylphénol, Acide Nonylphénoxy acétique, Bisphénol A, 4-Nonylphénol monoéthoxylé, 4-Nonylphénol diéthoxylé

- 1 POCIS a été utilisé pour un screening exploratoire des molécules suivantes : Benzène, 1,2 Dichloroéthane, Dichlorométhane, Trichlorométhane, Tétrachlorure de carbone, Perchloréthylène, Trichloréthylène.

Les trois autres POCIS ont tous fait l'objet de l'analyse des 5 herbicides DCE et de l'Irgarol par l'Ifremer Sète (via soustraction analytique). Ces analyses ont donc été réalisées en triplicat et permettront de fournir des résultats avec calculs de variance associés.

8. Matériel et méthodes

8.1. Sites d'étude

Au cours de cette étude, toutes les opérations prévues de mise en place des échantillonneurs (DGT et POCIS) ont pu être réalisées sur les 20 masses d'eau du littoral méditerranéen (côtières et de transition).

Les différentes stations sont indiquées sur la figure 5, leurs caractéristiques sont résumées dans les tableaux 1 et 2.

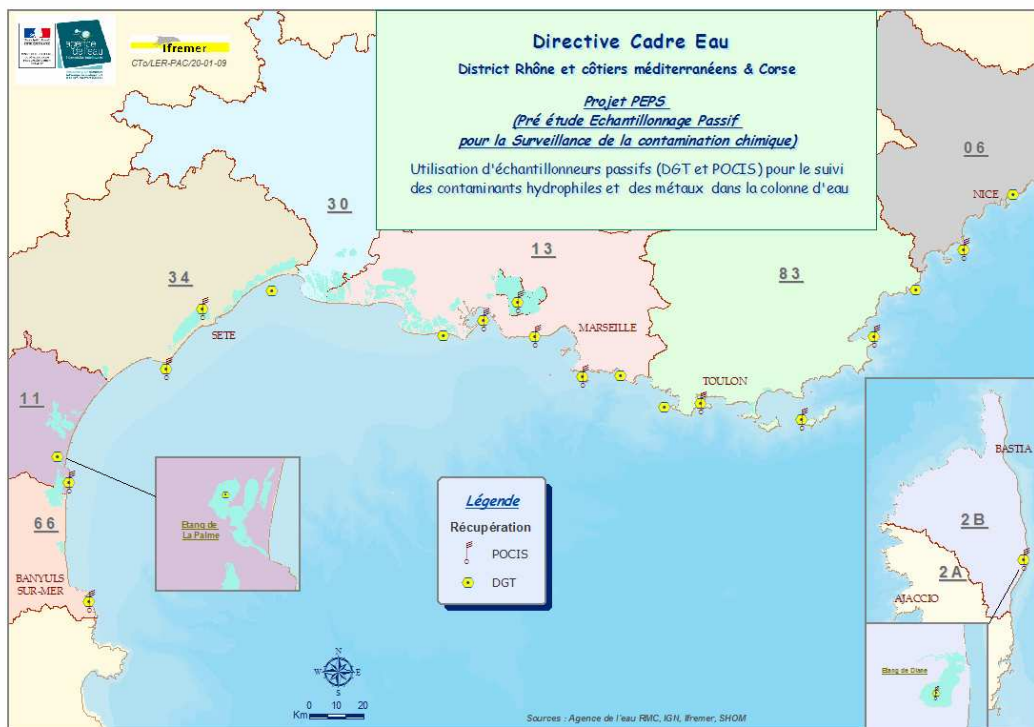


Figure 5 : Localisation des points de mesure DGT et POCIS.

Tableau 1: Caractéristiques des stations échantillonnées.

Localisation	Nom de la station	Profondeur (m)	Coordonnées GPS	
			lat_dmd_w84	lon_dmd_w84
Baie de Banyuls sur mer	Sola	26	42°29.308 N	03°08.599 E
Racou Plage - embouchure de l'Aude	Port Leucate	8	42°52.892 N	03°03.540 E
Etang La Palme	Etg. La palme	2	42°58.032 N	03°00.253 E
Cap Agde	Agde	12	43°15.048 N	03°30.011 E
Aigues Mortes	Aigues Mortes	23	43°30.222 N	03°59.210 E
Aigues Mortes	Emissaire Montpellier Ouest	30	43°25.988 N	03°57.717 E
Etang Thau	Crique de l'Angle	2	43°27.130 N	03°40.379 E
Etang de Berre	Berre sud	9	43°26.529 N	05°05.845 E
Delta du Rhône	Piémanson	10	43°20.397 N	04°45.585 E
Golfe de Fos	Fos centre	20	43°23.201 N	04°56.479 E
Cote bleue	Le Rouet	13.5	43°19.580 N	05°10.232 E
Iles marseille_Cortiou	Plane-Jarre	25	43°11.310 N	05°22.721 E
Cap croisette_Bec aigle Cassis	Cap Soubeyran	15	43°11.310 N	05°33.215 E
Ilot pierre plane_Point Gaou	Gaou-Embiez	43	43°04.780 N	05°44.701 E
Lazaret	Lazaret	4	43°05.176 N	05°54.387 E
Iles du soleil	Port Cros-Bagaud	37	43°00.986 N	06°21.372 E
St Tropez La Moutte	St Tropez La Moutte	31	43°16.543 N	06°42.208 N
Pointe galere Frejus St Raphael	Agay-Iles des Vieilles	25	43°25.332 N	06° 54.290 N
Cap Antibes	Cap antibes_Sud port antibes	15	43°32.688 N	07°07.716 E
Cap d'Ail	CapFerra / Cap d'ail	20	43°43.072 N	07°22.351 E
Etang Diana	Diana	11	42°07.665 N	09°31.716 E

Tableau 2 : Opérations réalisées et principaux paramètres (T°C et S: température et salinité de la masse d'eau lors des opérations de mise en place et de récupération des échantillonneurs; Tps. Im. (h) ou (j): temps de l'immersion en heures ou jours; R.A.: récupération "accidentelle" par un tiers).

DGT

Nom de la station	Profondeur (m)	Profondeur immersion (m)	Mise en place DGT			Récupération DGT			Tps. Im. (h) DGT
			Date/heure	T°C	S	Date/heure	T°C	S	
Sola	26	12	23/6/08 16:03	17.4	37.9	25/6/08 15:20	20.2	37.5	47.3
Port Leucate	8	3	15/7/08 11:30	20.6	38.6	17/7/08 11:05	20.6	36.5	47.6
Etg. La palme	2	1	23/6/08 10:36	26.1	40.0	25/6/08 10:15	24.8	40.0	47.6
Agde	12	6	1/7/08 10:10	19.9	37.5	3/7/08 10:55	22.9	36.1	48.7
Aigues Mortes	23	11	7/7/08 10:28	22.3	36.8	10/7/08 10:08	19.4	37.6	71.7
Crique de l'Angle	2	1	18/6/08 9:20	20.1	36.6	20/6/08 9:50	23.2	33.8	48.5
Berre sud	9	4.5	20/6/08 10:27	20.5	26.2	23/6/08 9:51	22.7	26.1	71.4
Piémanson	10	5	24/6/08 15:12	20.5	38.2	26/6/08 11:06	22.2	38.9	43.9
Fos centre	20	10	24/6/08 16:21	20.5	38.3	26/6/08 10:18	19.2	38.9	41.9
Le Rouet	13.5	6.5	24/6/08 10:30	20.8	38.9	26/6/08 14:50	21.8	38.9	52.3
Plane-Jarre	25	12.5	25/6/08 11:50	20.7	39.2	27/6/08 13:01	19.3	39.1	49.2
Cap Soubeyran	15	7.5	25/6/08 12:51	22.7	39.2	27/6/08 12:03	21.7	38.9	47.2
Gaou-Embiez	43	21	15/7/08 12:15	14.7	38.8	17/7/08 10:40	15.8	38.5	46.4
Lazaret	4	2	23/6/08 9:30	22.2	37.8	25/6/08 8:40	22.9	37.6	47.2
Port Cros-Bagaud	37	17	22/7/08 10:50	17.3	38.6	24/7/08 11:20	19.8	38.4	48.5
St Tropez La Moutte	31	16	1/9/08 12:00	24.1	38.5	3/9/08 10:50	24.5	38.7	46.8
Agay-Iles des Vieilles	25	13	19/8/08 10:46	23.8	38.4	21/8/08 10:30	24.0	38.6	47.7
Sud port Antibes	15	7.5	29/7/08 7:50	23.5	37.5	31/7/08 8:45	23.3	37.6	48.9
CapFerra / Cap d'ail	20	10	24/6/08 9:56	20.8	37.2	27/6/08 9:44	23.6	37.1	71.8
Diana	11	5	30/6/08 11:39	25.4	37.1	2/7/08 11:00	26.0	37.1	47.3

POCIS

Nom de la station	Profondeur (m)	Profondeur immersion (m)	Mise en place POCIS			Récupération POCIS			Tps. Im. (j) POCIS
			Date/heure	T°C	S	Date/heure	T°C	S	
Sola	26	24	23/6/08 16:07	16.1	38.0	15/7/08 10:45	15.3	38.0	21.8
Port Leucate	8	3	15/7/08 11:30	20.6	38.6	04/08/08 11:45	21.3	37.8	20.0
Etg. La palme	2	1	23/6/08 10:37	26.1	40.0	PERDU			PERDU
Agde	12	6	1/7/08 10:15	19.9	37.5	18/07/08 10:00	R. A.		17.0
Aigues Mortes	23	11	7/7/08 10:28	22.3	36.8	PERDU			PERDU
Emissaire Montpellier	30	15	29/09/07 11:00			27/10/07 11:30			28.0
Crique de l'Angle	2	1	18/6/08 9:20	20.1	36.6	02/07/08 15:55	27.7	38.1	14.3
Berre sud	9	4.5	20/6/08 10:35	20.5	26.8	10/07/08 12:05	24.3	26.7	20.1
Piémanson	10	5	24/6/08 15:33	20.5	38.2	PERDU			PERDU
Fos centre	20	10	24/6/08 16:35	20.7	38.3	15/07/08 09:15	15.5	39.6	20.7
Le Rouet	13.5	6.5	24/6/08 10:45	20.5	38.9	15/07/08 15:25	14.7	39.2	21.2
Plane-Jarre	25	12.5	25/6/08 12:03	21.1	39.2	23/07/08 09:40	14.3	39.3	27.9
Cap Soubeyran	15	7.5	25/6/08 13:05	22.7	39.2	PERDU			PERDU
Gaou-Embiez	43	21	15/7/08 12:15	14.0	38.6	PERDU			PERDU
Lazaret	4	2	23/6/08 9:40	22.2	37.8	21/07/08 09:05	19.4	38.0	28.0
Port Cros-Bagaud	32	16	2/12/08	13.5		22/12/08	14.0		20.0
St Tropez La Moutte	31	16	1/9/08 12:15	24.1	38.5	19/09/08 11:45	20.0	38.5	18.0
Agay-Iles des Vieilles	25	13	Nouvel essai			PERDU			PERDU
Sud port Antibes	15	7.5	24/6/08 8:39	21.7	37.4	09/07/28 08:22	19.4	37.2	15.0
CapFerra / Cap d'ail	20	10	24/6/08 10:09	20.9	37.9	PERDU			PERDU
Diana	11	5	30/6/08 11:40	25.4	37.1	21/07/08 10:10	27.7	37.9	20.9

8.2. Mise en place des DGT et des POCIS

La mise en place a été réalisée par les équipes terrain (CQEL's 13, LR, 66, 83, 06; Observatoire Banyuls, ADENA/Bagnas et GIPREB) qui ont été préalablement formées (journée du 31 mars 2008), et auxquelles le "Guide de terrain" réalisé dans le cadre de ce projet a été distribué (Annexe 1).

A chaque station, un triplicat DGT (tous les métaux traces ont été analysés en triplicat) et 2 triplicats POCIS (soit 6 POCIS) ont été immergés sur 2 lignes de mouillage différentes (fig. 6). Ces lignes sont constituées à la base d'un lest non métallique (pierres dans un "sac -filet" ou parpaings) relié à une bouée de surface par un bout. Dans certains sites, en fonction de contraintes locales (risques de vandalisme, hydrodynamique, profondeur...) les mouillages ont dû être adaptés.

Les profondeurs d'immersion des échantillonneurs sont indiquées dans le tableau 2.

Lors de chaque opération de mise en place, la température de l'eau et la salinité ont été mesurées (Tab. 2).

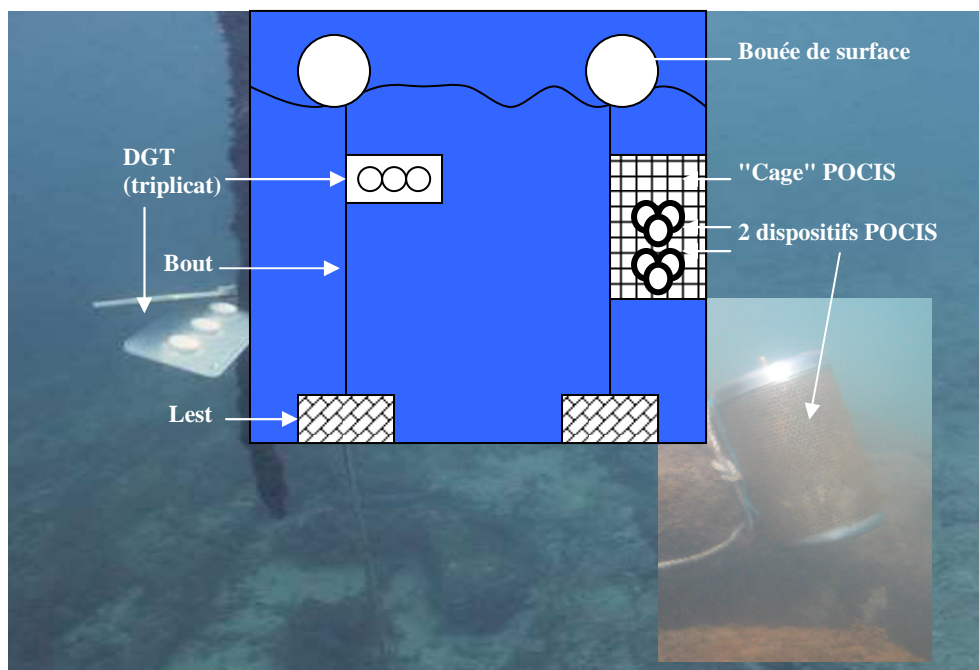


Figure 6 : Schéma du dispositif de mouillage des DGT et POCIS.

8.3. Récupération des échantillonneurs et conditionnement

Tous les DGT ont pu être récupérés après une période d'immersion de l'ordre de 48H, 70% des POCIS ont été récupérés après une période d'immersion de l'ordre d'une vingtaine de jours en moyenne (Tab. 2). Les deux types d'échantillonneurs récupérés ont été conditionnés et stockés par les équipes terrain en suivant les procédures décrites dans le "Guide de terrain" (annexe 1).

