

Fiche documentaire

Numéro d'identification du rapport : RST/DOP/ DOP-LER-PAC/09-11		date de publication : Nov. 2009
Diffusion : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/>		nombre de pages : 89
Validé par : Bruno Andral		bibliographie : Oui
		illustration(s) : Oui
		langue du rapport : FR
Titre de l'article : PROJET PEPS <i>La Réunion</i> (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique)		
Contrat n° 2007/1216859/TF 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 Z.P. de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer cedex	
J. Turquet, H. Cambert	ARVAM C/o CYROI 2, Rue Maxime Rivière, 97491 Sainte Clotilde CEDEX, La Réunion	
H. Budzinski, N. Tapie	LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxico-Chimie de l'Environnement", Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence	
J. Guyomarch	CEDRE 715 rue Alain Colas / CS 41836 29218 BREST Cedex 2	
B. Andral	Ifremer Laboratoire "Environnement et Ressources Provence Azur Corse" (LER/PAC) B.P.330 Z.P. de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer cedex	
Cadre de la recherche : Convention IFREMER / DIREN n°Contrat: 2007/1216859/TF		
Objet de la convention : "CARACTERISATION DES MASSES D'EAU COTIERES A L' AIDE DE CAPTEURS PASSIFS AU REGARD DES "SUBSTANCES" RELEVANT DE LA DIRECTIVE CADRE SUR L'EAU"		
Destinataire : DIREN La Réunion		
<p>Résumé Ce projet a permis de mettre en évidence le potentiel des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) à "grande échelle" (18 masses d'eau côtières: 6 récifales, 10 "mer ouverte" et 2 portuaires) au cours de 2 campagnes réalisées en période sèche et humide (post cyclonique).</p> <p>L'étude montre 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 préalablement formé). Ces techniques ont pu être transférées aux acteurs locaux en charge de la surveillance de l'état de la contamination chimique des eaux.</p> <p>Les résultats ont contribué à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants chimiques (métaux, composés organiques hydrophiles et hydrophobes) et mis en évidence de la présence, ou l'absence, de certains composés émergents sur lesquels il n'y avait encore aucune donnée.</p> <p>Les concentrations DGT mesurées indiquent que dans l'ensemble, les concentrations en métaux des différentes masses d'eau ne présentent pas d'anomalies particulières par rapport à des environnements où la contamination est avérée.</p> <p>Les résultats obtenus par la technique POCIS sont parmi les premiers disponibles en milieu marin côtier. Ils indiquent la présence à de faibles niveaux de concentrations, de substances comme les pesticides (irgarol, diuron, atrazine et terbuthylazine), de substances pharmaceutiques (caféine, théophylline, carbamazépine, terbutaline et paracétamol) et d'alkylphénols.</p> <p>La technique SBSE a permis de mettre en évidence que les concentrations de certains HAP et pesticides (endosulfan, endrine, lindane) dépassent les NQE-MA à certaines stations. Les concentrations en naphthalène mesurées dans toutes les masses d'eau sont très importantes. Le volcanisme pourrait être une des causes naturelles de ces très fortes valeurs.</p> <p>L'utilisation d'échantillonneurs passifs, notamment pour les composés organiques, permet d'atteindre les limites de détection requises par la DCE et de mesurer des contaminants présents à l'état de trace, qui n'auraient pas pu être détectés par les méthodes classiques.</p>		
Mots-clés		
La Réunion, DCE, Contaminants chimiques (métaux et organiques), échantillonneurs passifs, DGT, POCIS, SBSE		

sommaire

1. INTRODUCTION	7
2. EQUIPES INTERVENANT DANS LE PROJET	9
3. REPARTITION DES TACHES	11
4. DEROULEMENT DU PROJET	13
5. INTERET DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF	15
6. TECHNIQUES UTILISEES ET CONTAMINANTS CHIMIQUES MESURES	17
6.1. LES METAUX – DGT (DIFFUSIVE GRADIENT IN THIN FILM)	17
6.2. LES CONTAMINANTS HYDROPHILES – POCIS (POLAR ORGANIC CHEMICAL INTEGRATIVE SAMPLER)	18
6.3. LES CONTAMINANTS HYDROPHOBES – SBSE (STIR BAR SORPTIVE EXTRACTION)	20
7. MATERIEL ET METHODES	21
7.1. SITES D'ETUDE	21
7.2. CAMPAGNE PERIODE SECHE (OCTOBRE 2008).....	21
7.3. CAMPAGNES PERIODE HUMIDE (FEVRIER ET MARS 2009).....	21
7.4. MISE EN PLACE DES DGT ET DES POCIS, RECUPERATION ET CONDITIONNEMENT.....	25
7.5. TRAITEMENT ET ANALYSE DES DGT ET DES POCIS	26
7.5.1. DGT.....	26
7.5.2. POCIS.....	27
7.6. PRELEVEMENTS SBSE, CONDITIONNEMENT ET ANALYSE	29
8. RESULTATS ET DISCUSSION	31
8.1. PRINCIPAUX PROBLEMES RENCONTRES LORS DES OPERATIONS DE MISE EN PLACE ET RECUPERATION DES ECHANTILLONNEURS.....	31
8.2. EVALUATION DE LA BIOSALISSURE DES ECHANTILLONNEURS	32
8.3. TAUX DE RECUPERATION DES ECHANTILLONNEURS.....	34
8.4. RESULTATS DGT.....	34
8.4.1. Conditions d'immersion.....	34
8.4.2. Validation des mesures.....	35
8.4.2. Concentrations DGT (tous les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras).....	37
8.5. DISCUSSION SUR LES RESULTATS DGT	41
8.6. RESULTATS POCIS.....	46
8.6.1. Conditions d'immersion.....	46
8.6.2. Pesticides (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras).47	
8.6.3. Alkylphénols (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras)	49
8.6.4. Substances Pharmaceutiques.....	53
8.7. DISCUSSION SUR LES RESULTATS POCIS	56
8.8. RESULTATS SBSE	57
8.8.1. Teneurs en HAP (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras).....	57
8.8.2. Teneurs en PCB.....	61
8.8.3. Teneurs en pesticides (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras).....	65
8.9. DISCUSSION SUR LES RESULTATS SBSE.....	69
9. CONCLUSIONS	78
10. RECOMMANDATIONS	81
11. REFERENCES	83

1. Introduction

Dans le contexte de la mise en œuvre de la DCE à la Réunion, il est encore difficile de hiérarchiser l'impact des différentes pressions potentiellement responsables de la "contamination" des écosystèmes littoraux, qu'elles soient d'origine anthropique et/ou "naturelle". Cette caractérisation doit être réalisée afin de pouvoir mener les actions requises pour assurer, conformément aux exigences de la DCE, le bon état des masses d'eau à l'horizon 2015.

La particularité du contexte réunionnais, et les cadrages nationaux de la DCE qui n'intègrent pas toujours les spécificités des écosystèmes tropicaux, font que les données disponibles actuellement sur l'île ne permettent pas de caractériser l'état de référence en ce qui concerne le volet chimie et donc le "bon état" des masses d'eau côtières afin de mettre en œuvre les suivis pertinents et pérennes dans le cadre du contrôle de surveillance et du contrôle opérationnel.

Il convient également de prendre en compte que les apports en contaminants chimiques liés aux événements exceptionnels et paroxysmiques comme les cyclones, les crues ou encore les fortes houles sont mal connus. Ces événements de courte durée, difficilement prévisibles, mais très intenses peuvent engendrer le remaniement des sédiments marins, une dessalure des eaux et des transferts importants de matériaux et contaminants associés entre les bassins versants et la zone côtière. Ces processus et transferts associés à des apports terrigènes divers (particules, matières organiques, pesticides, HAP, métaux,...) peuvent s'avérer préjudiciables pour la survie de certaines biocénoses marines et des coraux en particulier.

Cette étude a été réalisée dans le cadre de la convention Ifremer / DIREN "Caractérisation des masses d'eau côtières à l'aide de capteurs passifs au regard des "substances" relevant de la directive cadre sur l'eau".

Le principal objectif de cette étude est de tester, pour les contaminants des annexes 9 et 10 de la DCE et de certaines substances pertinentes de la Directive 76/464 les capacités opérationnelles des techniques d'échantillonnage passif dans le cadre de la mise en place de la DCE en soutien aux programmes de surveillance, aux études d'impact et à l'évaluation des risques. L'évaluation a été réalisée en période sèche et en période cyclonique.

Trois types d'échantillonneurs passifs ont été utilisés : DGT pour les métaux traces ; POCIS pour les composés organiques hydrophiles ; SBSE pour les composés organiques hydrophobes.

Plus spécifiquement, les objectifs sont :

- de caractériser des masses d'eau (côtières et récifales) grâce à une première évaluation des niveaux de concentration, en prenant en compte les spécificités de la période sèche et la période cyclonique,
- de réaliser une première évaluation de la qualité des eaux en regard des Normes de Qualité Environnementales provisoires disponibles pour les contaminants des annexes 9 et 10 de la DCE,
- de mettre en évidence la présence de certains composés chimiques sur lesquels il n'y a encore aucune information,
- d'évaluer à "grande échelle" l'opérationnalité des techniques d'échantillonnage passif 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 (mais préalablement formé).

Suite à la réunion (ARVAM, DIREN, IFREMER) de mise en place et de définition du projet (juin 2008), il a été décidé d'évaluer la contamination chimique de 15 masses d'eau (4 récifales, 2 portuaires et 9 "mer ouverte") représentatives des différents milieux et pressions

anthropiques de l'île (figure 1). Dans le cadre du projet, 2 campagnes ont été réalisées, la première, en octobre 2008, représentative de la saison sèche et en février-mars 2009, dans des conditions plus caractéristiques d'une période "post-cyclonique".