Les échantillonneurs ont été ensuite envoyés aux différents laboratoires pour préparation avant analyse et analyse:

- 3 POCIS pour le LPTC (Université de Bordeaux I) pour les substances pharmaceutiques; les alkylphénol-polyéthoxylates, les 5 herbicides de la DCE et d'autres pesticides de la classe des triazines
- IFREMER Sète pour ceux sur lesquels seront analysés en triplicat les 5 herbicides DCE et l'Irgarol (biocide).
- IFREMER La Seyne sur mer pour les DGT qui serviront à l'analyse de Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn.

8.3.1. Cas des DGT

De retour au laboratoire, dans les conditions "ultra propres" requises pour le traitement d'échantillons destinés à l'analyse d'éléments traces (hotte à flux laminaire, utilisation d'eau et réactifs ultra-purs), la résine de chaque DGT est retirée, placée dans un tube en polyéthylène "propre" (conditionné métaux traces) et éluée pendant au moins 24h avec 1.8 ml d'acide nitrique suprapur 1M.

L'éluat est analysé par ICP-MS pour déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques accumulés dans la résine.

La concentration en métal dissous "labile" dans le milieu (C_{DGT}) est calculée par l'équation:

$$C_{DGT} = M\Delta g / tADm$$

avec M: masse du cation métallique analysée après élution de la résine; Δg : épaisseur du gel de diffusion; t le temps d'immersion du DGT; A : surface du gel exposée; Dm: coefficient de diffusion du métal dans le gel (pré-déterminée par Lancaster Research Ltd et à corriger en fonction de la température mesurée dans le milieu d'exposition).

Des "blancs", réalisés sur chaque nouveau lot de DGT utilisés, permettent de contrôler et de quantifier les possibles contaminations lors de la préparation des DGT.

La mesure de tous les métaux en triplicat permet d'évaluer un écart-type sur la concentration en métal "labile" qui prend en compte la contamination potentielle des blancs (valeur à $t = 0$), la répétabilité des DGT, et l'éventuelle variation de la contamination dans le milieu échantillonné.

8.3.2. Cas des POCIS

Après exposition *in-situ*, l'ensemble des POCIS a été placé aussi vite que possible au congélateur par les équipes terrain en suivant la procédure décrite dans le "guide de terrain" puis expédié après congélation à la station Ifremer de Sète où leur état (membranes percées ou intactes) a été vérifié puis enregistré (voir partie 10.1.1 Principaux problèmes rencontrés), sans décongélation des POCIS. Ces derniers ont ensuite été reconditionnés en deux lots de trois POCIS, le premier pour le laboratoire LER-LR de l'Ifremer de Sète et le second pour un envoi réfrigéré au LPTC.

8.3.2.1. Traitement des POCIS de l'IFREMER-Sète

Les trois POCIS récupérés par l'Ifremer Sète ont fait l'objet de pré-traitements tout à fait identiques en vue de l'analyse en triplicats des 5 herbicides hydrophiles de la DCE (atrazine, simazine, alachlor, diuron et isoproturon) ainsi que de l'Irgarol (biocide non présent dans la liste DCE). Cette homogénéité dans le traitement permet ainsi d'évaluer la variance associée à l'utilisation d'échantillonneurs passifs et à leur traitement au laboratoire pour les six molécules concernées. Autrement dit cela permet d'évaluer la variation de réponse entre plusieurs échantillonneurs passifs positionnés sur le même site pendant la même période et analysés de la même manière. Ces résultats seront donc discutés ci-après.

La partie analytique a été réalisée par un laboratoire prestataire de service, le Pôle Analytique des Eaux de Plouzané, qui s'est appliqué à suivre les protocoles proposés par la station Ifremer de Sète concernant les pré-traitements (extraction et élution) :

A leur arrivée au PAE, et après décongélation, chaque POCIS est désassemblé précautionneusement puis vidé de sa phase adsorbante, laquelle est recueillie dans un support de cartouche d'extraction vide en verre, préalablement équipée d'une couche de 2cm de laine de verre passée à 450°C. Le transfert de l'adsorbant est réalisé par rinçage des membranes avec de l'eau ultra-pure dans un entonnoir placé au-dessus de la cartouche, puis rinçage de l'entonnoir. Une fois dans la

cartouche, l'adsorbant est légèrement tassé puis une deuxième couche de laine de verre est placée au-dessus. L'éluion est ensuite réalisée par passage de 8 ml d'un mélange Méthanol/Acétone 50/50 (v/v).

Les éluats obtenus sont ensuite évaporés sous flux d'azote pour les concentrer. Le traitement de ces éluats puis leur analyse sont ensuite réalisés par des protocoles standards du PAE. L'éluat évaporé est séparé en deux extraits placés dans deux vials :

- 2µl du premier vial sont injectés pour analyse en GC/MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse). Les caractéristiques techniques du matériel utilisé sont les suivantes : colonne VF5-MS 60 m x 0.25mm x 0.25 µm, sur Chromatographe Agilent 6890 et détecteur 5973N.
- 10µl du deuxième vial sont injectés pour analyse en LC/MS-MS (chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse permettant l'analyse en masse-masse). Colonne Symétry 20cm x 3.5 µm. Chromatographe ALLIANCE WATERS. Détecteur Quattro Ultima

Une correction est appliquée au résultat brut final pour tenir compte des rendements d'extraction et d'éluion préalablement calculés pour ces molécules (respectivement de 100, 82, 80, 78, 66 et 95% pour le diuron, l'isoproturon, simazine, atrazine, alachlor et irgarol).

8.3.2.2. Traitement des POCIS du LPTC-Bordeaux

Trois POCIS ont été reçus par point, 1 POCIS a été dédié à l'analyse des pesticides, 1 POCIS à l'analyse des substances pharmaceutiques et des alkylphenols et le dernier a été dédié à un screening exploratoire des molécules suivantes : Benzène, 1,2 Dichloroéthane, Dichlorométhane, Trichlorométhane, Térachlorure de carbone, Perchloréthylène, Trichloréthylène. Après exposition dans le milieu, les échantillonneurs ont été réceptionnés, congelés au laboratoire et stockés à -20° C dans l'attente des analyses.

- Extraction des POCIS (Protocole d'extraction multirésidus : Pesticides, Pharmaceutiques, Alkylphenols)

Pour les analyses, les POCIS sont sortis du congélateur environ une heure avant le début du protocole d'analyse (pour revenir lentement à température ambiante). Les POCIS sont ensuite désassemblés afin de récupérer la phase adsorbante emprisonnée entre les deux membranes. Les vis de maintien des POCIS sont dévissées, les deux parties sont délicatement écartées. La phase reste "fixée" sur les membranes en polyéthersulfone. Elle est récupérée par rinçage des membranes à l'eau de Volvic directement dans des cartouches SPE de 6 ml en verre. Les cartouches SPE contenant la phase sont ensuite placées sur une "cuve à vide", puis séchées sous vide afin d'éliminer toute trace d'eau.

La quantification des composés d'intérêt est réalisée par étalonnage externe. Les étalons internes (Diuron d6, Alachlore d13, Atrazine d5, Terbutylazine d5, Simazine d10, Ibuprofen d3, Naproxen d3, Gemfibrozil d6, Ketoprofene d3, Diclofenac d4) sont introduits par gravimétrie dans les flacons d'élution. Les composés d'intérêt sont élués de la phase successivement par 10 ml de méthanol, puis 10 ml d'un mélange méthanol / dichlorométhane (v/v : 50/50), puis 10 mL de DCM. Les extraits sont récupérés dans les flacons d'élution contenant les étalons internes.

- Analyse des pesticides :

Pour l'analyse des pesticides l'extrait est fractionné en trois aliquotes :

Fraction 1 : analyse des pesticides par GC/MS (Atrazine desisopropyl, Atrazine désethyl, Simazine, Atrazine, Cyromazine, Propazine, Terbutylazine, Promethryn, Terbuthryn, Cyanazine, Irgarol, Pymethrozone, Propachlor, Dimethachlor, Acetochlor, Alachlore, S-Metolachlor, Metazachlor)

Fraction 2 : analyse des pesticides par RRLC/MS/MS (Nicosulfuron, 124 dichlorodiphenylurée, 134 dichlorodiphenylurée, Chlorsulfuron, Linuron, Diuron, Metoxuron, 1343 dichlorodiphenylurée, Chlorotoluron, Isoproturon)

Fraction 3 : fraction de sauvegarde

La fraction 1 est reconcentrée sous flux d'azote et reprise par de l'acétate d'éthyle (centaine de µl). Elle est ensuite analysée par GC/MS.

La fraction 2 est reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise par du méthanol (centaine de µl). Elle est ensuite injectée en RRLC/MS/MS.

La fraction 3 est stockée en sécurité à -20°C comme aliquote de sauvegarde.

- Analyses des substances pharmaceutiques et alkylphénols :

L'extrait est fractionné en quatre aliquotes :

Fraction 1 : analyse des substances pharmaceutiques par RRLC/MS/MS (ESI -)

Fraction 2 : analyse des substances pharmaceutiques par RRLC/MS/MS (ESI +)

Fraction 3 : analyse des alkylphénols par UPLC/MS

Fraction 4 : fraction de sauvegarde

La fraction 1 est reconcentrée sous flux d'azote et reprise dans un mélange acétonitrile / eau (centaine de µl) puis analysée par RRLC/MS/MS (ESI -). Les molécules pharmaceutiques analysées par cette technique sont l'aspirine, l'ibuprofene, le naproxene, le gemfibrozil, le ketoprofene et le diclofenac.

La fraction 2 est reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise dans du méthanol (centaine de μl) pour une analyse par RRLC/MS/MS (ESI +). Les molécules pharmaceutiques analysées par cette technique sont le bromazepam, le clenbuterol, le nordiazepam, le salbutamol, la carbamazépine, la terbutaline, la caféine, la théophylline, la fluoxétine, le paracétamol, l'alprazolam, le diazepam, l'imipramine, la doxépine et l'amitriptyline.

La fraction 3 est reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise dans du méthanol (centaine de μl) pour l'analyse des alkylphénols par LC MS.

La fraction 4 est stockée en sécurité à -20°C comme aliquote de sauvegarde.

- Analyses du Benzène, 1,2 Dichloroéthane, Dichlorométhane, Trichlorométhane, Tétrachlorure de carbone, Perchloréthylène, Trichloréthylène.

Ces analyses n'ont à ce jour pas été finalisées, des développements méthodologiques sont en cours.

8.3.2.3. Présentation des résultats des POCIS

Ces différents protocoles d'extraction (LPTC et IFREMER) et d'analyse permettent d'obtenir les concentrations des contaminants organiques recherchés dans les POCIS. Les résultats obtenus à ce stade seront exprimés en $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ de phase adsorbante et rendront compte pour tous les contaminants recherchés de leur présence ou non dans les POCIS (information qualitative). A partir de ces résultats, pour calculer la concentration moyenne dans l'eau durant le temps d'exposition, il faut connaître le taux d'échantillonnage (R_s) de chaque molécule ciblée, ainsi que les conditions d'exposition. Le R_s doit être déterminé précisément en laboratoire, il lie la concentration dans le POCIS à la concentration dans l'eau selon l'équation suivante :

$$[C_{\text{pocis}}] = [C_{\text{eau}}] \times R_s \times t$$

Où

$[C_{\text{pocis}}]$: Concentration dans le POCIS ($\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$)

$[C_{\text{eau}}]$: Concentration moyenne dans l'eau pendant la période d'exposition (ng/l)

R_s : Taux d'échantillonnage en $\text{L}\cdot\text{j}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$

t : Temps en jours

Le R_s étant fonction des conditions d'exposition (température, salinité, courantologie/turbulence du milieu...), sa caractérisation est difficile d'autant quelle doit se faire pour chaque molécule et qu'elle demande d'importants moyens expérimentaux pour être correctement appréciée. Aussi toutes les molécules recherchées dans cette étude ne disposent pas de données de R_s permettant d'approcher les concentrations moyennes de l'eau environnante lors de la période

d'exposition des POCIS. Quelques Rs ont tout de même été estimés pour certaines substances pharmaceutiques (Togola et Budzinski, 2007) et certains pesticides (Mazzela et al., 2007; Rapport Ifremer LER-LR/Agence de l'Eau, en cours de rédaction). Ces données permettront de présenter pour ces molécules seulement, une évaluation de leur concentration moyenne dans l'eau avec la réserve que les Rs utilisés sont ceux disponibles à l'heure actuelle, mais pas forcément les plus proches des conditions d'exposition réelles, rencontrées lors de l'étude.

9. Résultats et discussion

9.1. Bilan suite aux opérations de mise en place et récupération des échantillonneurs

Un premier bilan de l'opérationnalité de systèmes d'échantillonnage passif utilisés (DGT, POCIS) en terme de facilité de mise en œuvre (par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé) et de rapidité d'obtention des résultats a été fait.

A la fin de la partie "terrain" du projet, l'ensemble des participants a été réuni pour faire un bilan de l'opération et mettre en évidence les points à améliorer suite à cette première expérience.

Une réunion, organisée le 16 décembre 2008 au Centre Ifremer de Méditerranée (La Seyne sur mer), a permis de faire le point sur le retour d'expérience des différents intervenants et de faire le bilan des problèmes rencontrés (mise en œuvre, récupération, logistique), des "points durs" éventuels...

La majorité des participants était représentée à cette réunion. Les équipes n'ayant pu venir ont envoyé les remarques et suggestions en ce qui concerne: le guide de terrain, les éventuels problèmes rencontrés.

En ce qui concerne la "rapidité" d'obtention des résultats, après une journée de formation des équipes terrain (31 mars 2008) et la distribution des "Kits" échantillonneurs (juin 2008), les opérations de mise à l'eau et de récupération ont été réalisées de juin à septembre (après environ 48H pour les DGT et de l'ordre de 3 semaines pour les POCIS). En septembre, les résultats DGT étaient disponibles. Les résultats POCIS ont été obtenus entre novembre et décembre. Suite à la perte de quelques mouillages POCIS, quatre nouveaux essais ont été effectués (Agde, Les Embiez, Port Cros et Agay). Suite à ce nouvel essai, seulement deux mouillages sur quatre ont été récupérés, il s'agit de Port-Cros et Agay, mais seul celui de Port-Cros était dans un état permettant l'analyse des POCIS. Il semble donc que certains sites, pour des raisons qui seront explicitées ci-dessous, présentent plus de difficultés que d'autres pour placer ce type de mouillage.

9.1.1. Principaux problèmes rencontrés

- Mouillage

Certains sites, du fait des conditions hydrodynamiques, de la fréquence de passage (notamment en période estivale)..., nécessitent la mise en place de mouillages spécifiques. Une partie du matériel de mouillage fourni peut être adapté en

fonction des sites (nombre et type de bouées...). Le type de lest utilisé (parpaings, chaînes, fixation sur corps mort...) sera adapté et fourni par chaque équipe en fonction de leurs connaissances du "terrain" et des contraintes locales.

- Phase de récupération:

En ce qui concerne les DGT, la récupération de 100% des dispositifs, liée au temps d'immersion court (de l'ordre de 2 jours), indique que les mêmes modes opératoires et types de mouillages mis en oeuvre par les différentes équipes pourront être utilisés si l'opération est renouvelée.