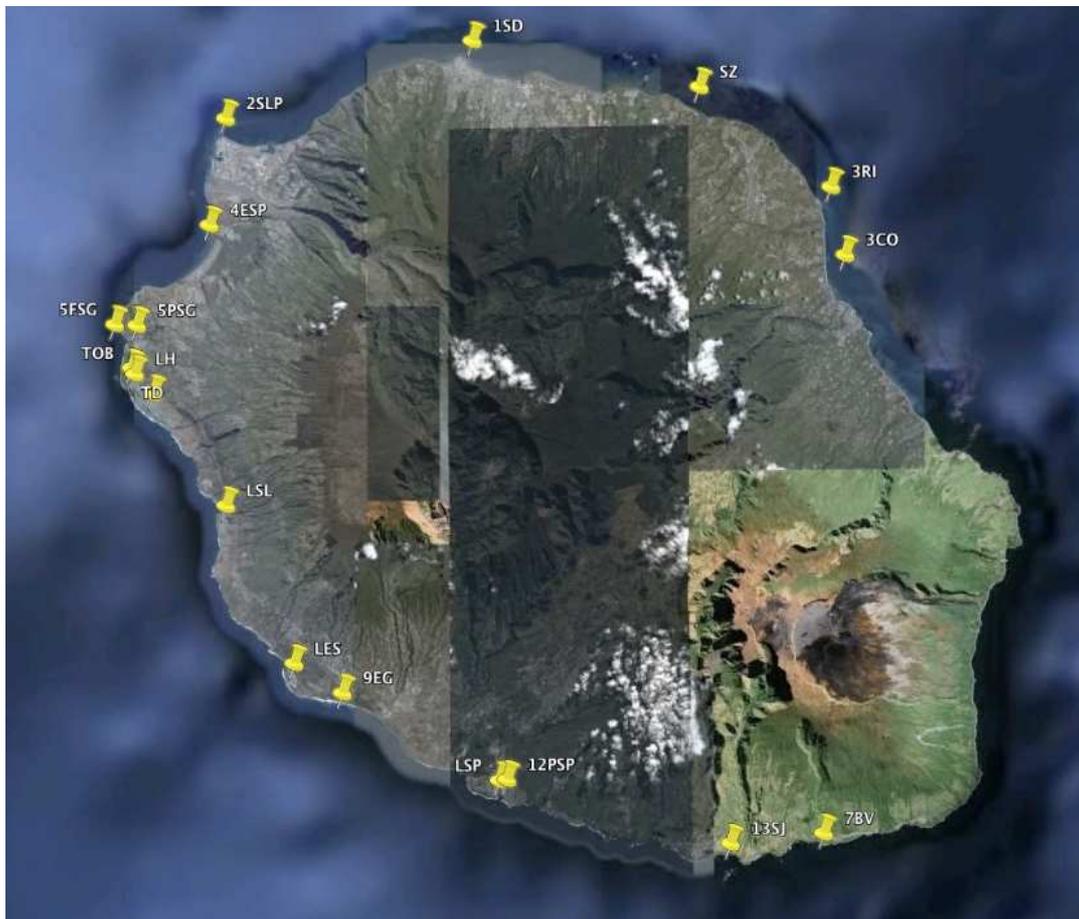


Figure 1 : Localisation des stations

Cette étude doit permettre une première identification de la nature des apports en contaminants chimiques dans le milieu littoral réunionnais en période d'étiage et en période humide. Elle permettra de réaliser une estimation de la qualification des masses d'eau au regard des NQE provisoires dans la mesure où les concentrations dans l'eau seront disponibles. Elle contribuera également au choix des méthodes "alternatives" et complémentaires utilisables dans le cadre de la DCE, par rapport au suivi des contaminants dans l'eau, le biote et les sédiments.

Les résultats devraient aussi préciser les limites d'utilisation des techniques d'échantillonnage passif et la représentativité des données (limites d'utilisation pour certains éléments et/ou dans certaines conditions).

2. 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.

B. ANDRAL – Laboratoire "Environnement et Ressources Provence Azur Corse" Email: bandral@ifremer.fr

Collaborations

ARVAM "Agence pour la Recherche et la Valorisation Marines" C/o CYROI, 2, rue Maxime Rivière 97490 Sainte Clotilde, La Réunion

J. TURQUET Email: jean.turquet@arvam.com

H. CAMBERT Email: harold.cambert@arvam.com

CEDRE Service Recherche & Développement, 715 rue Alain Colas / CS 41836 29218 BREST Cedex 2

J. GUYOMARCH Email: Julien.Guyomarch@cedre.fr

LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxico-Chimie de l'Environnement", Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence

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

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

3. Répartition des tâches

	IFREMER	ARVAM	LPTC	CEDRE
Mise en œuvre opérationnelle, coordination des campagnes et logistique	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		
Participation campagnes	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>		<input checked="" type="checkbox"/>
Conditionnement échantillons, transfert		<input checked="" type="checkbox"/>		
DGT conditionnement, analyses	<input checked="" type="checkbox"/>			
POCIS conditionnement, analyses			<input checked="" type="checkbox"/>	
SBSE conditionnement, analyses				<input checked="" type="checkbox"/>
Synthèse résultats, rapport final	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

4. Déroulement du projet

	Prévisions	Bilan
2008 : Trimestre 1	Réunion DIREN, ARVAM, IFREMER: choix des masses d'eau et des composés à rechercher	Réunion à St Denis en juin 2008
Trimestre 2	Mise en place du programme et préparation du matériel	Préparation logistique, matériel et échantillonneurs: ARVAM, IFREMER, LPTC, CEDRE
Trimestre 3	Test "grande échelle" en période sèche	Octobre 2008: 15 masses d'eau - 6 Lagons et Ports: Mise en place échantillonneurs et prélèvements SBSE le 13 octobre – Récupération DGT le 15 octobre. - 9 masses d'eau "océan": Mise en place échantillonneurs et prélèvements SBSE entre le 14 et le 15 octobre. Taux de récupération: DGT 93 % (1 perdu station épuration du Port); POCIS: 53% (100% lagons et ports, 2/9 en mer)
Trimestre 4	Analyses (DGT, SBSE, POCIS) Préparation logistique et du matériel de la 2 ^{ème} campagne	
2009 : Trimestre 1	Test "grande échelle" en période "cyclonique"	Campagnes réalisées après le passage de "Gael" et après des épisodes de très fortes pluies. 18 stations (15 masses d'eau + 3 pour l'état de référence (2 sites "lagon" et 1 côtier). - Mi-février: lagons et ports (8 stations) Taux de récupération: DGT et POCIS: 87% (7/8). - début mars: Océan (10 stations) Taux de récupération: DGT et POCIS: 100%
Trimestre 2	Analyses (DGT, SBSE, POCIS)	
Trimestre 3	Fin de l'acquisition des données	
Trimestre 4	Interprétation et synthèse	
2010 : Trimestre 1	Réunion de restitution	

5. 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'analyses complexes (figure 2). 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). 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 du temps de séjour des échantillonneurs.

Par rapport aux techniques "classiques" (figure 2), 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 physique limitée, possible par du personnel formé pour ces opérations, et la suppression des besoins en sources d'énergie extérieure (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration...), en font des techniques d'échantillonnage "tout terrain". Il faut aussi noter l'intérêt environnemental de ces techniques qui permettent de réduire de façon importante (voire d'éliminer) les volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes classiques.

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).

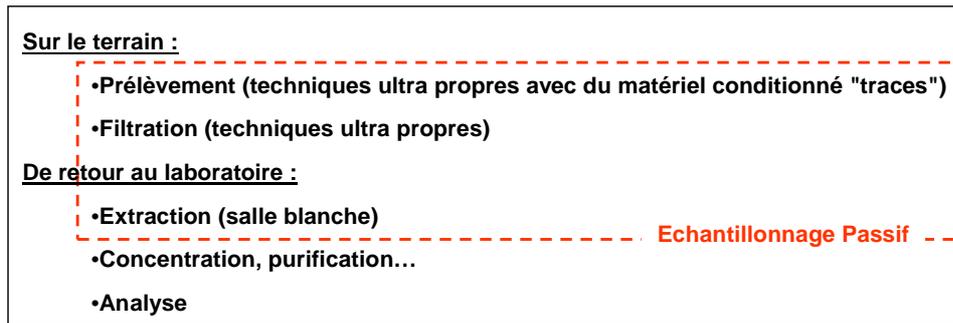


Figure 2 : Etapes nécessaires pour réaliser l'analyse les contaminants métalliques et organiques sous forme "dissoute" dans la masse d'eau : comparaison des techniques classiques" et de l'échantillonnage passif (ces étapes sont réalisées *in situ*).

6. Techniques utilisées et contaminants chimiques mesurés

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

6.1. Les métaux – DGT (Diffusive Gradient in Thin film)

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 (Davison and Zhang, 1994; Zhang and Davison, 1995) en collaboration avec l'Agence de l'Environnement du Royaume Uni. Leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation (ISO 17 025) par le service des accréditations du Royaume Uni (UKAS).

Les DGT sont des dispositifs simples à mettre en œuvre. Ils 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. 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).

Ces dispositifs peuvent permettre une mesure des espèces métalliques dissoutes les plus "labiles" pour les organismes avec des temps de réponse, en fonction de la concentration dans le milieu, qui peuvent être très courts (quelques heures). Dans cette étude, les DGT ont été immergés dans la masse d'eau pendant une période comprise entre 2 et 9 jours (en fonction des sites et des contraintes de récupération).

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 (figure 3). 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.

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 doit être 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.

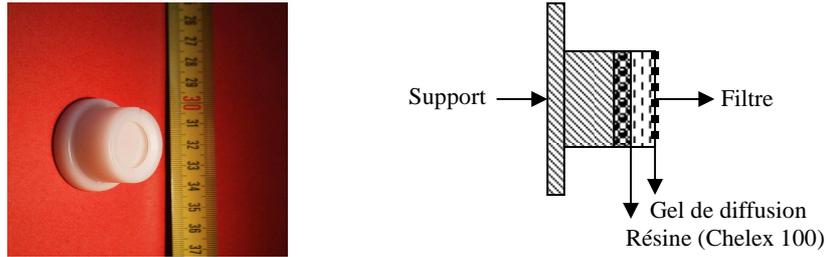


Figure 3 : Vue en coupe d'un dispositif DGT (les proportions ne sont pas respectées).

6.2. Les contaminants hydrophiles – POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

Les molécules hydrophiles ($\text{Log}K_{ow} < 3$) ciblées dans cette étude (herbicides, pharmaceutiques, alkylphénols) ont été échantillonnées in situ grâce à des échantillonneurs de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). Les POCIS font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance 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 quantités détectées le permettent, d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition de 3 à 5 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 (figure 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 $200 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

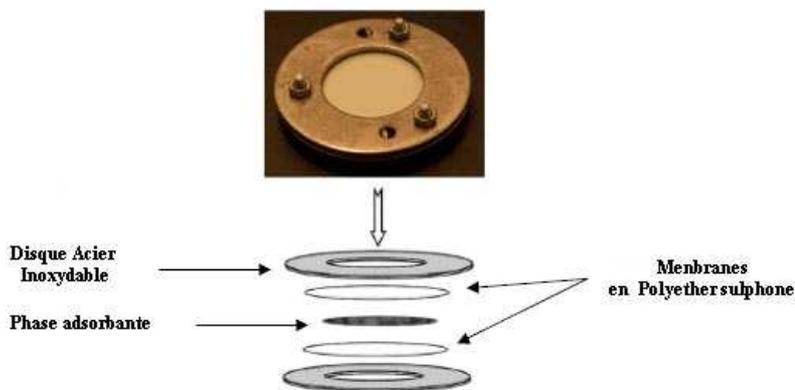


Figure 4 : Vue éclatée d'un POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler).

S'ils peuvent être utilisés tels quels en analyse qualitative (présence/absence), le taux d'échantillonnage de ces dispositifs (Rs) 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 connus car ces paramètres peuvent influencer le Rs de certaines molécules.

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.