Dans le cas des POCIS, le taux de récupération est de 70 % (ceci malgré 4 nouveaux essais). Ces pertes, essentiellement liées aux temps de séjours plus importants (ce qui augmente la probabilité de "rencontre") requis par la technique POCIS, sont dans la plupart des cas le fait de récupérations "accidentelles" (par plongeurs par exemple), hélices de bateaux ou de vandalisme, mais pour certains sites, des mouillages (lests trop légers, bouées pas assez grosses) ont pu être perdus du fait de fortes conditions hydrodynamiques.

Différentes solutions seront mises en place si l'opération est renouvelée, en fonction des sites et des possibilités logistiques (intervention de plongeurs par exemple): utilisation d'un corps mort pérenne sur lequel pourront être fixés les échantillonneurs (avec pose et récupération par plongeurs); mise en place d'une bouée immergée en subsurface (visible depuis le bateau) localisée précisément au GPS (récupération à la gaffe) dans les sites "calmes" peu profonds et peu turbides; ou mouillage à proximité de balises existantes...

Dans tous les cas, il apparaît préférable de faire un "marquage" (au niveau de l'échantillonneur) indiquant "Expérience en cours, ne pas toucher, IFREMER, n° de contact..." afin d'éviter les relèves intempestives par les personnes "sans mauvaises intentions".

- Conditionnement des échantillonneurs après récupération:

Il n'y a pas eu de problème particulier pour les DGT. Les POCIS sont les plus difficiles à conditionner. Il faut les sortir de la cage, bien les rincer et les emballer soigneusement dans le papier aluminium (en faisant attention aux membranes fragiles).

Afin de faciliter ces opérations et pouvoir effectuer le conditionnement des POCIS dans de meilleures conditions (bateau à quai ou abrité de la houle, ou hors du bateau en milieu "plus propre" à l'abri des contaminations atmosphériques...) il a été indiqué qu'il est préférable, dès la récupération de la cage, de la placer au frais dans un sac de protection et de faire le conditionnement dans des conditions plus propices dès le retour à terre (en respectant un délai de 2 à 3 heures).

De même, la protection des POCIS au cours du transfert entre les CQEL et le laboratoire Ifremer LER-PAC puis LER-LR a été problématique. Plusieurs membranes de POCIS ont en effet été percées pendant le transport alors que ces

derniers avaient été relevés intacts après une vingtaine de jours d'exposition. Ainsi, 3 POCIS d'Agay et 1 POCIS de Berre ont été définitivement perdus. Plusieurs autres ont également été endommagés sans toutefois que cela ne perturbe les dosages. En conséquence, du papier à bulle sera fourni dans les prochains "Kits" pour protéger les POCIS après conditionnement et avant l'envoi.

Aucun autre problème particulier n'a été signalé en ce qui concerne le conditionnement des "Kits" (pratiques et faciles d'emploi), la conservation des échantillonneurs après récupération, la logistique d'envoi aux laboratoires pour traitement des échantillonneurs et analyses.

9.1.2. Améliorations du "guide de terrain"

L'expérience acquise a permis d'améliorer certaines parties du guide (Annexe 1), notamment en ce qui concerne les recommandations sur le type de mouillage (en fonction des sites et des possibilités logistiques) et le conditionnement POCIS après récupération.

Suite à cette première expérience, des modifications du contenu du "Kit terrain" ont été envisagées.

9.2. Evaluation de la biosalissure des échantillonneurs

L'immersion prolongée en milieu marin des échantillonneurs s'accompagne, en fonction du milieu, dans un premier temps de la formation d'un voile biologique qui sera suivi par le développement des biosalissures (fouling) de nature très variée (algues, annélides, mollusques...).

Dans le cas des échantillonneurs nécessitant des temps d'exposition longs (notamment dans le cas des POCIS) le taux d'échantillonnage (qui doit être connu pour calculer les concentrations des composés dans l'eau) pourra varier de façon plus ou moins importante au cours du temps à cause des biosalissures.

Dans le cadre de ce projet, l'importance de ce processus a été évaluée en prenant des photos de la surface des échantillonneurs (DGT et POCIS) après récupération dans les différents sites.

Dans le cas des DGT, le temps d'immersion étant relativement faible (de l'ordre de 48h), ce processus est limité et pour l'ensemble des sites aucune trace importante de fouling n'est visible à la surface des échantillonneurs (fig. 7). Une expérience de cinétique d'accumulation menée dans la baie du Lazaret au niveau d'un parc à moules montre que le fouling des DGT peut devenir important après 6 jours (fig. 8).

En ce qui concerne les POCIS, les effets d'une immersion de l'ordre d'une vingtaine de jours sont parfaitement visibles, aussi bien au niveau des cages que des échantillonneurs eux-mêmes (fig. 9). Du fait du manque de données quantitatives sur l'effet du fouling, ce processus n'a pas été pris en compte dans l'évaluation du taux d'échantillonnage (Rs) des POCIS.

Figure 7 : Exemples de l'état de surface de DGT après immersion (de l'ordre de 48 h) dans différentes stations.



Sola (Obs. Banyuls)



Cap Soubeyran (CQEL 13)



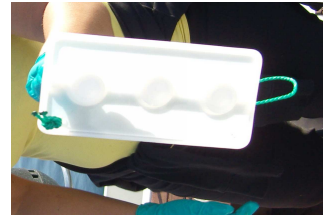
Fos Centre (CQEL 13)



Plane Jarre (CQEL 13)



Le Rouet (CQEL 13)



Antibes (CQEL 06)

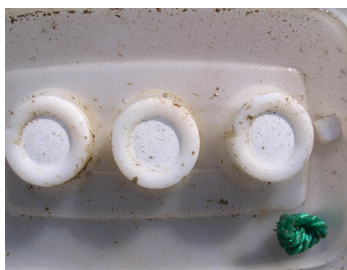


Piemanson (CQEL 13)

Figure 8 : Baie du LAZARET (parc à Moules): suivi de l'importance du "fouling" au cours de l'expérience de cinétique DGT.



Après 2 jours d'immersion (les résultats "Lazaret" présentés dans le cadre de ce projet sont issus de l'analyse de ce triplicat)



Après 6 jours d'immersion



Après 17 jours d'immersion



Après 20 jours d'immersion

Figure 9: Exemples de l'état de surface de cages et d'échantillonneurs POCIS après immersion (de l'ordre d'une vingtaine de jours) dans différentes stations.



Cage Lazaret (IFREMER)- 28 jours



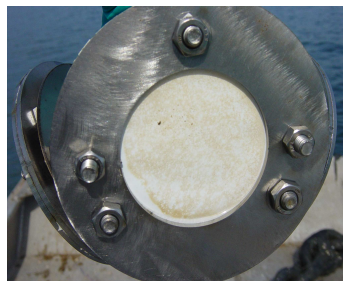
POCIS Lazaret (IFREMER)- 28 jours



Cage SOLA (Obs. Banyuls) – 22 jours



POCIS SOLA (Obs. Banyuls) – 22 jours



POCIS Diana (IFREMER) – 21 jours



POCIS Plane Jarre (CQEL 13) – 28 jours



POCIS Thau (IFREMER) – 14 jours



POCIS Berre (GIPREB) – 20 jours

9.3. Résultats DGT

9.3.1. Validation des mesures

La mesure en triplicat permet de calculer un écart-type sur la concentration moyenne en métal "labile" (C_{DGT}) qui prend en compte la contamination potentielle des blancs et la répétabilité.

Au sein de chaque triplicat, certaines mesures "anormales" (fortes valeurs liées à de possibles contaminations des résines ou concentrations inférieures aux limites de détection) ont dû être éliminées et n'ont pas été prises en compte dans le calcul des concentrations en métal "labile" dissous.

Dans le tableau 3 sont présentés les pourcentages de mesures éliminées et les pourcentages de mesures qui n'ont pu être traitées "en triplicat" (l'écart type ne pouvant être calculé, la concentration calculée correspond à la moyenne des 2 valeurs restantes ou une seule mesure quand 2 mesures du triplicat ont du être **supprimées**).

Tableau 3: Pourcentage des mesures éliminées après validation des résultats, Le nombre total de mesures DGT réalisées est de 60.

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Pourcentage de mesures éliminées	38	7	17	15	3	5	20	20
Pourcentage de mesures en triplicat éliminées	95	15	40	40	10	15	65	60

C'est dans le cas de **Ag** que le plus de mesures ont été éliminées (38%) du fait que dans de nombreux cas les concentrations mesurées dans les éluats sont inférieures à la limite de détection de la méthode analytique (0.01 µg/l). Seul 5% des mesures ont pu être traités en triplicat, ce qui correspond à une seule station, celle de Port Cros.

Pour les autres éléments (notamment **Pb** et **Zn**), les mesures ont été éliminées en grande partie du fait de la contamination probable de certaines résines.

Des "blancs de résine" sont systématiquement effectués sur chaque nouveau lot de DGT utilisé dans le cadre de différentes études. Ces mesures permettent de contrôler et de quantifier les possibles contaminations lors de la préparation des DGT. Dans notre étude, les valeurs des blancs n'ont été prises en compte, les résultats "anormaux" (résines contaminées) ayant été éliminés.

9.3.2. Concentrations DGT

Dans le tableau 4, les coefficients de variation indiquent que c'est pour **Pb**, **Ag**, **Zn** et **Co** qu'il y a la plus grande variabilité des concentrations d'une station à une autre. Cette variabilité est visible sur la figure 10 qui rassemble pour chaque élément métallique les concentrations DGT mesurées aux différentes stations.

Tableau 4: Concentrations DGT (C_{DGT}) moyennes (ng/l) et variabilité des concentrations mesurées (coefficient de variation). Les moyennes et coefficients de variation ont été calculés après élimination des mesures "anormales" (tableau 3).

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Moyenne (ng/l)	1	6	30	259	806	400	132	5300
Coefficient de variation (%)	66	31	50	32	25	18	88	58

La comparaison des concentrations par rapport à la moyenne de toutes les mesures montre que pour l'ensemble des métaux, il y a assez peu de stations qui s'individualisent par des C_{DGT} largement supérieures à la moyenne, mis à part: St-Tropez dans le cas de **Ag**; la crique de l'Angle dans le cas de **Co**; Banyuls dans le cas de **Cr**; Berre dans le cas de **Ni**; Port-Cros, St-Tropez et Agay dans le cas de **Pb**; le Cap d'Ail dans le cas de **Zn**. Les stations qui se caractérisent par des C_{DGT} significativement supérieures à la moyenne sont présentées dans le tableau 5.

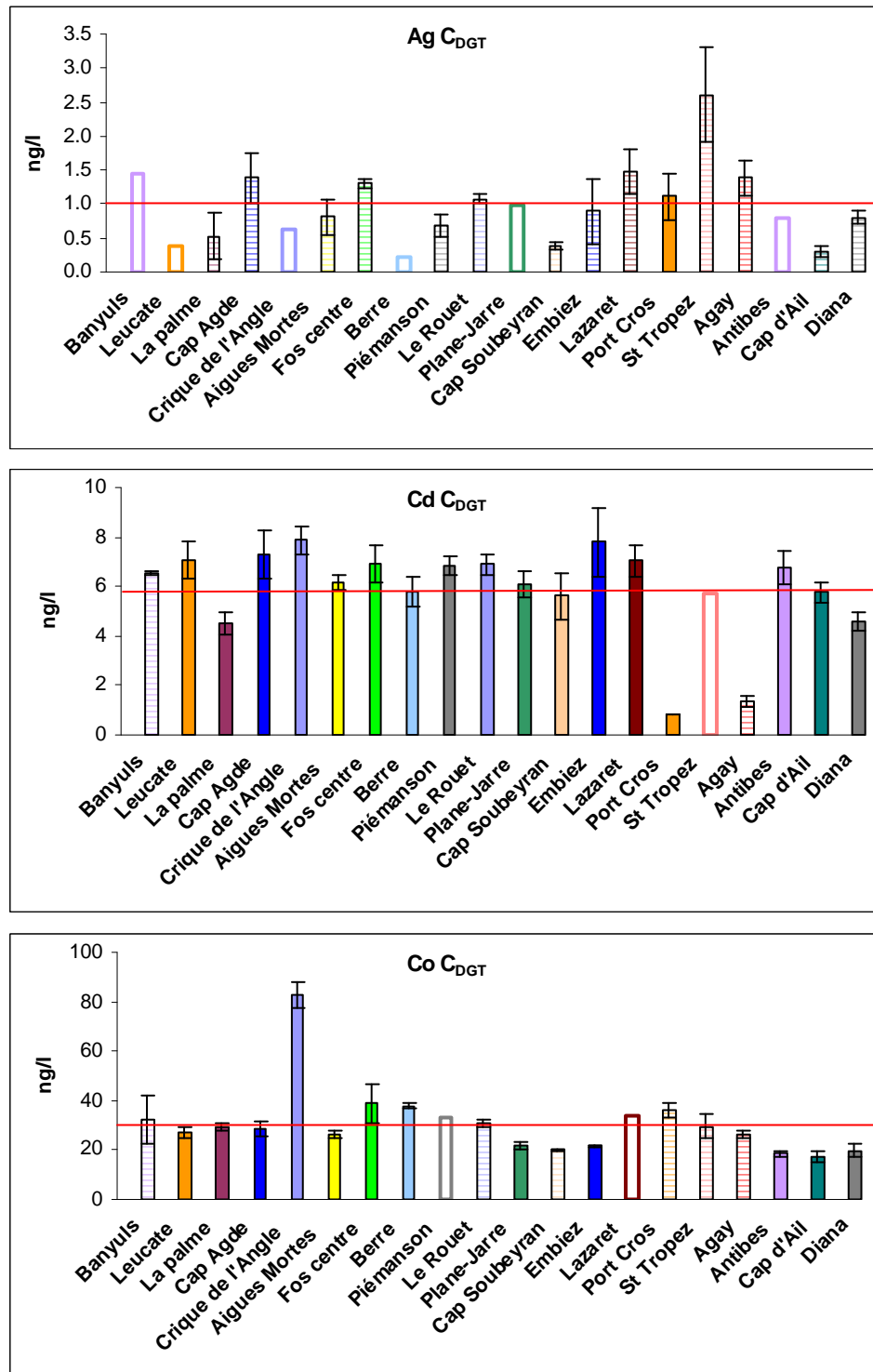
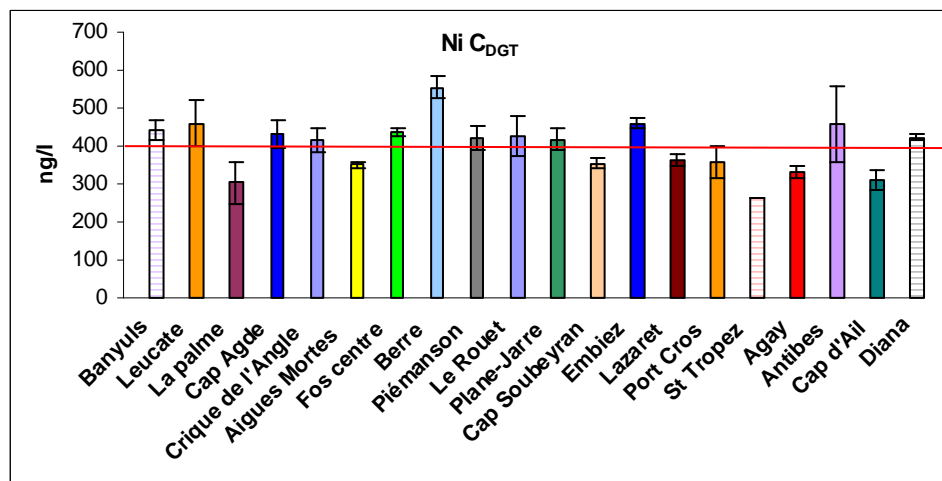
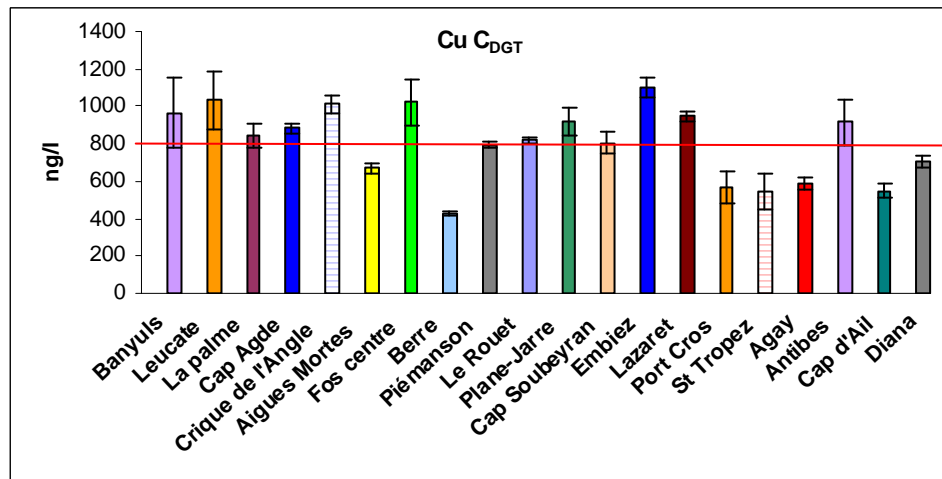
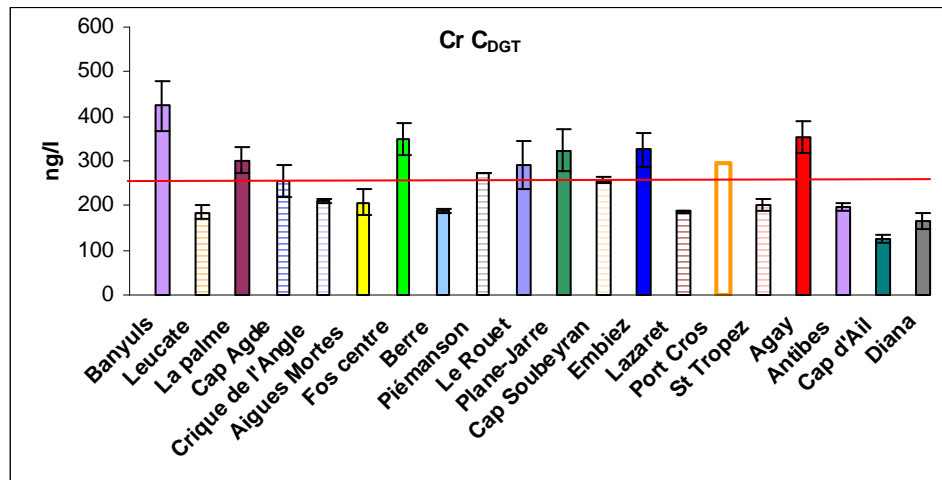
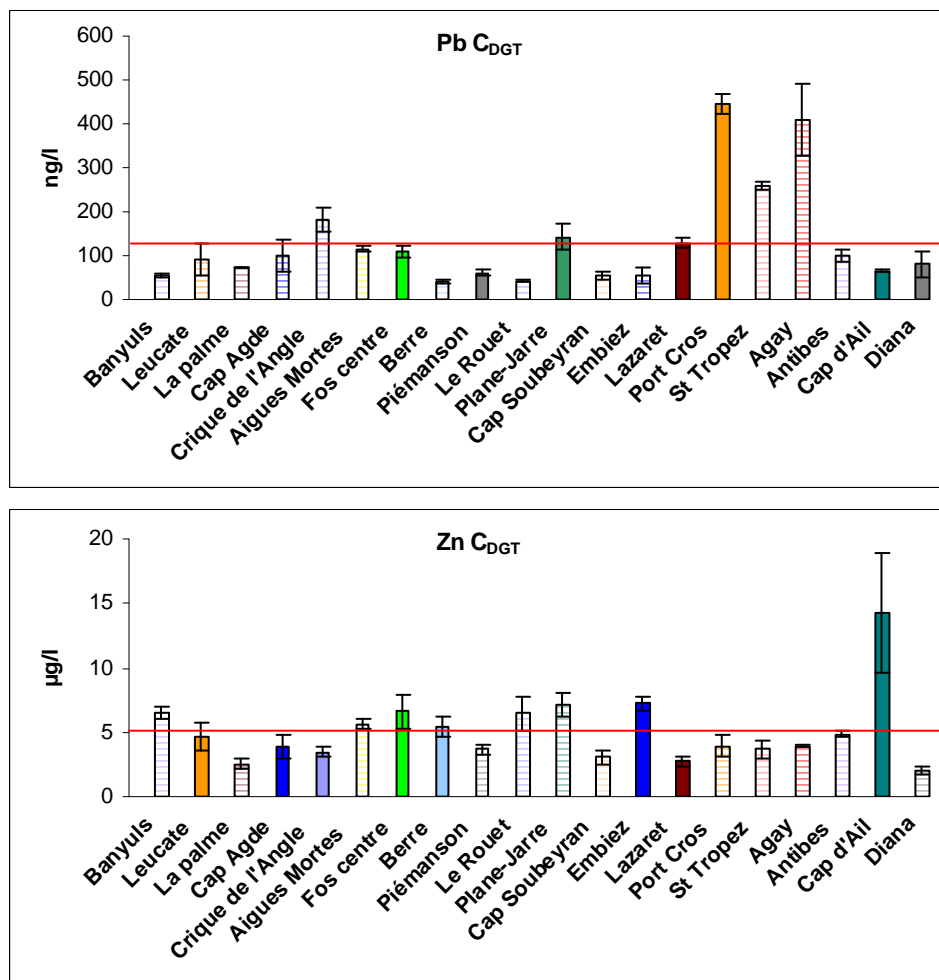


Figure 10 : Concentrations "DGT" moyennes mesurées aux différentes stations. Les concentrations DGT correspondent: à la moyenne des 3 DGT (barres pleines, les barres d'erreurs représentent l'écart type); de 2 DGT (barres hachurées, les barres d'erreurs représentent l'écart entre la valeur maxi (ou mini) mesurée et la moyenne); ou dans certains cas à la concentration calculée à partir d'un seul DGT exploitable (barres vides). Le trait rouge représente la concentration moyenne calculée à partir des concentrations mesurées à chaque station.



Suite figure 10 : Concentrations "DGT" moyennes mesurées aux différentes stations. Les concentrations DGT correspondent: à la moyenne des 3 DGT (barres pleines, les barres d'erreurs représentent l'écart type); de 2 DGT (barres hachurées, les barres d'erreurs représentent l'écart entre la valeur maxi (ou mini) mesurée et la moyenne); ou dans certains cas à la concentration calculée à partir d'un seul DGT exploitable (barres vides). Le trait rouge représente la concentration moyenne calculée à partir des concentrations mesurées à chaque station.



Suite figure 10 : Concentrations "DGT" moyennes mesurées aux différentes stations. Les concentrations DGT correspondent: à la moyenne des 3 DGT (barres pleines, les barres d'erreurs représentent l'écart type); de 2 DGT (barres hachurées, les barres d'erreurs représentent l'écart entre la valeur maxi (ou mini) mesurée et la moyenne); ou dans certains cas à la concentration calculée à partir d'un seul DGT exploitable (barres vides). Le trait rouge représente la concentration moyenne calculée à partir des concentrations mesurées à chaque station.

Tableau 5: Stations dont le C_{DGT} pour un élément donné sont significativement (\ominus) ou "largement" (\otimes) supérieures à la concentration moyenne (moyenne de toutes les C_{DGT} mesurées à chaque station).

Station	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Banyuls (Sola)	\ominus	\ominus		\otimes		\ominus		\ominus
Port Leucate		\ominus			\ominus			
Etg. La palme				\ominus				
Agde	\ominus	\ominus			\ominus			
Crique de l'Angle (Thau)		\ominus	\otimes		\ominus		\ominus	
Aigues Mortes								
Fos centre	\ominus	\ominus	\ominus	\ominus	\ominus	\ominus		
Berre sud							\otimes	
Piémanson		\ominus						
Le Rouet		\ominus						
Plane-Jarre				\ominus	\ominus			\ominus
Cap Soubeyran								
Gaou-Embiez		\ominus		\ominus	\ominus	\ominus		\ominus
Lazaret	\ominus	\ominus			\ominus			
Port Cros-Bagaud			\ominus	\ominus			\otimes	
St Tropez La Moutte	\otimes						\otimes	
Agay-Iles des Vieilles	\ominus			\ominus			\otimes	
Sud port Antibes		\ominus			\ominus			
CapFerra / Cap d'ail								\otimes
Diana						\ominus		

Pour de nombreuses stations, les C_{DGT} d'un contaminant métallique donné sont inférieures à la concentration moyenne (fig. 10).

Afin d'évaluer l'importance des C_{DGT} qui ont été mesurées, ces concentrations peuvent être comparées à des mesures DGT réalisées dans différentes masses d'eau côtières, plus ou moins soumises à des contaminations d'origine naturelle ou anthropique. La comparaison, par rapport à des concentrations mesurées par rapport à celle réalisées dans d'autres environnements marins (Tab. 6), montre que:

- En ce qui concerne l'**argent**, les concentrations maximales caractérisant la station de St Tropez (fig. 10) sont largement inférieures à celles qui ont pu être évaluées dans d'autres sites méditerranéens. Les concentrations dans la crique de l'Angle sont très inférieures à celles qui ont été déterminées sur le même site lors de campagnes précédentes (Tab. 6).
- Pour le **cadmium**, les C_{DGT} des différentes masses d'eau (fig. 10) sont du même ordre que celles déterminées dans différents environnements méditerranéens. Elles sont très inférieures à celles qui caractérisent des masses d'eau plus ou moins contaminées par Cd, notamment la lagune de Bages ou des zones impactées par des activités minières (Calasetta en Sardaigne).
- Pour la majorité les C_{DGT} du **cobalt** (fig. 10) sont du même ordre dans différentes masses d'eau méditerranéennes. La crique de l'Angle (Thau) s'individualise par une C_{DGT} très élevée, dont l'équivalent n'a jamais été relevé dans d'autres sites en Méditerranée (Tab. 6). A notre connaissance, les seules

C_{DGT} en Co du même niveau ont été mesurées à La Réunion, au niveau de la STEP de St Denis et au débouché de la rivière des Pluies (Gonzalez et al, communication personnelle). Il est à noter que les mesures réalisées précédemment sur le même site de la lagune de Thau (Tab. 6) n'ont pas mis en évidence des concentrations aussi élevées. Ces concentrations importantes restent à confirmer, mais dans le cadre du projet RESTHAU (Programme National EC2O) des mesures réalisées en 2008 (Gonzalez et al, non publiées) dans la crique de l'Angle, afin de mettre en évidence l'impact des crues, montrent que pendant et après une crue les concentrations en Co peuvent être du même ordre ou supérieures à celles mesurées.

- La C_{DGT} du **chrome** de la plupart des stations (fig. 10) sont du même ordre que celles mesurées dans les sites où les concentrations moyennes sont les plus faibles: rades de Marseille et de Toulon, baie de Calvi (Tab. 6). Les C_{DGT} les plus élevées (Banyuls, Fos...) sont du même ordre, ou plus faibles, que celles des masses d'eau caractérisées par des C_{DGT} en Cr les plus fortes: lagune de Thau, baie de Calvi et Rosignano (Tab. 6).
- L'ensemble des masses d'eaux se caractérise par des C_{DGT} moyennes en **cuivre** relativement élevées (fig. 10) par rapport aux concentrations mesurées dans différentes eaux méditerranéennes (Tab. 6). Il n'y a que pour les lagunes de Bages, Thau et la baie du Lazaret que des C_{DGT} du même ordre ont été mesurées.
- La majorité des C_{DGT} en **nickel** sont largement inférieures à la plupart des concentrations déterminées dans différents environnements méditerranéens, notamment dans la lagune de Bages, la rade de Toulon, ou la baie de Canari (Tab. 6).
- Trois stations (Port-Cros, St Tropez, Agay) s'individualisent nettement par des C_{DGT} en **plomb** très largement supérieures à celles qui ont été mesurées dans les autres stations ou dans des sites comme la baie du Lazaret, une zone impactée par les activités minières (Calasetta) ou Porto Torres (Tab. 6) qui se caractérisent par des C_{DGT} en Pb élevées par rapport aux autres masses d'eau méditerranéennes.
- La majorité des concentrations en **zinc** sont du même ordre que celles mesurées dans la lagune de Thau ou la rade de Toulon (Tab. 6). Il n'y a que la station du cap d'Ail qui se caractérise par des C_{DGT} élevées, comparables à celles déterminées dans la lagune de Bages ou la baie du Lazaret.

Tableau 6: Concentrations en métaux dissous mesurées par DGT (C_{DGT}) dans diverses masses d'eau marine [moy: moyenne].]. Références: (1) Gonzalez et al, 2006b; (2) Gonzalez et al, 2006c; (3) Gonzalez et al, 2005b; (4) Gonzalez et al, 2006a; (5) Gonzalez et al, 2007; (6) Gonzalez (à paraître); (7) Gonzalez et al, 2005a; (8) Schintu et al, 2008; (9) Nakhlé, 2003.