Pour chaque station, 3 POCIS ont été utilisés :

- 2 POCIS sont dédiés à l'analyse des pesticides dont les 9 composés faisant partie de la liste des substances prioritaires fixée par la DCE (en gras) :

124 dichlorodiphénylurée (124), acetochlore (ace), acrinathrine (acr), **alachlore** (ala), **atrazine** (atr), bifenthrine (bif), **chlorfenvinphos** (cfp), chlormephos (cmp), chlorotoluron (ctr), **chlorpyrifos-ethyl** (cpe), chlorpyrifos-methyl (cpm), chlorsulfuron (csf), cyanazine (cya), cyfluthrine (cyf), cyperméthrine (cyp), cyromazine (cyr), 1345 dichlorodiphénylurée (DCPMU), 134 dichlorodiphénylurée (DCPU), deisopropyl-atrazine (DEA), deltaméthrine (dtm), desethyl-atrazine (DIA), diazinon (dzn), dichlorvos (dcv), diméthachlore (dtl), diméthoate (dmt), **diuron** (diu), **endosulfan** (a+b) (end), ethropophos (eth), fenithrothion (ftt), fenvalerate+esfenvalerate (fen), fipronile (fip), fipronile sulphate (fip sula), fipronile sulfone (fip sulo), hexazinone (hex), irgarol (irg), **isoprotruron** (iso), lambda-cyhalothrine (lcy), linuron (lin), malathion (mal), metazachlore (mzl), metoxuron (mtx), nicosulfuron (nic), perméthrine (per), phosalone (psl), phosmet (phm), prométhrine (pmt), propachlore (ppc), propazine (ppz), pyméthroline (pmt), **simazine** (sim), s-metolachlore (smt), tau-fluvalinate, (tau), temephos (tem), terbuthylazine (taz), terbutryn (tbt), tolclophos-methyl (tcm), **trifluraline** (tri)

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

Pharmaceutiques : alprazolam (alp), amitriptiline (ami), aspirine (asp), bromazepam (bro), caféine (caf), carbamazépine (car), clenbuterol (cle), diazepam (dzp), diclofenac (dic), doxépine (dox), fluoxétine (flu), gemfibrozil (gem), ibuprofène (ibu), imipramine (imi), kétoprofène (ket), naproxène (nap), nordiazepam (ndz), paracétamol (par), salbutamol (sal), terbutaline (ter), théophylline (the)

Alkylphénols : 4-Nonylphénol (4 NP), 4-ter-Octylphénol (4 OP), Acide Nonylphénoxy acétique (NP1EC), Bisphénol A (BPA), 4-Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), 4-Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO).

6.3. Les contaminants hydrophobes – SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)

La technique **SBSE** permet d'extraire et concentrer des **composés organiques hydrophobes**. Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur 0,5 à 1 mm (en fonction des applications) recouvre un barreau d'agitation aimanté ("twister") de 20 mm de long plongé dans l'échantillon d'eau à analyser (figure 5). Après la phase d'extraction (en batch) qui dure quelques heures dans un volume d'échantillon de l'ordre de 100 ml, l'analyse des composés est faite "en direct" à partir du barreau, par thermo-désorption et analyse par GC-MS. La SBSE, utilisée de façon "conventionnelle", permet d'extraire des composés de polarité moyenne ($\log K_{ow} > 3$) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection inférieures au ng/l. Les composés ciblés sont les polluants organiques persistants (HAP, substances prioritaires de la DCE ainsi que les PCB) et les dix pesticides de l'Annexe X de la DCE. En ce qui concerne son application pour les eaux marines, cette approche a déjà été validée et publiée par l'Ifremer et le CEDRE (Roy *et al*, 2005).

La technique SBSE a été mise en œuvre en "batch" dans un échantillon de d'eau prélevé dans chacun des sites étudiés. Après la phase d'extraction, les barreaux "SBSE" sont conditionnés et acheminés vers le laboratoire responsable de l'analyse (CEDRE).

Les principaux composés qui seront dosés par cette technique sont :

- les HAP dont ceux des listes de la DCE :
 - substances prioritaires: anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(k)fluoranthène, fluoranthène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, naphthalène;
 - substances pertinentes de la directive 76/464: benzo(a)anthracène, chrysène, dibenzo(a,h)anthracène, fluorène, phénanthrène, pyrène.
- Les PCB : congénères 28, 52, 101,105, 118, 135, 153, 156, 180.
- Les pesticides organo-chlorés dont l'endosulfan, les isomères de l'hexachlorocyclohexane, le para-para-DDT, l'aldrine, la dieldrine, l'endrine et l'isodrine qui font partie des substances préoccupantes pour la DCE.



Barreau SBSE

Figure 5: Barreau SBSE dans un échantillon d'eau

7. Matériel et méthodes

7.1. Sites d'étude

Les caractéristiques des différentes masses d'eau suivies dans cette étude sont présentées dans le tableau 1.

7.2. Campagne période sèche (octobre 2008)

Au cours de cette première campagne, toutes les opérations prévues de mise en place des échantillonneurs (DGT et POCIS) ainsi que les prélèvements pour les extractions SBSE ont pu être réalisées sur les 15 masses d'eau (4 récifales, 2 portuaires et 9 "mer ouverte").

Les déplacements entre les stations récifales et portuaires ont été faits en voiture, la mise en place des échantillonneurs et les prélèvements ont été réalisées en "palme, masque, tuba".

Les stations "mer ouverte" ont été réalisées grâce au bateau de pêche "Charles IV " déjà mobilisé depuis 2003 dans le cadre du Contrôle de Surveillance des eaux réunionnaises.

La localisation des différentes stations est présentée sur la figure 1, les caractéristiques ainsi que les opérations réalisées sont indiquées dans les tableaux 1 et 2.

7.3. Campagnes période humide (février et mars 2009)

La seconde campagne a été réalisée suite au passage du cyclone Gaël (5-8 février 2009). Les masses d'eau "lagon" et "ports" (8 stations) ont été réalisées mi-février, les masses d'eau "océan" (10 stations) début mars.

La localisation des différentes stations est présentée sur la figure 1, les caractéristiques ainsi que les opérations réalisées sont indiquées dans les tableaux 1 et 3.

Tableau 1 : Caractéristiques des stations suivies au cours des deux campagnes

Type de masse d'eau	Localisation	Prof (m)	Coordonnées GPS	Code DCE	Code échantillon	Observations
Récifale	Passé de l'Hermitage	2	21° 5.110'S 55° 13.449'E	LC6	LH	Fixation dans les coraux de la passe
Récifale	Lagon St Leu	1.5	21° 10.173'S 55° 17.199'E	LC8	LSL	Fixation sous le pont de la ravine
Récifale	Lagon de l'Etang salé	2	21° 16.246'S 55° 20.003'E	LC10	LES	Fixation à proximité de la résurgence
Récifale	Lagon de St Pierre	2	21° 20.749'S 55° 28.461'E	LC11	LSP	Fixation à un massif de coraux morts
Récifale	Hermitage-Tobogan	1	21° 4.905'S 55° 13.293'E	LC6	TOB	Fixation à un massif de coraux morts
Récifale	La Saline- Trou d'eau	1	21° 5.865'S 55° 14.213'E	LC6	TD	Fixation à un massif de coraux morts
Mer ouverte	Emb Riv Sainte Suzanne	10	20° 54.090'S 55° 36.707'E	LC1	SZ	Mouillage
Mer ouverte	STEP le Port	12	20° 55.363'S 55° 17.211'E	LC2	2SLP	Mouillage
Mer ouverte	Pointe des jardins	11	20° 52.415'S 55° 27.404'E	LC1	1SD	Mouillage
Mer ouverte	Basse Vallée	20	21° 22.771'S 55° 41.093'E	LC7	7BV	Mouillage
Mer ouverte	Etang du Gol	27	21° 17.591'S 55° 22.276'E	LC9	9EG	Mouillage
Mer ouverte	Sud Etang Saint Paul	20	20° 59.501'S 55° 16.607'E	LC4	4ESP	Mouillage
Mer ouverte	Cale Saint Joseph	27	21° 23.124'S 55° 37.695'E	LC13	13SJ	Mouillage
Mer ouverte	Rivière du mât	20	20° 58.000'S 55° 42.156'E	LC3	3RI	Mouillage
Mer ouverte	Saint Gilles	32	21° 3.462'S 55° 12.498'E	LC5	5FSG	Mouillage
Mer ouverte	Sainte Marie COSUR	50	21° 0.531'S 55° 42.779'E	LC3	3CO	Mouillage
Portuaire	Port St Gilles	1.5	21° 3.248'S 55° 13.537'E	LC5	5PSG	Fixation sous ponton du port à proximité aquarium
Portuaire	Port St Pierre	1.5	21° 20.705'S 55° 28.770'E	LC12	12PSP	Fixation à proximité du sémaphore au droit de la passe

Tableau 2 : Opérations réalisées en saison sèche (P(m): profondeur d'immersion des échantillonneurs en mètres; Tps I DGT, Tps I POCIS, T-S DGT, T-S POCIS, T-S SBSE: respectivement temps d'immersion, température et salinité lors de la mise en place et récupération DGT, POCIS et température et salinité lors du prélèvement SBSE)

Localisation	Code	P(m)	Mise en place et récupération DGT	Tps I DGT (j)	T-S DGT	Mise en place et récupération POCIS	Tps I POCIS (j)	T-S POCIS	Prélèvement SBSE	T-S SBSE
<i>Nom Station</i>										
Passe de l'Hermitage	LH	1	13/10/08		25,8°C 34,9	13/10/08		25,8°C 34,9	13/10/00	25,8°C 34,9
<i>St Gilles</i>			15/10/08	2	26,3°C 35,1	4/11/08	22	27,27°C 35,02		
Lagon St Leu	LSL	1	13/10/08		26,1°C 33	13/10/08		26,1°C 33	13/10/00	26,1°C 33
<i>St Leu</i>			15/10/08	2	28,2°C 30	4/11/08	22	28,9°C 30,45		
Lagon de l'Etang salé	LES	1	13/10/08		25,4°C 33,2	13/10/08		25,4°C 33,2	13/10/00	25,4°C 33,2
<i>Etang salé</i>			15/10/08	2	25,3°C 33,5	4/11/08	22	27,02°C 35,17		
Lagon de St Pierre	LSP	1	13/10/08		25°C 34,9	13/10/08		25°C 34,9	13/10/00	25°C 34,9
<i>St Pierre</i>			15/10/08	2	25°C 35	4/11/08	22	26,7°C 34,8		
Hermitage-Tobogan	TOB		PAS DE STATION							
<i>Tobogan</i>										
La Saline- Trou d'eau	TD		PAS DE STATION							
<i>Trou d'eau</i>										
Emb Riv Sainte Suzanne	SZ		PAS DE STATION							
<i>Ste Suzanne</i>										
STEP le Port	2SLP	4	16/10/08		25,02°C 34,56	16/10/08		25,02°C 34,56	16/10/08	25,02°C 34,56
<i>STEP le Port</i>			PERDU			PERDU				
Pointe des jardins	1SD	4	16/10/08		25,05°C 34,48	16/10/08		25,05°C 34,48	16/10/08	25,05°C 34,48
<i>St Denis</i>			24/10/08	8	24,8°C 34,6	6/11/08	21	25,88°C 35,06		
Basse Vallée	7BV	4	15/10/08		24,16°C 34,92	15/10/08		24,16°C 34,92	15/10/08	24,16°C 34,92
<i>SUD</i>			24/10/08	9	24,8°C 34,6	PERDU				
Etang du Gol	9EG	4	15/10/08		25°C 35,01	15/10/08		25°C 35,01	15/10/08	25°C 35,01
<i>St Louis</i>			24/10/08	9	25,1°C 35,2	PERDU				
Sud Etang Saint Paul	4ESP	4	16/10/08		25,59°C 34,33	16/10/08		25,59°C 34,33	16/10/08	25,59°C 34,33
<i>St Paul</i>			24/10/08	8	25,3°C 34,9	6/11/08	21	26,4°C 34,8		
Cale Saint Joseph	13SJ	4	15/10/08		24,63°C 35,06	15/10/08		24,63°C 35,06	15/10/08	24,63°C 35,06
<i>Gde Anse</i>			24/10/08	9	25,2°C 34,8	PERDU				
Rivière du mât	3RI	4	15/10/08		23,74°C 35,41	15/10/08		23,74°C 35,41	15/10/08	23,74°C 35,41
<i>EST Rivière</i>			24/10/08	9	24,3°C 34,2	PERDU				
Saint Gilles	5FSG	4	16/10/08		24,28° 35,13	16/10/08		24,28°C 35,13	16/10/08	24,28°C 35,13
<i>St Gilles</i>			24/10/08	8	25,7°C 35,2	PERDU				
Sainte Marie COSUR	3CO	4	15/10/08		24,11°C 34,94	15/10/08		24,11°C 34,94	15/10/08	24,11°C 34,94
<i>Est COSUR</i>			24/10/08	9	24,3°C 34	PERDU				

Localisation	Code	P(m)	Mise en place et récupération DGT	Tps I DGT (j)	T-S DGT	Mise en place et récupération POCIS	Tps I POCIS (j)	T-S POCIS	Prélèvement SBSE	T-S SBSE
Port St Gilles	5PSG	1	13/10/08		24,5°C 29	13/10/08		24,5°C 29	13/10/00	24,5°C 29
<i>Port St Gilles</i>			15/10/08	2	24,5°C 28,3	4/11/08	22	25,16°C 28,9		
Port St Pierre	12PSP	1	13/10/08		25,3°C 31,2	13/10/08		25,3°C 31,2	13/10/00	25,3°C 31,2
<i>Port St Pierre</i>			15/10/08	2	25,3°C 31,7	4/11/08	22	26,80°C 31,6		

Tableau 3 : Opérations réalisées en saison humide (P(m): profondeur d'immersion en mètres; Tps I DGT, Tps I POCIS, T-S DGT, T-S POCIS, T-S SBSE: respectivement température/salinité lors de la mise en place et récupération DGT, POCIS et température/salinité lors du prélèvement SBSE)

Localisation	Code	P (m)	Mise en place et récupération DGT	Tps I DGT (j)	T-S DGT	Mise en place et récupération POCIS	Tps I POCIS (j)	T-S POCIS	Prélèvement SBSE	T-S SBSE
Passe de l'Hermitage	LH	1	5/03/09		30,3°C 34,2	19/02/09		29,4°C 35,2	5/03/09	30,3°C 34,2
<i>St Gilles</i>			10/03/09	5	29,6°C 35	10/03/09	19	29,60°C 35		
Lagon St Leu	LSL	1	5/03/09		31,9°C 24,8	19/02/09		30,3°C 26,3	5/03/09	31,9°C 24,8
<i>St Leu</i>			10/03/09	5	30,2°C 32,2	10/03/09	19	30,20°C 32,20		
Lagon de l'Etang salé	LES	1	5/03/09		28,4°C 31,7	19/02/09		28,3°C 31,4	5/03/09	28,4°C 31,7
<i>Etang salé</i>			10/03/09	5	28,31°C 34,81	10/03/09	19	28,31°C 34,81		
Lagon de St Pierre	LSP	1	5/03/09 PERDU		29,2°C 34,3	19/02/09 PERDU		28,6°C 35,1	5/03/09	29,2°C 34,3
<i>St Pierre</i>										
Hermitage-Tobogan	TOB	1	5/03/09		29,5°C 34,6	03/03/09		29,6°C 35	5/03/09	-
<i>Tobogan</i>			10/03/09	5	29,4°C 34,9	26/03/09	23	-		
La Saline- Trou d'eau	TD	1	5/03/09		30,4°C 34,6	03/03/09		30,7°C 35,1	5/03/09	-
<i>Trou d'eau</i>			10/03/09	5	30,3°C 33,2	26/03/09	23	-		
Emb Riv Sainte Suzanne	SZ	10	5/03/09		27,8°C 33,8	05/03/09		27,8°C 33,8	5/03/09	27,8°C 33,8
<i>Ste Suzanne</i>			10/03/09	5	27,6°C 35,4	23/03/09	18	28,07°C 34,06		
STEP le Port	2SLP	4	6/03/09		28,9°C 35,1	6/03/09		28,9°C 35,1	6/03/09	28,9°C 35,1
<i>STEP le Port</i>			10/03/09	4	28,5°C 35,3	24/03/09	18	28,50°C 35,30		
Pointe des jardins	1SD	4	6/03/09		28,9°C 34,8	6/03/09		28,9°C 34,8	6/03/09	28,9°C 34,8
<i>St Denis</i>			10/03/09	4	28,3°C 35	24/03/09	18	29,40°C 34,80		
Basse Vallée	7BV	4	5/03/09		28,2°C 35,3	5/03/09		28,2°C 35,3	5/03/09	28,2°C 35,3
<i>SUD</i>			10/03/09	5	26,9°C 34,9	23/03/09	18	28,71°C 34,63		
Etang du Gol	9EG	4	6/03/09		28,7°C 35,3	6/03/09		28,7°C 35,3	6/03/09	28,7°C 35,3
<i>St Louis</i>			10/03/09	4	28,5°C 35,3	24/03/09	18	28,00°C 35,60		
Sud Etang Saint Paul	4ESP	4	6/03/09		29,5°C 35,1	6/03/09		29,5°C 35,1	6/03/09	28,2°C 28,8
<i>St Paul</i>			10/03/09	4	29,2°C 35,1	24/03/09	18	28,80°C 35,20		
Cale Saint Joseph	13SJ	4	5/03/09		28,5°C 34,7	5/03/09		28,5°C 34,7	5/03/09	29,1°C 29,1
<i>Gde Anse</i>			10/03/09	5	27,2°C 34,7	23/03/09	18	28,42°C 34,80		

Rivière du mât	3RI	4	5/03/09	27,7°C 33,2	5/03/09	27,7°C 33,2	5/03/09	27,7°C 33,2
<i>EST Rivière</i>			10/03/09	5 27,2°C 34,7	23/03/09	18 28,05°C 34,51		
Saint Gilles	5FSG	4	6/03/09	29,3°C 35,2	6/03/09	29,3°C 35,2	6/03/09	29,3°C 35,2
<i>St Gilles</i>			10/03/09	4 29,3°C 35,2	24/03/09	18 29,10°C 35,50		
Sainte Marie COSUR	3CO	4	5/03/09	28,1°C 34,2	5/03/09	28,1°C 34,2	5/03/09	28,1°C 34,2
<i>Est COSUR</i>			10/03/09	5 27,2°C 35	23/03/09	18 28,05°C 34,24		
Port St Gilles	5PSG	1	5/03/09	28,2°C 28,8	19/02/09	28,8°C 33,3	5/03/09	28,8°C 33,3
<i>Port St Gilles</i>			10/03/09	5 28,3°C 29,03	10/03/09	19 28,30°C 29,03		
Port St Pierre	12PSP	1	5/03/09	29,1°C 29,1	19/02/09	28,8°C 32,3	5/03/09	28,8°C 32,3
<i>Port St Pierre</i>			10/03/09	5 27,7°C 30,36	10/03/09	19 27,70°C 30,36		

7.4. Mise en place des DGT et des POCIS, récupération et conditionnement

A chaque station, un triplicat DGT et un triplicat POCIS ont été immergés. Dans le cas des stations "mer ouverte", deux lignes de mouillage différentes étaient prévues pour les DGT et les POCIS (figure 6). Ces lignes sont constituées d'un lest non métallique (corps mort en béton-ciment et anse en corde) et d'un bout. Dans le cas des stations récifales et portuaires, les échantillonneurs ont été fixés sur les supports existants (blocs de pierre, coraux morts...). Lors de chaque opération de mise en place, la température de l'eau et la salinité ont été mesurées. Les profondeurs de d'immersion des échantillonneurs sont aussi indiquées dans les tableaux 2 et 3.

Les DGT ont été récupérés entre 2 et 9 jours après leur immersion (Tableaux 2 et 3). Après récupération, les DGT ont été rincés immédiatement à l'eau "ultra pure", replacés dans les boîtes de stockage propres puis conservés au réfrigérateur jusqu'au retour en métropole.

Les POCIS ont été récupérés entre 18 et 22 jours après leur immersion (Tableaux 2 et 3). Après récupération, le triplicat POCIS a été retiré de la cage, rincé avec de l'eau ultra-pure et enveloppé dans du papier aluminium pyrolysé. L'ensemble a été placé dans deux sacs de congélation puis mis dans une glacière en attendant le retour au laboratoire. Les POCIS ont ensuite été stockés dès que possible au congélateur en attendant leur expédition vers la métropole.

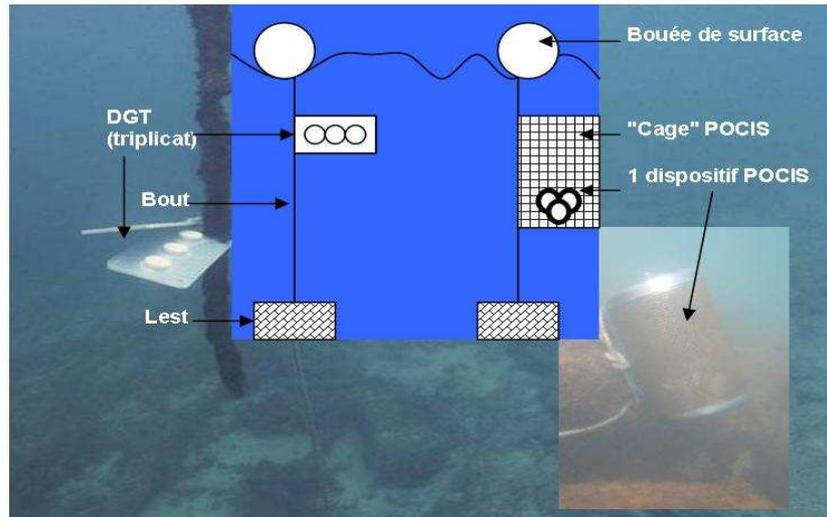


Figure 6 : Schéma du dispositif de mouillage des DGT et POCIS.