C_{DGT}	Site	Référence
Ag		
2 à 16 ng/l	Lagune de Thau	1, 2
0.5 à 8 ng/l	Rade de Marseille	3, 4, 5
5 à 9 ng/l	Rade de Toulon	6
9 à 11 ng/l	Baie de Calvi (Corse)	6
5 à 12 ng/l	Baie de Canari (Corse)	6
3 à 37 ng/l	Porto-Torres (Sardaigne)	6
4 à 6 ng/l	Rosignano (Livourne)	6
Cd		
63 à 65 ng/l	Lagune de Bages	3
8 à 13 ng/l	Lagune de Thau	1, 2
2 à 8 ng/l	Rade de Marseille	3, 4, 5
10 à 30 ng/l	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
4 à 10 ng/l	Rade de Toulon	6
4 à 14 ng/l	Baie de Calvi (Corse)	6
5 à 16 ng/l	Baie de Canari (Corse)	6
10 à 35 ng/l (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
3 à 13 ng/l	Porto-Torres (Sardaigne)	6
4 à 8 ng/l	Rosignano (Livourne)	6
12.4 à 18.8 ng/l	Eaux littorales libanaises (influence usines)	9
5.8 à 7.2 ng/l	Eaux littorales libanaises (site peu anthropisé)	
Co		
17 à 21 ng/l	Lagune de Thau	1, 2
8 à 22 ng/l	Rade de Marseille	3, 4, 5
7 à 8 ng/l	Rade de Toulon	6
6 à 7 ng/l	Baie de Calvi (Corse)	6
11 à 17 ng/l	Baie de Canari (Corse)	6
9 à 40 ng/l	Porto-Torres (Sardaigne)	6
6 à 11 ng/l	Rosignano (Livourne)	6
Cr		
50 à 662 ng/l	Lagune de Thau	1, 2
70 à 280 ng/l	Rade de Marseille	3, 4, 5
22 à 208 ng/l	Rade de Toulon	6
17 à 97 ng/l	Baie de Calvi (Corse)	6
55 à 418 ng/l	Baie de Canari (Corse)	6
243 à 368 ng/l	Porto-Torres (Sardaigne)	6
599 à 633 ng/l	Rosignano (Livourne)	6
Cu		
550 ng/l (moy)	Lagune de Bages	3
28 à 710 ng/l	Lagune de Thau	1, 2
5 à 170 ng/l	Rade de Marseille	3, 4, 5
330 à 530 ng/l	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
67 à 208 ng/l	Rade de Toulon	6
53 à 130 ng/l	Baie de Calvi (Corse)	6
110 à 362 ng/l	Baie de Canari (Corse)	6
9 à 38 ng/l (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
85 à 452 ng/l	Porto-Torres (Sardaigne)	6
138 à 149 ng/l	Rosignano (Livourne)	6

Ni

1510 ng/l (moy)	Lagune de Bages	3
109 à 291 ng/l	Lagune de Thau	1, 2
240 à 360 ng/l	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
134 à 790 ng/l	Rade de Toulon	6
250 à 400 ng/l	Rade de Marseille	3, 4, 5
159 à 533 ng/l	Baie de Calvi (Corse)	6
110 à 1398 ng/l	Baie de Canari (Corse)	6
55 à 65 ng/l (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
207 à 463 ng/l	Porto-Torres (Sardaigne)	6
192 à 201 ng/l	Rosignano (Livourne)	6

Pb

15 à 76 ng/l	Lagune de Bages	3
4 à 39 ng/l	Lagune de Thau	1, 2
20 à 100 ng/l	Rade de Marseille	3, 4, 5
50 à 260 ng/l	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
31 à 83 ng/l	Rade de Toulon	6
25 à 75 ng/l	Baie de Calvi (Corse)	6
20 à 150 ng/l	Baie de Canari (Corse)	6
50 à 147 ng/l (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
50 à 165 ng/l	Porto-Torres (Sardaigne)	6
33 à 43 ng/l	Rosignano (Livourne)	6
12.9 à 20.9 ng/l	Eaux littorales libanaises (influence usines)	9
7.6 à 12.2 ng/l	Eaux littorales libanaises (site peu anthropisé)	

Zn

8 µg/l (moy)	Lagune de Bages	3
0.3 à 2 µg/l	Lagune de Thau	1, 2
1 à 2 µg/l	Rade de Marseille	3, 4, 5
2 à 25 µg/l	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3

Le "degré de contamination métallique relatif" des différentes stations peut être évalué en utilisant un indice de contamination simple (IC): $IC = (\sum_i^n C_i/m_i) / n$ avec C_i : C_{DGT} du métal i , m_i : moyenne des concentrations mesurées. Cet indice permet de comparer de façon relative la contamination "globale" (par rapport à l'ensemble des métaux mesurés) des différentes stations (fig. 11). Seules 6 stations présentent un IC nettement supérieur à 1: Banyuls, crique de l'Angle, Fos, Port Cros, St Tropez et Agay. Il s'agit des stations pour lesquelles les concentrations de différents métaux sont supérieures aux concentrations moyennes de l'ensemble des stations (Tab. 5).

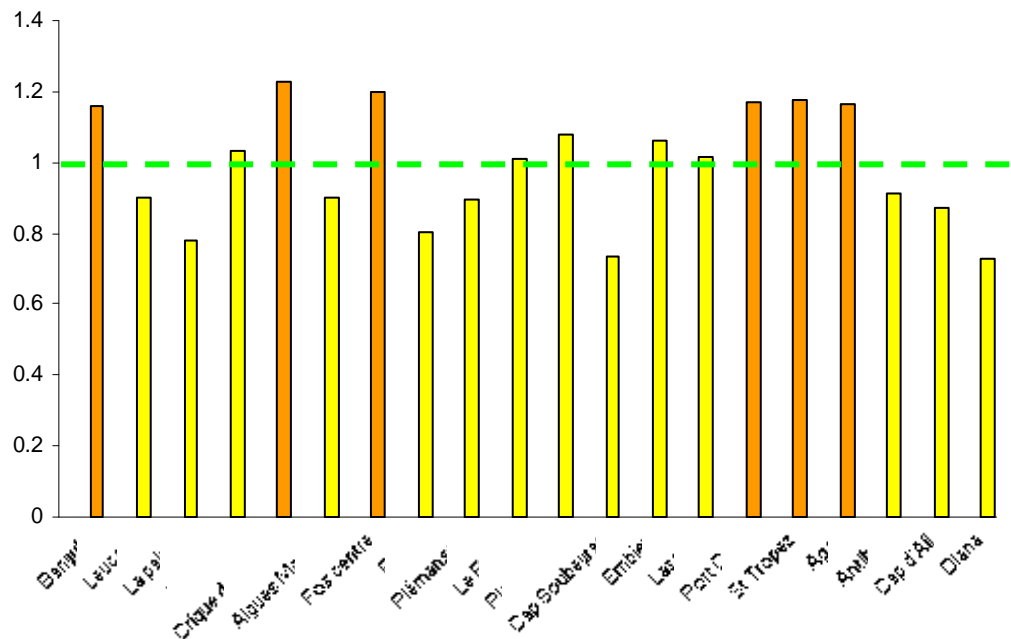


Figure 11: Indice de contamination métallique relatif des différentes stations.

9.4. Résultats POCIS

9.4.1. Composés pharmaceutiques

Sur les 20 masses d'eau initialement ciblées, à ce jour la concentration en pharmaceutiques a été déterminée dans 13 masses d'eau : Etang Diana (Dia) ; Cap Agde, Agde (Agd) ; Etang Thau, Crique de l'Angle (Tha) ; Racou, Plage - embouchure de l'Aude, Port Leucate (Leu) ; Emissaire montpellier (Em) ; Baie de Banyuls sur mer, Sola (Sol) ; Etang de berre, Berre sud (Ber) ; Golfe de Fos, Fos centre (Fos) ; Cote bleue, Le Rouet (Rou) ; Iles marseille_Cortiou, Plane-Jarre (Pla) ; Lazaret, Saint Mandrier (Man) ; Cap Antibes, Sud port antibes (Ant) ; Iles du soleil, Port Cros-Bagaud (Por).

L'ensemble des résultats bruts (en ng/g de phase adsorbante) est présenté dans le tableau 7.

A partir des concentrations des différentes substances pharmaceutiques mesurées dans les POCIS et du taux d'échantillonnage (Rs), la concentration moyenne dans l'eau durant la période d'exposition a été calculée. Les Rs utilisés sont ceux qui ont été déterminés dans le cadre de la thèse d'A. Togola (Togola et Budzinski, 2007). Les concentrations dans l'eau exprimées en ng/l sont présentées dans le tableau 8 et la figure 12. Le taux d'échantillonnage de la théophylline n'étant pas disponible dans la littérature, le Rs de la caféine a été utilisé pour approximer la concentration de théophylline dans l'eau.

Tableau 7 : Concentrations des substances pharmaceutiques analysés dans les POCIS (ng/g).

	Dia	Agd	Tha	Leu	Em	Sol	Ber	Fos	Rou	Pla	Man	Ant	Por
Bromazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	8	1	nd	nd	nd	nd	nd
Clenbuterol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nordiazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	23	nd	1	nd	nd	nd	1
Salbutamol	nd	nd	nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Carbamazépine	2	10	45	11	24	5	487	9	5	3	nd	10	7
Terbutaline	2	0	3	1	1	1	2	1	0	2	4	1	2
Cafeine	88	109	178	117	68	133	237	123	108	121	97	128	63
Théophylline	17	10	26	13	13	nd	35	9	10	23	36	7	16
Fluoxetine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Paracetamol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Alprazolam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Diazepam	nd	2	nd	nd	nd	4	8	nd	nd	4	8	5	nd
Imipramine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Doxepine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Amitriptiline	nd	nd	nd	nd	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Aspirine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ibuprofene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Naproxene	nd	nd	nd	nd	6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Gemfibrozil	nd	nd	nd	nd	2	nd	27	nd	nd	nd	nd	2	1
Ketoprofene	17	nd	12	nd	nd	109	nd	nd	nd	nd	31	nd	23
Diclofenac	nd	nd	1	nd	nd	nd	nd	9	21	2	nd	nd	nd

Tableau 8 : Concentrations moyennes de certaines substances pharmaceutiques dans les masses d'eau étudiées (ng/l).

	Dia	Agd	Tha	Leu	Em	Sol	Ber	Fos	Rou	Pla	Man	Ant	Por
Bromazepam	nd	nd	nd	nd	nd	0,00	0,22	0,03	nd	nd	nd	nd	nd
Clenbuterol	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Nordiazepam	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Salbutamol	nd	nd	nd	nd	nd	0,14	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Carbamazépine	0,04	0,29	1,63	0,27	0,44	0,11	12,23	0,20	0,12	0,06	nd	0,34	0,16
Terbutaline	0,09	0,03	0,26	0,05	0,03	0,08	0,11	0,05	0,02	0,10	0,18	0,11	0,10
Cafeine	10,24	16,41	32,60	15,01	6,27	15,49	30,44	15,06	13,14	11,04	8,90	21,81	7,72
Théophylline	1,99	1,46	4,69	1,65	1,23	Nd	4,45	1,15	1,26	2,12	3,32	1,28	1,92
Fluoxetine	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	0,06	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Paracetamol	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Alprazolam	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Diazepam	nd	0,10	nd	nd	nd	0,12	0,28	nd	nd	0,09	0,20	0,26	nd
Imipramine	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Doxepine	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Amitriptiline	nd	nd	nd	nd	0,02	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Aspirine	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Ibuprofene	nd	nd	nd	nd	nd	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Naproxene	nd	nd	nd	nd	0,29	Nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Gemfibrozil	nd	nd	nd	nd	0,25	nd	5,01	nd	nd	nd	nd	0,52	0,26
Ketoprofene	0,53	nd	0,62	nd	nd	3,46	nd	nd	nd	nd	0,77	nd	0,78
Diclofenac	nd	nd	0,07	nd	nd	nd	nd	0,54	1,23	0,07	nd	nd	nd

Seule la caféine est détectée sur la totalité des masses d'eau à des concentrations significatives, comprises entre 8 à 33 ng/l. La théophylline, la carbamazépine et la terbutaline sont présentes à des concentrations de l'ordre du ng/l. Les autres composés détectés à l'état de trace sont le bromazépan, le salbutamol, le diazépam, le gemfibrozil, le diclofénac et le kétoprofène. Les sites présentant les concentrations les plus importantes, et le plus grand nombre de molécules détectées sont l'étang de Berre et l'étang de Thau (fig. 12).

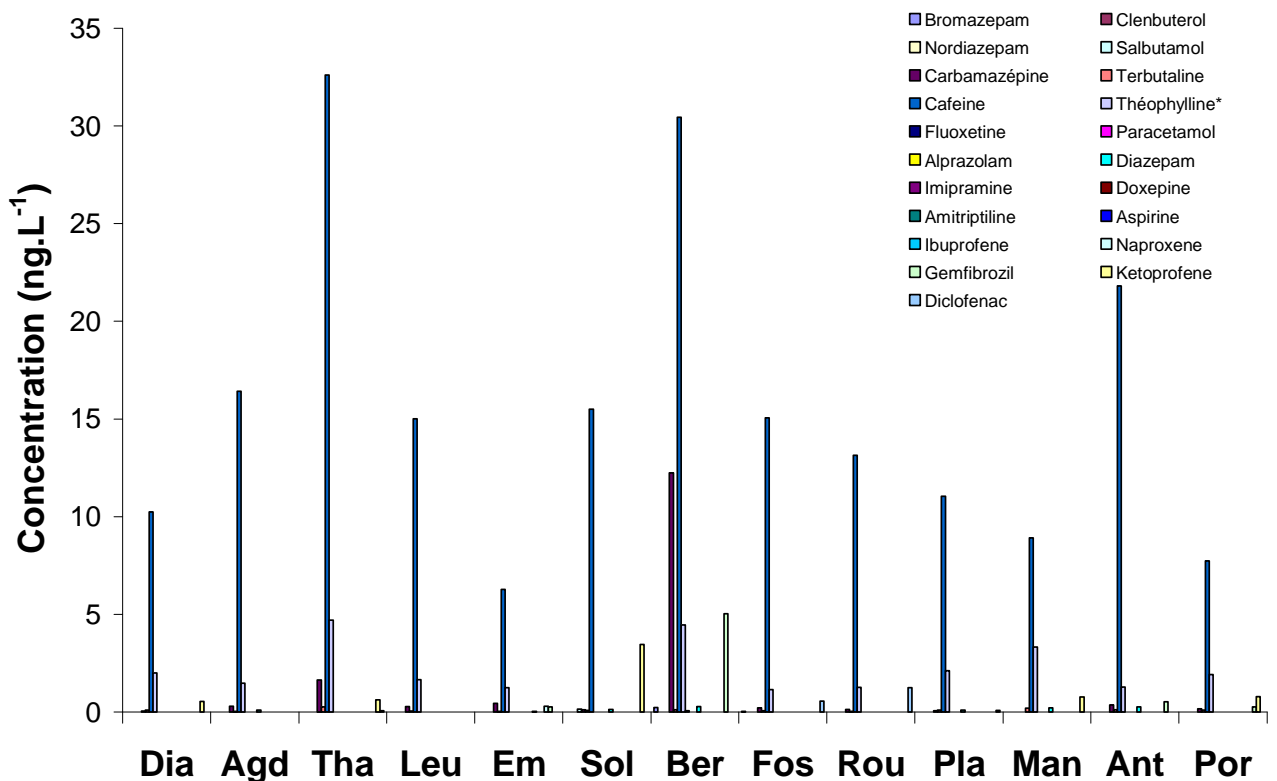


Figure 12 : Distribution de certaines substances pharmaceutiques dans les masses d'eau étudiées (ng/l).

Les substances pharmaceutiques sont des contaminants considérés comme émergents dans l'environnement. Leur analyse dans des milieux extrêmement "dilués" (de l'ordre du ng/l) est délicate, ce qui rend difficile l'obtention de données en milieu marin. De ce fait, il y a peu de données sur ces composés en eau de mer. Une étude en Mer du Nord a néanmoins permis de détecter l'acide clofibrique à une concentration de 7,8 ng/l (Buser et Müller, 1998) et la caféine à des concentrations inférieures à 10 ng/l (Weigel, 2003). A titre de comparaison ces composés peuvent être retrouvés à des concentrations de l'ordre du µg/l dans les effluents de stations d'épuration.

Les données retrouvées dans le cadre de cette étude mettent en évidence des niveaux faibles, de l'ordre de la dizaine de ng pour la caféine et la carbamazépine, alors que les autres composés sont retrouvés à l'état de traces à des concentrations inférieures au ng/l. Ces valeurs inférieures au ng/l ont pu être obtenues grâce à la capacité de concentration des POCIS, et n'auraient sans doute pas été détectées lors d'échantillonnages ponctuels "classiques".

9.4.2. Alkylphenols

Sur les 20 masses d'eau initialement ciblées, à ce jour les concentrations en alkylphénols ont été déterminées dans 13 masses d'eau : Etang Diana (Dia) ; Cap Agde, Agde (Agd) ; Etang Thau, Crique de l'Angle (Tha) ; Racou, Plage - embouchure de l'Aude, Port Leucate (Leu) ; Emissaire montpellier (Em) ; Baie de Banyuls sur mer, Sola (Sol) ; Etang de berre, Berre sud (Ber) ; Golfe de Fos, Fos centre (Fos) ; Cote bleue, Le Rouet (Rou) ; Iles marseille_Cortiou, Plane-Jarre (Pla) ; Lazaret, Saint mandrier (Man) ; Cap Antibes, Sud port antibes (Ant) ; Iles du soleil, Port Cros-Bagaud (Por). Six molécules ont été recherchées le 4-Nonylphénol (4- NP), 4-ter-Octylphénol (4-OP), Acide Nonylphénoxy acétique (NP1EC), Bisphénol A, 4-Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), 4-Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO).

L'ensemble des résultats bruts (en ng/g de phase adsorbante) est présenté dans le tableau 9.

Tableau 9 : Concentrations des alkylphenols analysés dans les POCIS (ng/g).

	Dia	Agd	Tha	Leu	Em	Sol	Ber	Fos	Rou	Pla	Man	Ant	Por
NP1EO	85	37	nd	72	59	50	134	249	81	277	191	273	124
NP2EO	21	22	15	16	33	39	36	99	17	37	41	35	24
NP1EC	nd	6	4	54	16	2	nd	11	35	2	1	14	2
BPA	nd	8	nd	150	38	61	nd	65	nd	48	nd	nd	nd
4-NP	91	41	75	97	205	29	241	393	73	129	150	170	195
4-OP	14	14	9	191	28	20	50	131	77	17	32	45	15

Les Rs utilisés pour calculer les concentrations moyennes dans la colonne d'eau (Tab. 10) sont extraits de la littérature (Arditsoglou et Voutsas, 2008). D'après des expérimentations récentes menées au sein de notre laboratoire, il semblerait que ces Rs soit surestimés, ce qui peut entraîner une sous estimation des concentrations retrouvées dans l'eau, néanmoins les résultats obtenus nous permettent de comparer les différentes masses d'eau entre elles, ainsi que les profils de contamination.

Tableau 10 : Concentrations moyennes en alkylphenols dans les masses d'eau étudiées (ng/l).

	Dia	Agd	Tha	Leu	Em	Sol	Ber	Fos	Rou	Pla	Man	Ant	Por
NP1EO	9	5	0	8	5	5	15	26	9	22	15	40	13
NP2EO	2	2	2	1	2	3	3	8	1	2	3	4	2
NP1EC	0	0	0	2	0	0	0	0	1	0	0	1	0
BPA	0	1	0	13	2	5	0	5	0	3	0	0	0
4-NP	7	4	9	8	13	2	21	32	6	8	9	19	16
4-t-OP	1	1	1	16	2	2	4	10	6	1	2	5	1

Les concentrations en alkylphenols dans l'eau ne dépassent pas 50 ng/l. Les points présentant les concentrations les plus élevées (Fig. 13) sont les sites de Fos et d'Antibes, suivis par les sites de Berre et de Leucate. Les 2 composés

majoritairement retrouvés dans les masses d'eau sont le 4-NP et le NP1EO. La comparaison de ces concentrations avec les valeurs seuils données par les normes de qualité environnementale (NQE) pour le milieu marin (Tab. 11) montre que les concentrations retrouvées dans les différentes masses d'eau étudiées sont très largement inférieures aux NQE.

Tableau 11 : Comparaison des concentrations retrouvées avec les NQE.

	Dia ng/L	Agd ng/L	Tha ng/L	Leu ng/L	Em ng/L	Sol ng/L	Ber ng/L	Fos ng/L	Rou ng/L	Pla ng/L	Man ng/L	Ant ng/L	Por ng/L	NQE ng/L
4-NP	7	4	9	8	13	2	21	32	6	8	9	19	16	300
4-t-OP	1	1	1	16	2	2	4	10	6	1	2	5	1	200

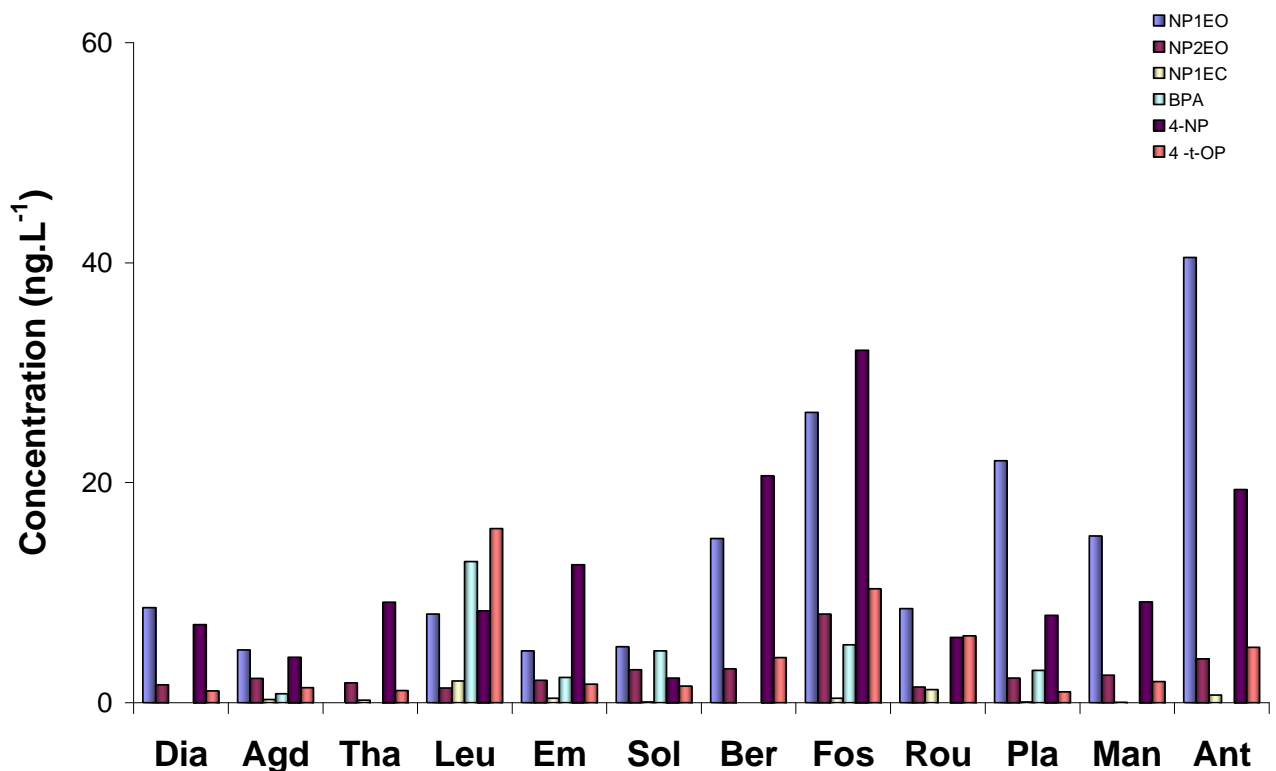


Figure 13 : Distribution des alkylphenols dans les masses d'eau étudiées (ng/l).

9.4.3. Pesticides

9.4.3.1. Bilan de l'échantillonnage et analyses réalisées

Sur les 20 masses d'eau initialement ciblées, 14 ont pu faire l'objet d'un échantillonnage grâce aux POCIS puis d'une analyse pour le dosage de pesticides. Il s'agit d'Ouest en Est des masses d'eau suivantes : Baie de Banyuls sur mer/station Sola (Sol), Racou plage/embouchure de l'Aude/Port Leucate (Leu), Cap d'Agde (Agd), Etang Thau/Crique de l'Angle (Tha), Baie d'Aigue-Mortes (Emo), Etang de berre/Berre sud (Ber), Golfe de Fos/Fos centre (Fos), Cote bleue/Le Rouet (Rou), Iles Marseille/Cortiou/Plane-Jarre (Pla), Lazaret/Saint

Mandrier (Laz), Iles du soleil/Port Cros/Bagaud (Por), Pointe des Issambres/St Tropez/La Moutte (Tro), Cap Antibes/Sud port antibes (Ant), et Etang Diana, (Dia).

Il est à noter que les POCIS immergés dans la Baie d'Aigue-Mortes pendant la campagne PEPS ont tous été perdus. Les données présentées ici sont celles d'une station POCIS positionnée dans la même masse d'eau, mais à proximité de l'émissaire en mer de Montpellier (Emo), un an plus tôt.

Les molécules recherchées sont les cinq herbicides de la DCE (Simazine, Atrazine, Alachlore, Isoproturon et Diuron) ainsi que d'autres molécules appartenant aux mêmes familles : les triazines (Atrazine desisopropyl (DIA), Atrazine déséthyl (DEA), Cyromazine, Propazine, Terbutylazine, Promethryn, Terbuthryn, Cyanazine, Irgarol, Pymethroline); les chloroacetanilides (Propachlor, Dimethachlor, Acetochlor, S-Metolachlor, Metazachlor) et les phénylurées (Nicosulfuron, 124 dichlorodiphénylurée, 134 dichlorodiphénylurée, Chlorsulfuron, Linuron, Metoxuron, 1343 dichlorodiphénylurée, Chlortoluron).

Au mieux, lorsque tous les POCIS ont pu être récupérés intacts au laboratoire (cf 9.1.1 : principaux problèmes rencontrés), chaque masse d'eau a fait l'objet de l'analyse de quatre réplicats de POCIS (un triplicat traité par Ifremer Sète pour l'analyse des 5 herbicides de la DCE et de l'Irgarol, et le quatrième POCIS traité par le LPTC pour une analyse plus large de l'ensemble des molécules citées ci-dessus).

9.4.3.1. Résultats

La synthèse de l'ensemble des résultats bruts (en ng/g de phase adsorbante) est présentée sur les deux tableaux suivants : 12 (pour les herbicides DCE et l'irgarol) et 13 (pour les autres herbicides). Seuls les produits détectés au moins une fois sont présentés dans ces tableaux. La figure 14 vient illustrer ces résultats pour le premier groupe de molécules. Ces résultats permettent d'apporter une information qualitative sur la présence ou l'absence de ces matières actives d'herbicides dans les masses d'eau considérées, indépendamment de la durée d'exposition des échantillonneurs. Les molécules les plus fréquemment retrouvées sont le diuron, l'isoproturon, la simazine, l'atrazine, l'irgarol, la terbutylazine et le metolachlor. Les herbicides retrouvés dans les POCIS le sont généralement à l'état de traces, mais certaines masses d'eau sont plus touchées que d'autres : Les sites présentant le plus grand nombre de molécules retrouvées dans les POCIS sont par ordre décroissant : l'Etang de Berre (13 molécules), l'étang de Thau et Le Rouet/Cote bleue (10), Plane-Jarre/Marseille et le cap d'Agde (9), le golfe de Fos et Port Leucate (8), les baies de banyuls (Sola), du Lazaret et l'étang de Diane (7), et pour les autres sites, le nombre de molécules retrouvées est inférieur à 4. Globalement, les sites les plus confinés (baies et lagunes) sont clairement plus marqués par ce type de contamination qui peut provenir à la fois d'une contamination de type agricole (lessivage des cultures et des terres agricoles), urbaine (lessivage de la

voirie, des parcs et jardins publics ou privés sur lesquels ces produits ont pu être utilisés), ou liée à l'activité nautique (biocides).

Tableau 12: Concentrations en herbicides (molécules DCE+irgarol) retrouvés dans les POCIS exposés dans le cadre du PEPS (moyennes et écarts types en ng/g de phase adsorbante). Résultats des analyses LPTC & Ifremer. NB : Les cases vides correspondent à une non-détection.

Masse d'eau	Code Station	Nbr de POCIS analysés	Diuron		Isoproturon		Simazine		Atrazine		Alachlor		Irgarol	
			Concentration moyenne en ng/g	Ecart type	Concentration moyenne en ng/g	Ecart type	Concentration moyenne en ng/g	Ecart type	Concentration moyenne en ng/g	Ecart type	Concentration moyenne en ng/g	Ecart type	Concentration moyenne en ng/g	Ecart type
Baie Banyuls - Station Sola	Sol	4	5.6	5.2	0.9	1.1	2.0	4.1	11.6	4.8			2.6	2.1
Port Leucate	Leu	4	6.4	6.3	1.7	1.3	8.6	10.6	10.3	4.1			3.0	2.8
Cap d'Agde	Agd	4	5.2	7.1	0.9	1.5	11.8	15.4	30.8	13.3			2.4	1.7
Etang de Thau	Tha	4	203.6	76.6	1.1	0.9	15.6	12.2	7.7	9.4			21.4	15.6
Baie Aigue-Mortes	Emo	1	4.4											
Etang de Berre	Ber	3	222.2	68.9	6.7	10.0	12.1	11.8	17.9	31.0			7.4	4.6
Golfe de Fos	Fos	4	20.1	9.3	1.8	1.0	13.4	7.0	24.5	4.7			4.1	2.9
Le Rouet - Cote Bleue	Rou	4	25.7	18.8	0.6	0.9	16.1	6.5	23.9	7.9			2.8	2.0
Plane Jarre - Marseille	Pla	4	8.4	6.5	0.6	0.9	8.9	10.5	24.1	15.1	2.0	4.0	2.4	1.7
Saint Mandrier - Lazaret	Laz	4	136.9	76.4	0.5	0.9	9.1	7.7	20.5	4.2			34.3	23.8
Port-Cros - îles du Soleil	Por	1	5.3											
St Tropez - La Moutte	Tro	1	5.1						7.6					
Antibes	Ant	4	4.4	7.2					9.9	4.7			2.4	1.7
Etang de Diane	Dia	4	1.4	1.4			0.5	0.9	0.3	0.5	4.7	9.3	0.2	0.2

Tableau 13: Concentrations en herbicides (hors DCE) retrouvés dans les POCIS exposés dans le cadre du PEPS (en ng/g de phase adsorbante). Résultats des analyses LPTC. NB : Les cases vides correspondent à une non-détection.