7.5. Traitement et analyse des DGT et des POCIS

7.5.1. 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 "labile" dans 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 : 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 (prédéterminé par Lancaster Research Ltd et à corriger en fonction de la température mesurée dans le milieu d'exposition).

La mesure en triplicat permet d'évaluer un écart-type sur la concentration en métal "labile" qui prend en compte la contamination potentielle des blancs et la répétabilité des DGT.

Des "blancs terrain", ainsi que des blancs sur chaque nouveau lot de DGT utilisés, sont réalisés. Ces blancs permettent de contrôler et de quantifier les possibles contaminations lors de la préparation, du transport et du déploiement des DGT.

7.5.2. POCIS

Sur les trois POCIS placés à chaque station : deux POCIS ont été dédiés à l'analyse des pesticides, le dernier POCIS à l'analyse des substances pharmaceutiques et des alkylphénols. 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, Alkylphénols)

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 Vittel 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 interne. Les étalons internes (diuron d6, alachlore d13, atrazine d5, terbuthylazine d5, simazine d10, ibuprofen d3, naproxen d3, gemfibrozil d6, ketoprofene d3, diclofenac d4, hexazinone d6) 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 :

L'analyse des pesticides a été réalisée par deux techniques :

Analyse des phénylurées par UPLC/MS/MS

L'extrait obtenu après élution est séparé en deux aliquotes, un aliquote de sauvegarde et un aliquote pour l'analyse. Ce second aliquote est reconcentré sous flux d'azote, puis repris par du méthanol (centaine de µl). Il est ensuite injecté en UPLC/MS/MS pour l'analyse des phénylurées (nicosulfuron, 124 dichlorodiphénylurée, 134 dichlorodiphénylurée, chlorsulfuron, linuron, diuron, metoxuron, 1343 dichlorodiphénylurée, chlorotoluron, isoproturon).

Analyse des autres pesticides par GC/MS

L'extrait obtenu après élution est également séparé en deux aliquotes, un aliquote de sauvegarde et un aliquote pour l'analyse. Le second aliquote est reconcentré sous flux d'azote et repris par de l'acétate d'éthyle (centaine de µl). Il est ensuite analysé par GC/MS. Des protocoles spécifiques d'analyses en GC/MS ont été développés pour chaque classe de pesticides (triazine, dhloroacétanilide, pyréthrinoides, organophosphorés, divers).

- 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'ibuprofène, le naproxène, le gemfibrozil, le ketoprofène et le diclofénac.

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 bromazépam, le clenbutérol, le nordiazépam, le salbutamol, la carbamazépine, la terbotaline, la caféine, la théophylline, la fluoxétine, le paracétamol, l'alprazolam, le diazépam, 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 UPLC/MS/MS.

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

Ces différents protocoles d'extraction et d'analyse permettent d'obtenir les concentrations des contaminants organiques recherchés dans la phase adsorbante des POCIS. Les résultats obtenus à ce stade seront exprimés en ng.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 (ng.g^{-1})

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

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

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 qu'elle 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. Des R_s ont été estimés pour certaines substances pharmaceutiques (Togola et Budzinski, 2007; Budzinski *et al*, 2009) et certains pesticides (Mazzela *et al*, 2007; Belles, 2009). Ces données permettront de présenter pour ces molécules une évaluation de leur concentration moyenne dans l'eau avec la réserve que les R_s utilisés sont ceux disponibles à l'heure actuelle, mais pas forcément les plus proches des conditions d'exposition réelles, rencontrées lors de l'étude.

7.6. Prélèvements SBSE, conditionnement et analyse

Lors de la mise en place des échantillonneurs, un prélèvement d'eau a été réalisé pour l'extraction SBSE en triplicat. Les prélèvements ont été réalisés manuellement avec des flacons en verre qui ont été préalablement traités (verrerie propre passée au four 4 heures à 450°C de préférence, ou à défaut, nettoyée et rincée avec du méthanol pour analyse, et conservée dans du papier aluminium pyrolysé). Pour ceux réalisés à partir du bateau, pour éviter toute contamination liée à la coque ou au moteur, le prélèvement a été réalisé à la bouteille de prélèvement.

Sur le terrain, chaque échantillon prélevé est réparti dans 3 flacons en verre (100 ml d'échantillon dans chaque flacon). Dans chaque flacon, 10 ml de la solution d'étalons internes sont ajoutés ensuite.

Tous les échantillons d'eau, entre le prélèvement et l'extraction, ainsi que les solutions d'étalons internes ont été conservés au froid et à l'abri de la lumière (la durée de conservation des étalons internes, au réfrigérateur, est de 1 mois maximum).

Quelques heures après le prélèvement, de retour au laboratoire, un barreau SBSE est introduit dans chaque flacon en utilisant une pince inox propre (conditions de nettoyage identiques à la verrerie). Les flacons sont refermés en plaçant une nouvelle feuille d'aluminium entre l'ouverture et le bouchon. Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur magnétique multi-postes (figure7). La phase d'extraction (agitation) dure 16 heures (vitesse de rotation de 500 tours/minute). L'extraction est réalisée à l'abri de la lumière.

De retour en métropole, les barreaux ont été pris en charge par le CEDRE pour l'analyse.

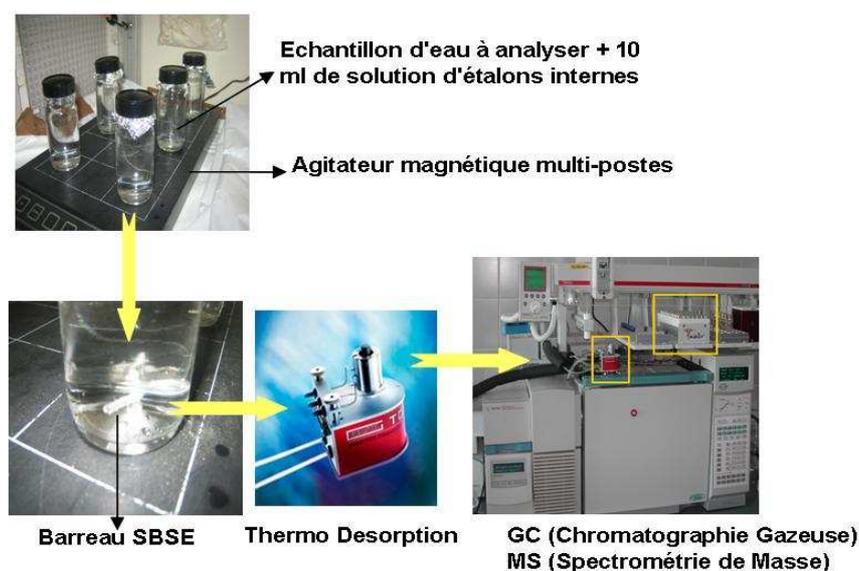


Figure 7 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE

Après la phase d'extraction, les flacons sont ouverts et la majeure partie de l'eau est lentement vidée. Puis le barreau est récupéré avec une pince inox conditionnée et rincé au-dessus du flacon avec de l'eau osmosée. Le barreau est ensuite "égoutté" sur papier absorbant propre puis introduit dans son flacon de conditionnement initial. Durant cette phase, tout contact du barreau avec d'autres surfaces que la pince ou le papier absorbant est évité. Des gants latex (non poudrés) sont utilisés pour l'ensemble de toutes ces opérations.

La désorption thermique des composés hydrophobes concentrés par la phase de PDMS du barreau SBSE permet d'introduire les analytes dans le couplage GC-MS. Cette étape est réalisée par un désorbeur thermique (TDU : Thermal Desorption Unit) monté en série avec un injecteur à programmation de température (CIS : Cooled Injection System). Le barreau est placé dans un tube étanche à l'air situé sur le passeur d'échantillon puis introduit dans le TDU maintenu à la température de 50°C tandis que le CIS est refroidi à -50°C par de l'azote liquide. Le TDU est alors chauffé jusqu'à 280°C à 60°C/min ; la durée de désorption, en mode "splitless", est fixée à 10 minutes. Les molécules ainsi libérées sont condensées dans un liner à chicanes disposé dans le CIS, avant d'être injectées dans le couplage GC-MS par une montée en température rapide (de -50°C à 300°C à 10°C/s).

L'analyse est effectuée par chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection par spectrométrie de masse (GC/MS). Le chromatographe en phase gazeuse est un HP 6890N équipé d'un système d'injection multifonctions Combipal MPS2 (Gerstel, Suisse) utilisé en mode "splitless". La température de l'interface est de 300°C. Le programme de température du four est : de 50°C (1min) à 310°C à 5°C/min puis de 310°C à 320°C (10min) à 2°C/min. Le gaz vecteur est de l'hélium à débit constant (1ml/min). La colonne capillaire est une HP 5-ms (Agilent, Middelburg, Pays-Bas): 30m x 0,25mm ID x 0,25µm (épaisseur de film). Le chromatographe est couplé à un détecteur par spectrométrie de masse (HP MSD 5973) (Impact électronique: 70eV, tension : 2000V). L'analyse quantitative des différents composés est effectuée en mode SIM (Single Ion Monitoring) : balayage ciblé des fragments m/z, caractéristiques de chaque composé étudié (minimum de 1,5 cycles par seconde).

8. Résultats et discussion

8.1. Principaux problèmes rencontrés lors des opérations de mise en place et récupération des échantillonneurs

- Mise en place des mouillages.

Pour les stations océans : les conditions hydrodynamiques sont fortes sur une grande partie du littoral de la Réunion ce qui a amené plusieurs types de difficultés :

- Adaptation des mouillages : lors de la première campagne, les mouillages ont semblé manquer de robustesse (corps morts trop légers et diamètre bouée trop faible). Lors de la seconde campagne, des mouillages « robustes » ont été choisis : des corps morts de 50kg ont été placés sur le fond et une bouée de type DCP (rigide 27 cm de diamètre).
- Programmation des campagnes à la mer : le déploiement et la récupération des mouillages suppose d'intervenir en conditions calmes et nécessite la mobilisation d'un bateau adapté. La sélection d'un créneau météorologique favorable sur 4 jours successifs (nécessaire à la pose et relève des DGT) a parfois posé des difficultés, pour un déploiement tout autour de l'île.
- Risque de vandalisme : afin de se départir au maximum de ce risque, les échantillonneurs ont été placés à 4 m de profondeur. La bouée était ainsi peu visible de la surface et seul un bout fin faisait office de relais surface. Néanmoins certains mouillages ont vraisemblablement été vandalisés au niveau des sites les plus fréquentés par les pêcheurs (cas du Port et de Saint-Gilles).

Pour les stations lagons : les conditions hydrodynamiques sont moins contraignantes et l'usage de corps morts et de bouées n'a pas été nécessaire. Les dispositifs peuvent être aisément fixés à des éléments naturels (rochers, coraux morts ...). La principale difficulté réside dans la grande fréquentation des sites par les baigneurs et pêcheurs. Les dispositifs ont ainsi été placés le plus discrètement possible et dans des zones peu accessibles. Néanmoins certains sites ont été vandalisés (cas de l'Etang Salé et de Saint-Pierre).

- Phase de récupération:

Pour les stations océans, dans la grande majorité des cas, la relève a pu se faire depuis la surface à l'aide d'une gaffe et d'un treuil hydraulique. Cependant, le courant peut influencer le mouillage et empêcher la relève du dispositif depuis la surface. Dans ce cas, et si le dispositif est visible de la surface ou au sondeur, un plongeur scaphandrier plonge pour accrocher le mouillage et permettre la relève au treuil hydraulique. Ainsi l'ensemble des dispositifs visibles depuis la surface ou au sondeur ont pu être relevés.

Pour les stations lagons, la phase de récupération n'a posé aucune difficulté. Le facteur clé pour ce milieu reste la discrétion du mouillage afin d'éviter tout vandalisme.

- Conditionnement des échantillonneurs après récupération:

Sur l'ensemble des stations, aucune difficulté particulière n'a été rencontrée pour le conditionnement des échantillonneurs DGT et POCIS. Cependant des précautions doivent être prises pour certains POCIS dont la cage ou le portoir peut présenter des traces de rouille pouvant fragiliser la structure.

Concernant les SBSE, l'introduction de l'étalon dans les échantillons d'eau de mer peut poser problème pour les stations océans lorsque les conditions météorologiques sont défavorables. En effet, cette étape importante du conditionnement des échantillons nécessite la mesure précise de volumes (fiolle jaugée), geste délicat à effectuer en mer. Cette étape a donc été réalisée à l'abri (ports) ou dès lors que les conditions de mer le permettaient.

Lors des premiers envois de POCIS depuis la métropole, certains POCIS ont été réceptionnés percés. Aussi, pour l'ensemble des envois réalisés depuis la Réunion les POCIS ont été emballés individuellement dans du papier bulle.

8.2. 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 (RS) varie de façon plus ou moins importante 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 dans les différents sites.

Dans le cas des DGT, on peut noter l'importance du temps d'immersion (figure 8) sur l'état de surface des dispositifs. On voit que les DGT sont beaucoup plus "sales" après un temps d'immersion de 8 j (période sèche) qu'après 4 j (période humide). Cet effet n'est pas notable sur la station de St Gilles (photos a et e).

En ce qui concerne les POCIS, les effets d'une immersion plus longue sont parfaitement visibles, quelque soit la période d'immersion, aussi bien au niveau des cages que des échantillonneurs eux-mêmes (figure 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.

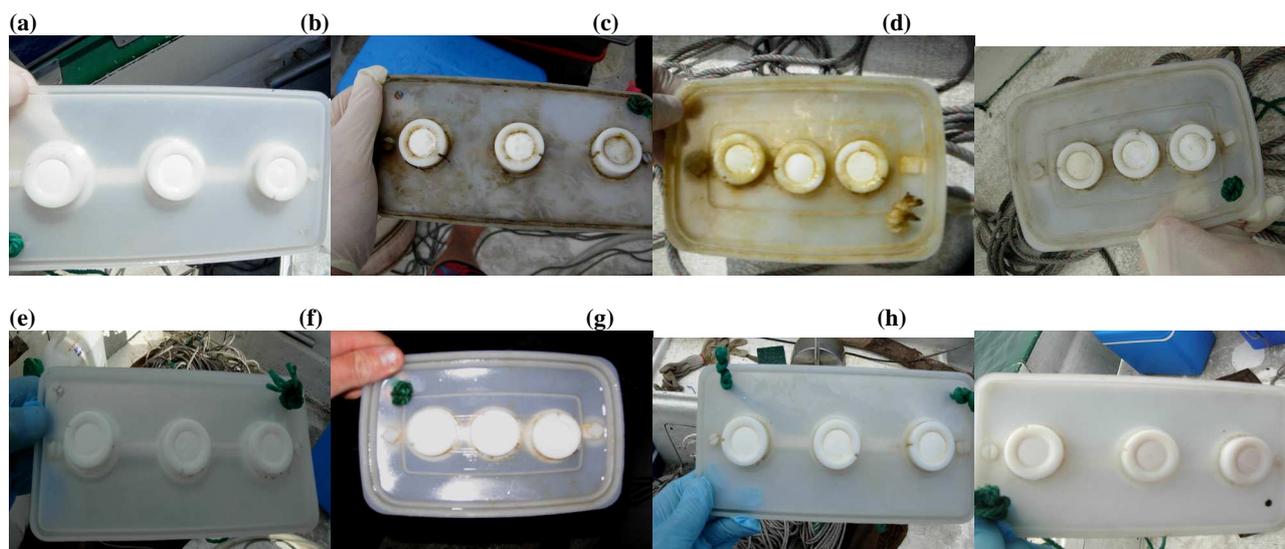


Figure 8 : Exemples de l'état de surface de DGT après immersion (de l'ordre de 2 à 8 jours en saison sèche: photos de a à d et de 4 à 5 jours en saison humide: photos de e à h) dans différentes stations: station de Saint-Gilles (5FSG) en saison sèche (a) et en saison humide (e); littoral de Saint-Denis (1SD) en saison sèche (b) et en saison humide (f); littoral de Basse vallée (7BV) en saison sèche (c) et en saison humide (g); Rivière du mat (3RI) en saison sèche (d) et en saison humide (h).

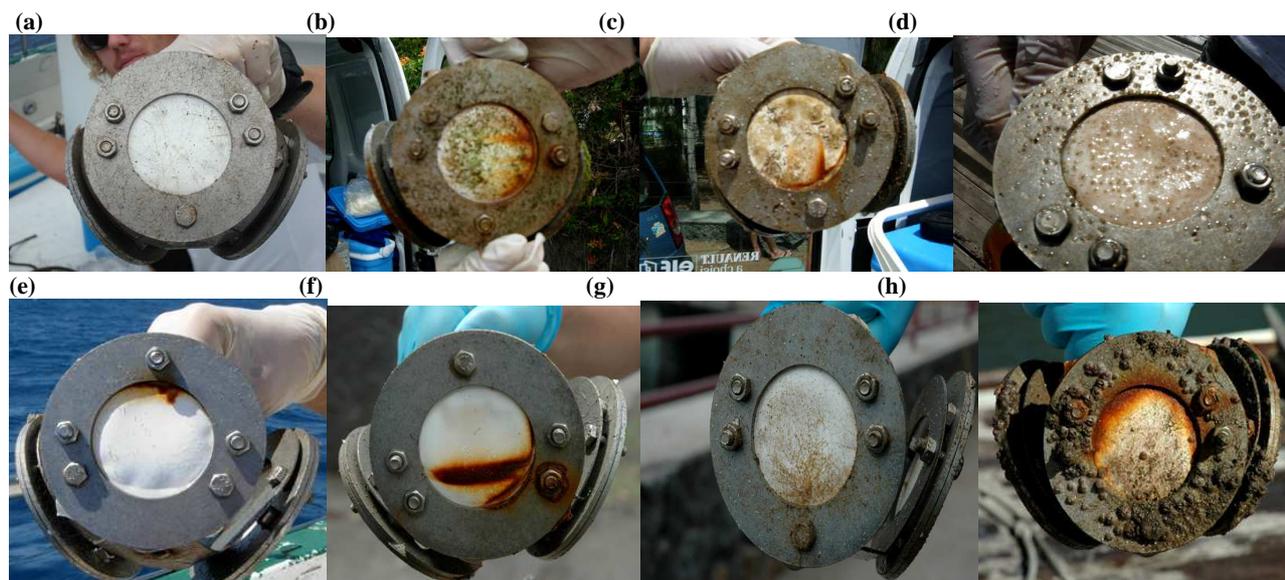


Figure 9 : Exemples de l'état de surface d'échantillonneurs POCIS après immersion (de l'ordre de 20 à 22 jours en saison sèche: photos de a à d et de 18 à 23 jours en saison humide: photos de e à h) dans différentes stations: station face à l'Etang de Saint-Paul (4ESP) en saison sèche (a) et en saison humide (e); lagon Etang Salé (LES) en saison sèche (b) et en saison humide (f); Lagon Saint-Leu (LSL) en saison sèche (c) et en saison humide (g); Port de Saint Gilles (5PSG) en saison sèche (d) et en saison humide (h).

8.3. Taux de récupération des échantillonneurs

Campagne d'octobre 2008:

- SBSE: 100 % des prélèvements ont pu être réalisés.
- DGT: 93 % (1 perdu à la station épuration du Port).
- POCIS: 53 % (100% lagons et ports, 2/9 en mer).

Campagnes de février et mars 2009:

- SBSE: 100 % des prélèvements ont pu être réalisés.
- DGT et POCIS: Pour les sites "lagons" et "ports" (8 stations), le taux de récupération est de 87% (7/8) pour les DGT et POCIS. Pour les stations "océan", grâce à la réalisation de mouillages plus adaptés aux conditions hydrodynamiques le taux de récupération est de 100% pour les deux systèmes d'échantillonnage.

8.4. Résultats DGT

8.4.1. Conditions d'immersion

Lors de la campagne en période sèche, la mise en place de tous les DGT s'est effectuée dans un délai de 2 à 3 jours. Les DGT ont été récupérés après 2 jours d'immersion pour les stations dans les lagons et les ports, et après 9 jours pour les stations en "mer ouverte" nécessitant de bonnes conditions météo pour l'intervention d'un bateau (figure 10).

Lors de la période humide (figure 10), les DGT ont été posés dans les lagons et ports une quinzaine de jours avant les stations "mer ouverte". Pour cette campagne, la durée d'immersion dans tous les sites est équivalente, de l'ordre de 5 jours.

Pour l'ensemble des sites d'immersion (figure 10), la période humide est marquée par une augmentation de la température moyenne des eaux (de l'ordre de 5°C). Par contre en ce qui concerne la salinité moyenne des eaux, il n'y a pratiquement pas de différences entre les 2 périodes d'immersion.