Masse d'eau	Code Station	Nbr de POCIS analysés	DIA ng/g	DEA ng/g	Propazine ng/g	Terbuthylazine ng/g	Terbuthryn ng/g	Dimethachlor ng/g	Acetochlor ng/g	Metolachlor ng/g	1343 ng/g	Chlortoluron ng/g
Baie Banyuls - Station Sola	Sol	1				18.5				10.6		
Port Leucate	Leu	1				13.1		11.9		16.6		
Cap d'Agde	Agd	1		8.2		13.1				31.0		0.5
Etang de Thau	Tha	1			23.9	54.5	9.7				5.9	1.3
Baie Aigue-Mortes	Emo	1				24.1						0.6
Etang de Berre	Ber	1	241.8	44.1	27.2	39.5	21.2			159.3	17.4	2.1
Golfe de Fos	Fos	1				22.6				36.9		0.8
Le Rouet - Cote Bleue	Rou	1		9.7	5.9	14.7				49.9		0.6
Plane Jarre - Marseille	Pla	1				15.3				26.6		0.8
Saint Mandrier - Lazaret	Laz	1			75.4					11.4		
Port-Cros - îles du Soleil	Por	1				14.8			4.6			
St Tropez - La Moutte	Tro	1			4.7	14.3				3.3		
Antibes	Ant	1				18.0						
Etang de Diane	Dia	1				17.7					0.6	

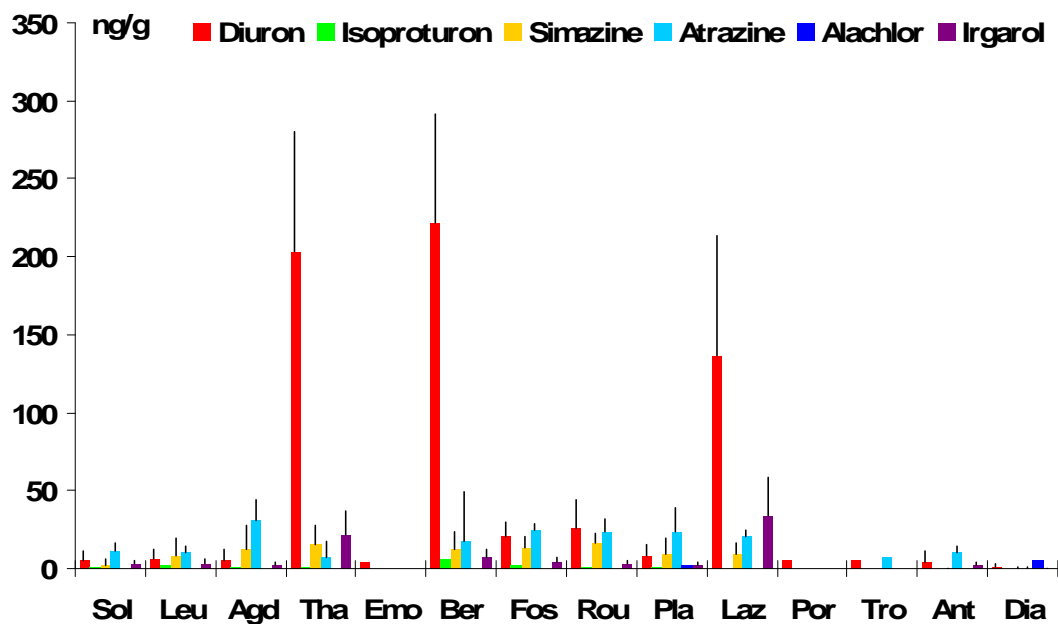


Figure 14 : Concentrations en herbicides (molécules DCE & Irgarol) retrouvés dans les POCIS exposés dans le cadre du PEPS (Moyennes et écarts type en ng/g de phase adsorbante).

A partir de ces données qualitatives, on peut en tirer des TWA « Time Weighted Average concentrations », c'est-à-dire les concentrations moyennes en pesticides d'une masse d'eau donnée, au cours de la période d'exposition de l'échantillonneur. Ces TWA sont obtenues en corrigeant les données brutes issues des POCIS par les taux d'échantillonnage (Rs) obtenus en laboratoire et en pondérant ces résultats par le temps d'exposition de chaque échantillonneur.

Si les temps d'exposition sont très bien définis, en revanche, plusieurs sources de Rs sont disponibles à l'heure actuelle pour ces molécules (tableau 14). La plupart sont calculés pour des eaux continentales et ne sont donc pas rigoureusement applicables au milieu marin. Toutefois, l'étude des Rs montre que l'agitation est le paramètre auquel le taux d'échantillonnage est le plus sensible, plus que les variations de salinité ou de température. Ainsi, l'agitation du milieu peut entraîner les variations les plus importantes des Rs, c'est donc ce paramètre qu'il est important de mesurer ou calibrer avec précision. Comme l'agitation des masses d'eau littorales dans l'étude PEPS n'a pas pu être qualifiée précisément sur le terrain sur la période d'exposition considérée, les Rs réels se situent donc dans une gamme entre des Rs de milieux "stagnants" et des Rs de milieux "très agités". Ces deux solutions extrêmes ont été calibrées par Munaron (Rapport Ifremer/Agence à paraître), pour les cinq herbicides polaires de la DCE (tableau 14), ce qui permet d'avoir une gamme de référence de Rs "marins", sans toutefois pouvoir exactement fixer la valeur réelle à utiliser pour les POCIS utilisés dans le cadre du PEPS. Finalement, la valeur du Rs "marin agité" a été choisie pour illustrer les TWA de ces cinq molécules tout en sachant que les valeurs obtenues sous-estiment peut être les concentrations "réelles". L'importance de cette sous-estimation est difficile à évaluer, elle dépend de l'écart d'agitation entre

l'exposition réelle des POCIS sur le terrain et l'agitation utilisée expérimentalement pour calibrer le Rs, écart qui n'est pas connu.

Les TWA pour ces molécules sont présentées dans le tableau 15 et illustrées sur la figure 15.

Tableau 14: Rs disponibles à l'heure actuelle dans la littérature et conditions expérimentales utilisées pour les obtenir, pour les cinq herbicides polaires figurant sur l'annexe X de la DCE.

	Source des données					
	LPTC	N.Mazzella (2007)	D.Alvarez (2004)	Hernando (2007)	Munaron (à paraître)	
Agitation	Avec agitation	Avec agitation	Avec agitation	Avec agitation	Avec agitation	Stagnant
Température	~20°C				20-23°C	20-23°C
Salinité	0	0	0		37	37
Rs Simazine (ml.d ⁻¹)	313	210	220	239	275	64
Rs Atrazine (ml.d ⁻¹)	333	239	240	256	279	70
Rs Alachlore (ml.d ⁻¹)	470	-	-	247	564	112
Rs Diuron (ml.d ⁻¹)	310	247	-	256	114	15
Rs Isoproturon (ml.d ⁻¹)	-	218	-	-	135	24

Tableau 15 : Durées d'exposition des POCIS et concentrations moyennes des masses d'eau échantillonnées dans le cadre du PEPS (en ng/l), pour les cinq herbicides de la DCE. (TWA = time weighted average concentrations).

Masse d'eau	Code Station	Durée d'exposition des POCIS (jours)	DIURON TWA en ng/l	ISOPROTURON TWA en ng/l	SIMAZINE TWA en ng/l	ATRAZINE TWA en ng/l	ALACHLOR TWA en ng/l
Baie Banyuls - Station Sola	Sol	21,77	0,5	0,1	0,1	0,4	0,0
Port Leucate	Leu	19,99	0,6	0,1	0,3	0,4	0,0
Cap d'Agde	Agd	16,99	0,5	0,1	0,5	1,3	0,0
Etang de Thau	Tha	14,27	25,0	0,1	0,8	0,4	0,0
Baie Aigue-Mortes	Emo	28,02	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0
Etang de Berre	Ber	20,06	19,4	0,5	0,4	0,6	0,0
Golfe de Fos	Fos	20,69	1,7	0,1	0,5	0,8	0,0
Le Rouet - Cote Bleue	Rou	21,19	2,1	0,0	0,6	0,8	0,0
Plane Jarre - Marseille	Pla	27,90	0,5	0,0	0,2	0,6	0,0
Saint Mandrier - Lazaret	Laz	27,98	8,6	0,0	0,2	0,5	0,0
Port-Cros - iles du Soleil	Por	20,01	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0
St Tropez - La Moutte	Tro	17,98	0,5	0,0	0,0	0,3	0,0
Antibes	Ant	14,99	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0
Etang de Diane	Dia	20,94	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1

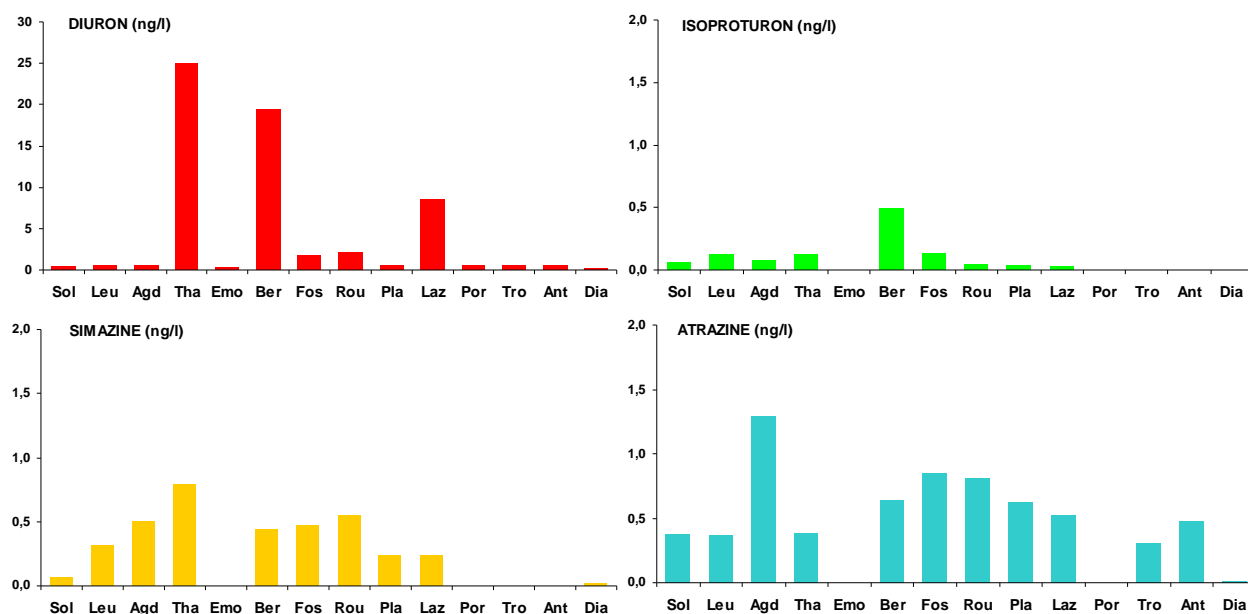


Figure 15: Concentrations moyennes en pesticides des différentes masses d'eau au cours de la période d'exposition des POCIS (en ng/l).

9.4.3.2. Discussion

Ces résultats sont parmi les premiers disponibles en milieu marin côtier et qui plus est en milieu marin côtier méditerranéen. Ils indiquent une présence généralisée sur la plupart des sites littoraux de traces de pesticides jusque dans le champ moyen. Ces traces seraient passées pour la plupart inaperçues si des techniques "classiques" avaient été employées.

Les sites les plus "confinés" comme les étangs de Thau, de Berre ou la baie du Lazaret présentent les plus fortes teneurs en herbicides dans l'eau, notamment pour le diuron. Il s'agit de concentrations moyennes sur une période de l'ordre d'une vingtaine de jours, c'est donc une information nouvelle, intéressante pour préciser de futures études écotoxicologiques sur le milieu marin. La présence marquée de diuron n'est pas étonnante, car c'est un herbicide multi-usages, à la fois utilisé en milieu agricole, sur vigne notamment, mais aussi en milieu urbain pour le désherbage des voiries, par les particuliers, et comme biocide sur certaines peintures antifouling des bateaux. C'est d'ailleurs l'une des molécules les plus retrouvées (entre 20 et 60% de fréquence de détection) en aval des grands cours d'eau Languedociens (Vidourle, Vistre, Lez, Hérault, Orb, Aude, Têt...) dans le cadre de la surveillance réalisée par la DIREN en 2002-2003 (Ifremer, 2004).

A l'exception de l'irgarol, toutes les molécules retrouvées dans les POCIS sont à usage agricole. L'irgarol quant à lui est un biocide utilisé dans les peintures antifouling. Il est détecté à l'état de traces dans plusieurs masses d'eau côtières, mais

surtout en baie du Lazaret, dans les étangs de Thau et de Berre, sites à la fois assez confinés et étant le siège d'activités nautiques importantes.

Les concentrations obtenues pour les cinq molécules DCE pour lesquelles une TWA (time weighted average concentration) a pu être évaluée grâce à l'utilisation de Rs appropriés, peuvent donc faire l'objet d'une comparaison avec les NQE (Normes de Qualité Environnementales) définies par la DCE pour les eaux de transition et les eaux marines (Tableau 16).

Les teneurs observées dans le milieu marin doivent donc être réglementairement inférieures aux NQE afin de préserver le milieu naturel et l'ensemble de ses écosystèmes. C'est le cas des cinq molécules recherchées, qui sont retrouvées à des niveaux bien inférieurs aux NQE sur l'ensemble des masses d'eau suivies dans cette étude. Seule une molécule se rapproche des NQE, il s'agit du diuron avec une TWA de l'ordre du dixième de la NQE sur les étangs de Thau, de Berre et dans une moindre mesure en Baie du Lazaret. Les TWA étant des concentrations moyennes pendant une période d'exposition donnée, elles lissent la contamination qui est de plus minimisée par l'emploi de Rs "marins agités". Pour ces deux raisons, il est donc probable que les teneurs réelles aient pu être ponctuellement plus élevées lors de pics de contamination, non détectés par les POCIS. Pour information, l'emploi de Rs "marins stagnants" (qui à l'inverse augmenterait les concentrations), aurait entraîné des valeurs de TWA toutes inférieures aux NQE pour les cinq herbicides, à l'exception du diuron pour les trois mêmes masses d'eau qui auraient ainsi des TWA de l'ordre de la NQE sur les étangs de Thau et de Berre et du tiers de la NQE en baie du Lazaret. Ces herbicides ne présentent donc "individuellement" et sur la période d'étude, aucun risque pour le milieu marin. D'autres périodes peuvent en effet être plus impactées, en fonction notamment de la saisonnalité des usages sur les bassins versants et des conditions météorologiques. Par ailleurs, la question complexe des effets potentiellement synergiques de mélanges de traces de contaminants n'est à l'heure actuelle pas prise en compte par la DCE.

Tableau 16 : Normes de Qualité Environnementales (NQE) définies par la Directive Cadre sur l'Eau pour les eaux côtières de transition et les eaux marines.

	DIURON	ISOPROTURON	SIMAZINE	ATRAZINE	ALACHLOR
NQE Eaux de transition/Eaux marines (en ng/l)	200	300	1000	600	300

L'utilisation des POCIS, qui montre ici toute sa pertinence, doit cependant encore être améliorée et peut à l'heure actuelle susciter quelques remarques : l'obtention d'écart types relativement importants sur les différents réplicats de POCIS

pourrait être améliorée grâce à une harmonisation des pratiques en matière d'échantillonnage passif, qui est à l'heure actuelle en cours de réalisation entre différents organismes de recherche (universités, Cemagref, Ifremer, BRGM). Des méthodes d'extraction différentes ont par exemple été utilisées sur les POCIS traités par les deux laboratoires (Ifremer et LPTC) dans le cadre de cette étude. Ces méthodes donnent des résultats proches, qui pourront néanmoins être améliorés grâce notamment à l'expérience acquise dans le cadre de cette étude. Expérience en matière de conservation des échantillonneurs (perte de phase adsorbante de certains POCIS lors du transport), de pré-traitement au laboratoire (ajustement du poids de phase adsorbante non réalisé par Ifremer), et d'utilisation de Rs adaptés au milieu marin, lorsqu'ils existent (en effet d'importants écarts peuvent être observés en fonction du type de Rs utilisé pour l'obtention de TWA, les conditions de calcul des Rs devant se rapprocher le plus possible des conditions d'exposition de terrain, en matière de température, de salinité, de fouling et d'agitation du milieu).