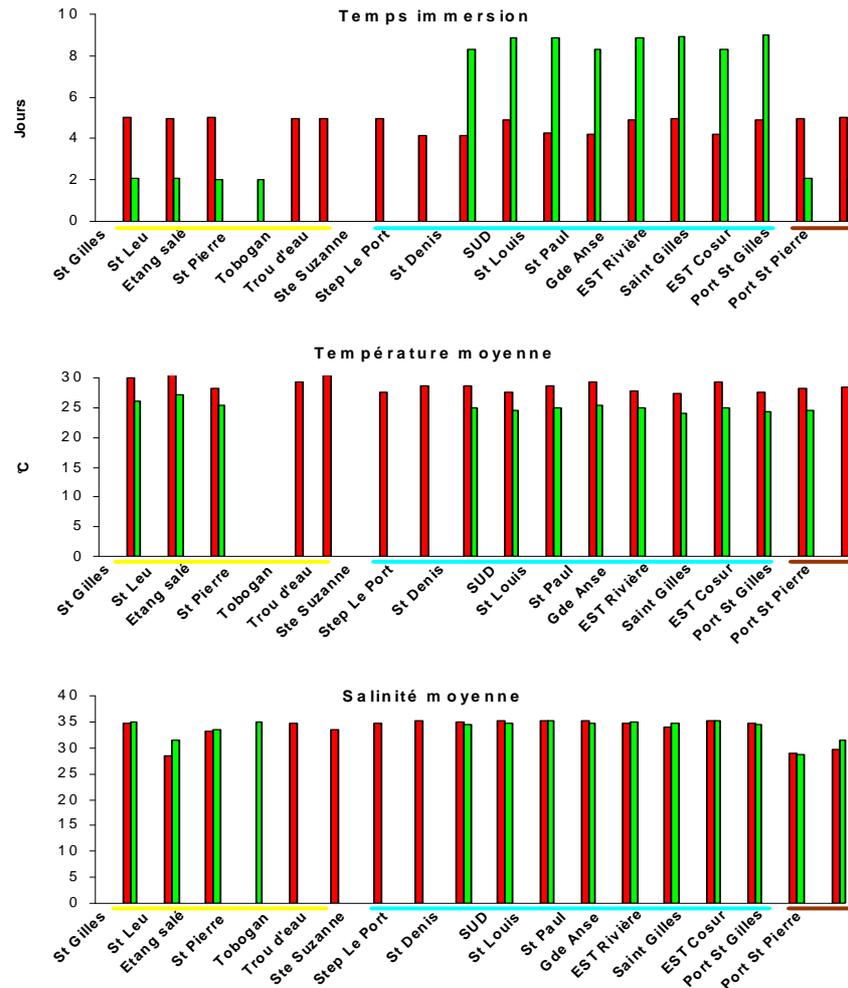


Figure 10 : Temps d'immersion, température et salinité lors des opérations de mise en place et de récupération des DGT (en vert: période sèche; en rouge période humide). Les températures et les salinités indiquées à chaque station sont la moyenne des valeurs mesurées lors de l'immersion et lors de la récupération des DGT. Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron.

Pour une même période, il y a peu de variations de température ou de salinité entre les différentes stations. Trois stations (St Leu, les ports de St Pierre et de St Gilles) se marquent par des salinités moyennes plus faibles. Les stations de St Leu et de port St Pierre sont les seules où l'on peut noter une dessalure des eaux lors de la période humide.

8.4.2. Validation des mesures

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 pas été prises en compte, les résultats "anormaux" (résines contaminées) ayant été éliminés.

Au sein de chaque triplicat, certaines mesures "anormales" (fortes valeurs liées à de possibles contaminations des résines ou concentrations inférieures aux limites de détection) n'ont pas

été prises en compte dans le calcul des concentrations en métal "labile" dissous. Ainsi, pour certaines stations et certains métaux, les mesures n'ont pu être traitées "en triplicat" (l'écart type ne pouvant être calculé). Dans ce cas, la concentration calculée correspond à la moyenne des 2 valeurs restantes (ou une seule mesure quand 2 mesures du triplicat ont dû être supprimées).

Dans la figure 11 sont présentés les pourcentages de mesures éliminées.

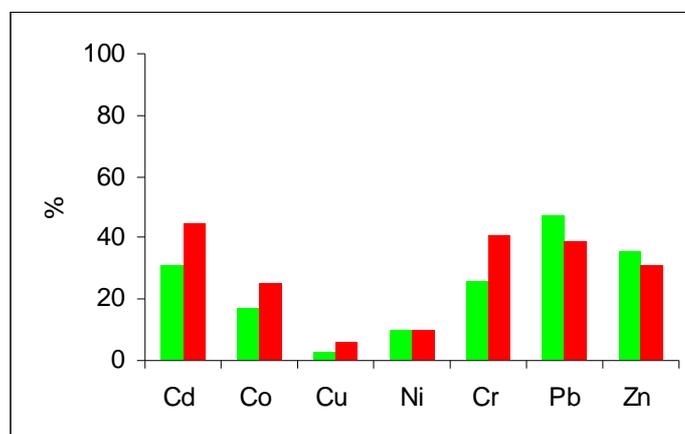


Figure 11 : Pourcentage de mesures qui ont été éliminées (en vert: période sèche; en rouge: période humide). Le nombre total de mesures DGT réalisées est de 42 pour la période sèche et de 54 en période humide.

Pour la plupart des métaux, c'est suite à la campagne en période humide que le plus grand nombre de mesures ont dû être éliminées.

Dans le cas de Cd, Co et Cr, la plupart des répliquats éliminés correspondent à des mesures "anormalement" faibles (par rapport aux concentrations habituellement rencontrées en milieu marin et aux mesures réalisées précédemment dans les eaux réunionnaises), proches ou en dessous de la limite de détection. Tandis que dans le cas de Pb et Zn, les valeurs éliminées correspondent en majorité (quelque soit la campagne) à des résines contaminées.

Pour Cr, pour 4 stations réalisées en période humide les triplicats sont inférieurs ou proches des limites de détection (figure 13).

Pour Cu et Ni, le taux de données éliminées est très faible (de l'ordre de 10 %).

Dans le cas de Ag, les données ne seront pas présentées car l'ensemble des concentrations mesurées est en dessous ou proche de la limite de détection.

Il est à noter, que le nombre de mesures éliminées est très important pour la plupart des métaux (notamment en période humide) si on le compare par rapport aux données obtenues lors d'une campagne équivalente (60 mesures DGT) réalisée le long du littoral méditerranéen dans le cadre du Projet "PEPS Méditerranée" (Gonzalez *et al*, 2009).

Le tableau 4 compare le pourcentage de mesures éliminées lors de ces différentes campagnes.

Tableau 4 : Comparaison du pourcentage de mesures éliminées lors des 2 campagnes réalisées à La Réunion et de la campagne réalisée le long du littoral méditerranéen (Projet PEPS Méditerranée) [n: nombre total de mesures DGT].

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
PEPS Méditerranée (n= 60)	38	7	17	15	3	5	20	20
Période sèche (n= 42)	100	31	17	26	2	10	48	36
Période humide (n= 54)	100	45	25	41	6	10	39	31

En ce qui concerne des éléments comme Ag, Cd, Co et Cr, la principale cause de non prise en compte de certaines données est liée à des mesures anormalement faibles. Différents facteurs pourraient expliquer ce fait: problème sur le lot de DGT utilisé (capacité de concentration des résines réduite); mauvais taux d'extraction lors de la phase d'élution; problème lors de l'analyse.

La présence de biosalissures pourrait aussi être responsable des sous estimations décrites précédemment. Cette explication est peu probable car les temps d'immersion sont 4 à 5 jours pour toutes les stations réalisées en période humide, deux fois moins importants que les stations réalisées en mer "ouverte" lors de la campagne en période sèche (figure 10), ce qui est confirmé par l'état de surface des DGT qui montre que lors de la période humide le fouling était très limité (figure 8).

Dans l'immédiat, il semble que la cause de cette sous-évaluation des concentrations soit surtout liée à un problème de correction-calibration lors de la phase d'analyse par ICP-MS. Ce type de problème est apparu très récemment avec des lots de DGT différents et surtout pour Ag, Cd, Co et Cr.

Ce problème récent a été confirmé dans le cadre d'une "intercalibration" réalisée avec une équipe Croate (RBI) sur 2 sites. Pour la majorité des éléments, les résultats obtenus sont tout à fait comparables. Par contre, pour Cd, Co et Cr, les concentrations déterminées via Ifremer sont très bien corrélées à celles du RBI, mais plus faibles. Ces différences ne peuvent être expliquées par des biais systématiques lors des opérations de terrain, des biosalissures, ou des problèmes lors des opérations d'élution (le même problème serait visible pour les autres éléments).

Le laboratoire responsable des analyses des éluats de DGT est actuellement entrain de confirmer la cause de ce biais.

8.4.2. Concentrations DGT (tous les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras)

Dans le tableau 5, les coefficients de variation indiquent que pour tous les éléments, c'est au cours de la période humide qu'il y a la plus grande variabilité des concentrations d'une station à une autre.

Dans l'ensemble, c'est pour **Cd**, Co, Cr et Zn que la variabilité est la plus importante. Les concentrations de **Ni** se caractérisent par une faible variation des concentrations d'une station à l'autre, quelque soit la période de mesure.

Tableau 5 : Concentrations DGT moyennes (Moy) et variabilité des mesures (exprimée en pourcentage de la déviation standard: DS %). Les moyennes et coefficients de variation ont été calculés après élimination des mesures "anormales" (tableau 4) [*n*: nombre de mesures utilisées].

Campagne sèche (octobre 2008)

	Cd ng/l	Co ng/l	Cu ng/l	Ni ng/l	Cr ng/l	Pb ng/l	Zn µg/l
Moy	10	19	297	268	86	96	0.5
DS %	49	65	34	28	68	36	62
<i>n</i>	29	35	41	38	31	22	27

Campagne humide (février-mars 2009)

	Cd ng/l	Co ng/l	Cu ng/l	Ni ng/l	Cr ng/l	Pb ng/l	Zn µg/l
Moy	7	21	233	251	36	83	0.7
DS %	63	105	61	32	103	51	76
<i>n</i>	28	38	48	46	30	31	35

Les concentrations moyennes mesurées pour chaque élément au cours des deux périodes de campagne sont présentées dans le tableau 5 et la figure 12.

Il n'y a que pour Cr et Zn qu'il y a des différences significatives en les deux périodes de mesure. Pour la majorité des éléments (Cd, Cr, Pb, Cu), les concentrations moyennes sont plus élevées lors de la période humide.

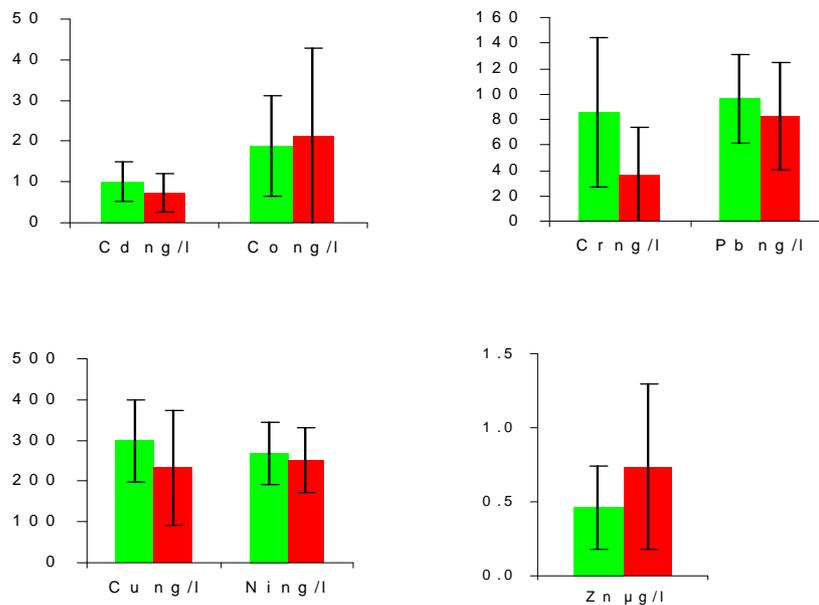


Figure 12 : Concentrations DGT moyennes calculées à partir des concentrations mesurées pour toutes les stations (en vert: période sèche; en rouge période humide). Les barres d'erreur représentent l'écart type.