10. Conclusions et recommandations

Ce projet a permis de tester les possibilités d'utilisation d'échantillonneurs passifs à "grande échelle" (20 masses d'eau côtières et de transition réparties sur l'ensemble de la façade Méditerranéenne française). La facilité de mise en œuvre et l'opérationnalité de ces systèmes ont été démontrées. Ces techniques ont pu être transférées aux acteurs en charge de la surveillance de l'état de la contamination chimique des eaux. Le transfert (après 1 journée de formation et la réalisation d'un "Guide de terrain") a porté sur la mise en place, la récupération et le conditionnement des échantillonneurs avant envoi aux laboratoires (chargés du traitement avant analyse). Le "Guide de terrain" réalisé pourra être adapté à d'autres situations.

Il est à souligner l'obtention rapide des résultats (environ 4 mois entre la pose des échantillonneurs et l'obtention des résultats).

Les données obtenues ont contribué à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants chimiques (composés organiques hydrophiles et métaux): mise en évidence de la présence, ou l'absence, de certains contaminants émergents sur lesquels il n'y avait encore aucune information.

Les concentrations mesurées permettent de définir les niveaux moyens d'exposition pour l'ensemble des contaminants suivis, notamment ceux à suivre dans le cadre de la DCE, mais également pour des contaminants émergents.

Les nombreuses mesures DGT réalisées dans le cadre de différents projets permettent de comparer les données obtenues par rapport à des environnements plus ou moins soumis à des contaminations d'origine naturelle ou anthropique. Ces comparaisons montrent que dans l'ensemble, les concentrations en métaux des différentes masses d'eau ne présentent pas "d'anomalies" particulières.

Cependant, quelques stations s'individualisent par des C_{DGT} relativement élevées pour certains éléments: St Tropez pour Ag, la crique de l'Angle pour Co. Trois stations (Port-Cros, St Tropez, Agay) sont marquées par des teneurs en Pb très largement supérieures à celles qui ont été mesurées dans des sites impactés par les activités minières et caractérisés par des C_{DGT} en Pb élevées par rapport aux autres masses d'eau méditerranéennes. Il est aussi à noter les concentrations en Cu de l'ensemble des stations sont relativement élevées par rapport à celles qui ont été déterminées dans différentes eaux méditerranéennes.

Ces tendances, issues de mesures ponctuelles, réalisées lors d'une seule campagne, restent à confirmer.

En ce qui concerne le mercure, qui fait partie avec Cd, Ni et Pb des métaux classés parmi les substances prioritaires de la DCE, les résultats ne sont pas présentés. Pour cet élément, les mesures avec des DGT sont limitées par les faibles concentrations de Hg "dissous" que l'on rencontre habituellement dans le milieu, lesquelles nécessitent d'avoir des temps d'exposition plus importants. De plus, le

gel de diffusion utilisé dans les DGT "classiques" pourrait fixer une partie du mercure sous forme Hg II (Bicak and Sherrington, 1995; Docekalova and Divis, 2005). Une étude réalisée par Divis et al (2005) montre que le remplacement du gel classique (polyacrylamide) par un gel agarose permet d'utiliser la technique DGT pour Hg. Ces travaux indiquent aussi qu'une évaluation de la spéciation de Hg peut aussi être envisagée en utilisant des DGT constitués d'une résine "Spheron-thiol" (capable de "fixer" même le Hg associé à des complexants organiques forts). L'utilisation de cette approche implique de faire des tests de validation.

Le coût de la partie "consommable" de la technique DGT permet de faire des mesures en répliquat, ce qui est un avantage notable par rapport aux techniques "classiques". Ainsi, il est possible d'évaluer un écart-type sur la concentration DGT et la répétabilité de la méthode. De plus, dans les cas où le budget est limité pour la partie analytique, les répliquats des éluats peuvent être conservés pour réaliser des analyses ultérieures, notamment pour vérifier des résultats pouvant sembler anormaux.

A chaque nouveau lot de DGT utilisé, il est indispensable de faire des mesures des différents métaux dans les résines propres ("blancs résine"), car pour certains éléments les mesures systématiques indiquent que les valeurs des "blancs" peuvent être élevées (notamment pour des éléments comme Zn et Pb). Un moyen de limiter l'effet de la contamination éventuelle des résines, et de gagner en sensibilité, est d'augmenter le temps d'immersion des DGT, mais l'un des problèmes potentiels est lié aux "biosalissures".

Dans cette étude, après un temps d'immersion relativement faible (de l'ordre de 48h), l'observation de la surface des DGT (après récupération) a montré que ce processus était très limité. Pour l'ensemble des sites aucune trace importante de fouling n'est visible à la surface des échantillonneurs. L'expérience menée dans un parc à moules de la baie du Lazaret montre que le fouling des DGT peut devenir important après une immersion de l'ordre de 6 jours. Il semble donc possible, dans les différents sites étudiés, de doubler le temps d'immersion des DGT sans que l'importance du fouling de surface modifie de façon notable les résultats.

L'utilisation de répliquats sur des durées différentes de déploiement permet d'évaluer un écart-type sur les concentrations qui prennent en compte la contamination potentielle des blancs (valeur à $t=0$), la répétabilité des DGT, et l'éventuelle variation de la contamination dans le milieu échantillonné (Gourlay et Gonzalez, à paraître). Mais cette opération est beaucoup plus lourde au point de vue logistique et au point de vue du budget nécessaire, elle n'est donc pas à recommander de façon systématique dans ce type de projet, mais ponctuellement, sur certains sites, cette approche pourrait être réalisée.

Il conviendrait aussi, afin de valider les conditions de mise en place et de récupération des échantillonneurs, de réaliser des "blancs terrain" lors de chaque opération. Un ou plusieurs DGT sont préparés comme ceux qui vont être immergés, exposés à l'air comme pour une mise à l'eau, puis traités et conditionnés comme s'ils avaient été immergés. Ces "blancs terrain" permettraient de contrôler les possibles contaminations lors de la préparation, du transport et du déploiement des DGT.

Une étude a montré (Warnken et al, 2006) que l'utilisation des DGT en milieu peu agité pouvait conduire à la formation d'une couche limite de diffusion à l'interface du filtre de protection entraînant une incertitude qui peut être de l'ordre de 20% sur l'évaluation de la concentration en métal. Il est donc préférable de déployer les DGT dans des milieux bien agités, ce qui est le cas des sites dans lesquels cette étude a été réalisée.

La pertinence et le caractère opérationnel de l'utilisation des POCIS en milieu marin et de transition pour mettre en évidence des traces de produits pharmaceutiques et de pesticides est donc confirmée par ces résultats. Cette technique apporte une information complémentaire (la concentration moyenne sur une période de temps donnée) par rapport à des techniques de prélèvement classiques qui donnent une information ponctuelle. Elles permettent également d'améliorer les limites de détection par rapport aux méthodes classiques et permettent de détecter des contaminants présents à l'état de trace, préalablement indétectables par les méthodes classiques. L'échantillonnage passif demande toutefois encore à être amélioré en matière d'harmonisation des pratiques et de mise à disposition des données de calibration (Rs). L'un des axes les plus importants de recherche à l'avenir est donc la calibration des Rs pour une gamme plus large de contaminants, et pour des conditions d'exposition les plus proches possibles de celles rencontrées en milieu marin. En effet, la plupart des Rs disponibles à l'heure actuelle dans la littérature sont des Rs calculés en milieu doux, et pour des écoulements de type cours d'eau, bien différents de l'exposition en milieu littoral.

Comme pour les DGT, des mesures ponctuelles pourraient être réalisées en triplicat et des "blancs terrain" permettraient de valider les conditions de mise en place, de récupération et de transport, la principale contrainte étant l'augmentation des coûts liée à ces opérations supplémentaires.

Les résultats obtenus ont aussi permis de préciser les limites d'utilisation de ce type d'outil et la représentativité des données (limites d'utilisation pour certains éléments et/ou dans certaines conditions).

Cette étude pourra être prolongée et renforcée, par les expérimentations qui semblent nécessaires pour parfaire le caractère opérationnel de ces outils.

En ce qui concerne les opérations de terrain, il apparaît que le type de mouillage doit être adapté par chaque "équipe terrain" en fonction de leurs connaissances des conditions et contraintes locales.

Le taux de récupération des POCIS peut être amélioré. Différentes solutions peuvent être mises en place en fonction des sites et des possibilités logistiques (possibilité d'intervention de plongeurs par exemple): utilisation d'un corps mort pérenne; mise en place d'une bouée immergée en subsurface (visible depuis le bateau) localisée précisément au GPS (récupération à la gaffe) dans les sites "calmes" peu profonds et peu turbides; ou mouillage à proximité de balises existantes...

Dans le cas des POCIS qui nécessitent des temps d'exposition relativement longs, le taux d'échantillonnage (R_s), nécessaire pour calculer les concentrations des composés dans l'eau, peut varier de façon plus ou moins importante (en fonction du milieu) au cours du temps à cause des biosalissures.

L'importance de ce processus a été évaluée en prenant des photos de la surface des échantillonneurs après récupération. Pour les POCIS, les effets d'une immersion de l'ordre d'une vingtaine de jours sont parfaitement visibles, aussi bien au niveau des cages que des capteurs eux-mêmes. L'importance de ce processus sur les variations du taux d'échantillonnage doit être évaluée, notamment dans le cas du milieu marin.

11. Références

- Alvarez D.A., Huckins J.N., Petty J.D., Jones Lepp Tammy, Stuer Lauridsen F. Getting T. Goddard J.P., Gravell A. (2007) *Comprehensive Analytical Chemistry* 48. Editor : Greenwood R., Mills G., Vrana B. Passive sampling in environmental monitoring. Chapt 8.
- Arditsoglou A., Voutsas D. *Environmental Pollution*, 156, (2008), 316-324. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers
- Bicak N. and Sherrington D.C. (1995) Mercury sorption by "non-functional" crosslinked polyacrylamides. *Reactive and Functional Polymers*, Vol 27, Issue 3, 155-161
- Danielsson L.G., Magnusson B., Westerlund S., Zhong K., 1982, Trace metals determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Analytica. Chim. Acta.* 144, 183-188.
- Davison, W. and Zhang, H. (1994). In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-548.
- Davison, W, Zhang, H, (2001). In situ speciation measurements using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure and Applied Chemistry*, 73, 9-15.
- Divis P., Leermakers M., Dočekalová H. and Gao Y. (2005) Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol 382, 7,1715-1719.
- Dočekalová H. and Divis P. (2005) Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta*, Vol. 65, Issue 5, 1174-1178
- Gonzalez J.L., Boutier B. and Griscom S. (2005a) Evaluation of the role of natural organic matter (NOM) on the speciation of metal contaminants: use of passive samplers (DGT). 1st International Workshop on Organic Matter Modeling, WOMM05, Toulon, 16-18 Novembre 2005.
- Gonzalez J.L. Kantin R., Casas S., Boutier B. et C. Podeur (2005b) Contaminants métalliques en Méditerranée : mesures à l'aide de capteurs passifs (DGT). Séminaire du programme "MEDICIS", Projet intégré sur la contamination du milieu marin en Méditerranée occidentale, Toulon, 12-13 Octobre 2005.
- Gonzalez J.L (2006a). Evaluation de la contamination chimique des eaux marines: utilisation d'échantillonneurs passifs. Séminaire SWIFT "Méthodes alternatives de mesures de la qualité chimique de l'eau". 22 novembre 2006, Paris.

- Gonzalez J.L., Boutier B. et Auger D. (2006b). Exemple d'utilisation d'échantillonneurs passifs (DGT) pour l'évaluation de la spéciation des contaminants: Etang de Thau. Séminaire SWIFT "Méthodes alternatives de mesures de la qualité chimique de l'eau". 22 novembre 2006, Paris.
- Gonzalez J.L., Boutier B. et Auger D. (2006c). Evaluation de la spéciation des contaminants métalliques dans l'étang de Thau. Colloque du PNEC "Développements récents de la recherche en environnement côtier", 26-28 juin 2006, Nantes
- Gonzalez (2007) in Sauzade D. Andral B., Gonzalez J-L., Galgani F., Grenz C., Budzinski H., Togola A. et Lardy S., 2007. Synthèse de l'état de la contamination du golfe de Marseille. Rapport de synthèse. Programme MEDICIS/METROC, 99 p.
- Gonzalez J-L. (à paraître) Evaluation des concentrations en métaux traces dans l'eau par la technique des échantillonneurs passifs (DGT). Chapt. 4 In Etude de la contamination par les éléments-traces en Méditerranée à l'aide d'organismes biointégrateurs. Kantin et al., Oceanis.
- Gourlay-Francé C. et Gonzalez J-L. (à paraître). Utilisation des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. "Techniques Sciences et Méthodes".
- Ifremer, 2004. Réseau de Suivi Lagunaire du Languedoc-Roussillon : Bilan des résultats 2003. Rapport RSL-04/2004, 424p. Chapitre 15 : Etat de la contamination des milieux aquatiques par les pesticides en languedoc-Roussillon.
- Mazzella N., Dubernet J-F. and Delmas F. (2007) Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments, *Journal of Chromatography A*, 1154, 42–51.
- Munaron D. (à paraître). Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour le suivi des herbicides polaires de la DCE en milieu marin. Rapport interne. Convention Ifremer/Agence de l'Eau RM&C 2007-2008.
- Munksgaard N. C. and D.L. Parry (2003) Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 145-149.
- Nakhlé K. (2003) Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises : apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (éponges, bivalves et gastéropodes). Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 7, 246 p.
- Odzak N., Kistler D., Xue H. B., Sigg L., 2002, In situ trace metal speciation in a eutrophic lake using the technique of diffusive gradients in thin films (DGT). *Aquatic. Sci.* 64, 292-299.
- Schintu M., Durante L., Maccioni A., Meloni P. Degetto S. and Contu A. (2008) Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 57, 832-837.

- Ternes TA. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Wat Res* 32, 3245-3260.
- Togola A., Budzinski H. (2007) Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry*, 79, 6734-6741.
- Twiss M.R. and J.W. Moffet (2002). Comparison of copper speciation in coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient thin film techniques. *Environ. Sci. Technol*, 36, 1061-1068.
- Warnken, K. W., Zhang, H., Davison, W. (2006) Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations. *Analytical Chemistry*, 78, (11), 3780-3787.
- Weigel, S. (2003). Occurrence, distribution and fate of pharmaceuticals and further polar contaminants in the marine environment. PhD Thesis. University of Hamburg. 136 p.
- Zhang H. and Davison W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 19, 3391-3400.
- Zhang H., Davison W., 2000, Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using DGT. *Anal. Chem.* 72, 4447-4457.
- Zhang H., Davison W., 2001, In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure Appl. Chem.* 73, 9-15.