Pour un même métal, la variabilité des concentrations, entre les différentes stations et au cours des deux périodes est visible sur la figure 13 qui rassemble pour chaque élément métallique les concentrations DGT mesurées.

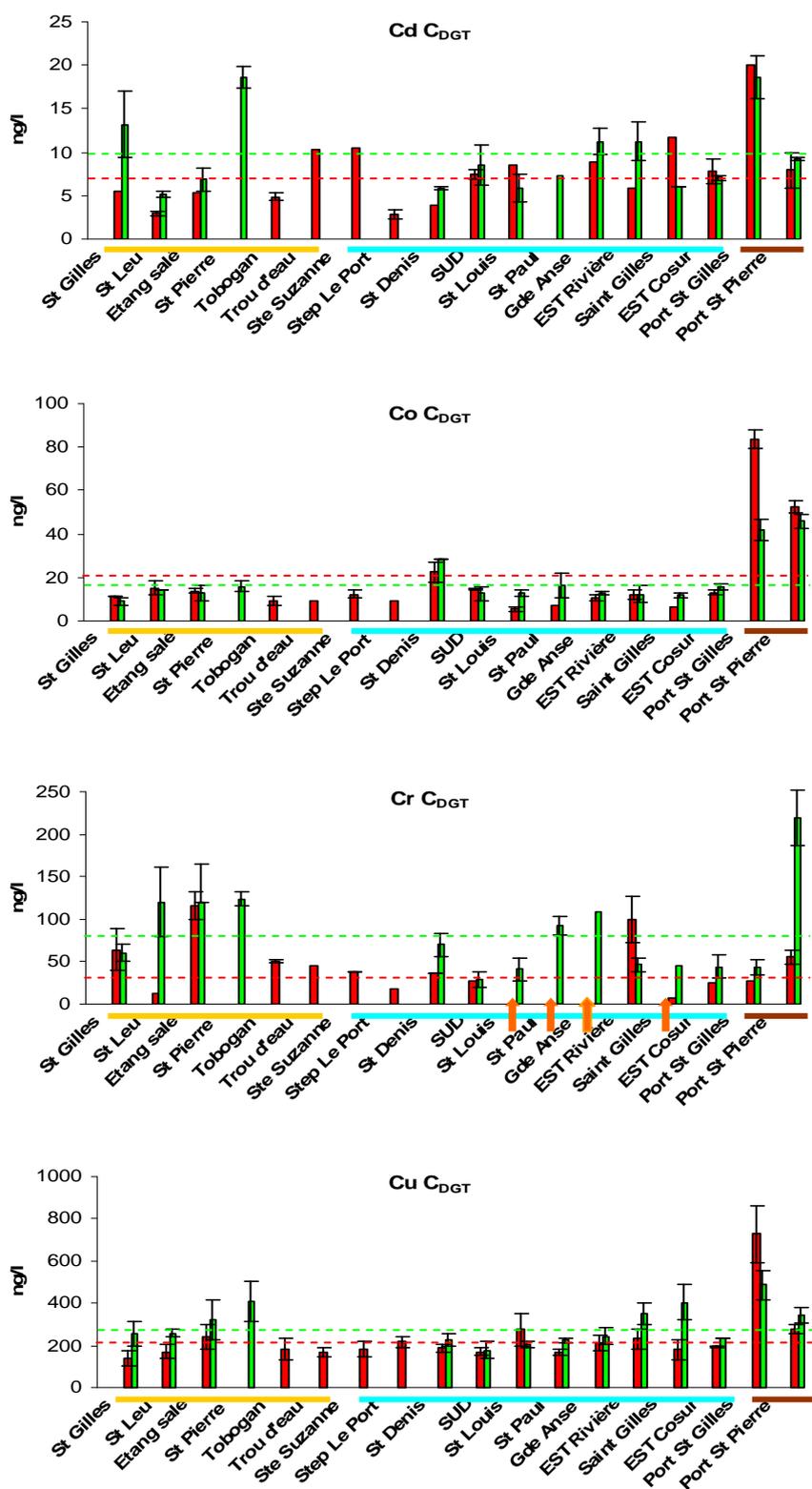


Figure 13 : Concentrations DGT moyennes mesurées aux différentes stations (en vert: période sèche; en rouge période humide).

Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron. Les concentrations correspondent: à la moyenne de 3 DGT, de 2 DGT ou dans certains cas, à la concentration calculée à partir d'un seul DGT (les 2 autres ayant dû être éliminés). Les flèches orange en abscisse indiquent les stations où les concentrations moyennes des triplicats sont inférieures aux limites de détection.

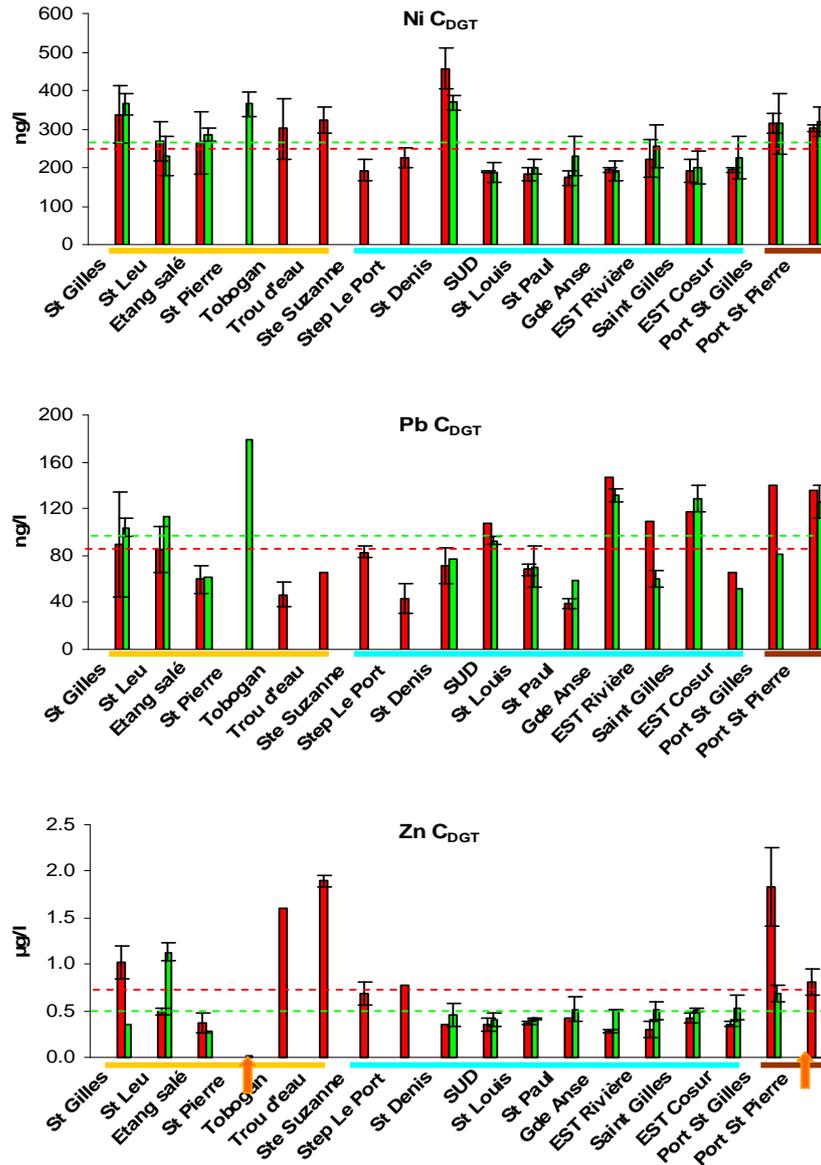


Figure 13 (suite) : Concentrations DGT moyennes mesurées aux différentes stations (en vert: période sèche; en rouge période humide).

Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron. Les concentrations correspondent: à la moyenne de 3 DGT, de 2 DGT ou dans certains cas, à la concentration calculée à partir d'un seul DGT (les 2 autres ayant dû être éliminés). Les flèches orange en abscisse indiquent les stations où les concentrations moyennes des triplicats sont inférieures aux limites de détection.

8.5. Discussion sur les résultats DGT

La comparaison des concentrations, par rapport à la moyenne de toutes les mesures, montre que pour l'ensemble des métaux (tableau 6), il y a assez peu de stations qui s'individualisent par des CDGT largement supérieures à la moyenne, mis à part le lagon de St Pierre (où il n'y a eu des mesures qu'en période sèche) et les sites portuaires (St Gilles et St Pierre) qui se marquent, pour la plupart des métaux et pour les deux périodes, par des concentrations élevées.

	Cd		Co		Cr		Cu		Ni		Pb		Zn	
	S	H	S	H	S	H	S	H	S	H	S	H	S	H
St Gilles	⊕					⊕			⊖	⊖				⊕
St Leu					⊕						⊕		⊖	
Etang salé					⊖	⊖								
St Pierre	⊖	P		P	⊖	P	⊕	P	⊖	P	⊖	P	LD	P
Tobogan	X		X		X		X		X		X		X	⊖
Trou d'eau	X	⊕	X		X		X		X	⊕	X		X	⊖
Ste Suzanne	X	⊕	X		X		X		X		X		X	
Step Le Port	P		P		P		P		P		P		P	
St Denis									⊖	⊖				
SUD												⊕		
St Louis						LD								
St Paul		LD				LD								
Gde Anse					⊕	LD					⊖	⊖		
EST Rivière						⊖								
Saint Gilles		⊕				LD	⊕				⊖	⊕		
EST Cosur														
Port St Gilles	⊖	⊖	⊖	⊖			⊖	⊖	⊕	⊕		⊖	⊕	⊖
Port St Pierre			⊖	⊖	⊖				⊕	⊕	⊖	⊖	LD	

Tableau 6 : Stations dont le C_{DGT} pour un élément donné sont significativement (⊕) ou "largement" (⊖) supérieures à la concentration moyenne (moyenne de toutes les C_{DGT} mesurées à chaque station). *S*: période sèche; *H*: période humide; *X*: stations où il n'y a eu de mise en place de DGT lors de la campagne; *P*: stations où le triplicat a été "perdu"; *LD*: stations pour lesquelles la concentration du triplicat est de l'ordre de la limite de détection.

Il est à noter que la station de la STEP du Port (mesures disponibles uniquement pour la période humide) ne présente pas de concentrations élevées en métaux traces (par rapport à toutes les autres stations).

Afin d'évaluer l'importance des C_{DGT} qui ont été mesurées, ces concentrations peuvent être comparées à des mesures DGT qui ont déjà été réalisées dans les eaux réunionnaises (tableau 7) et dans différentes masses d'eau côtières (tableau 8), plus ou moins soumises à des contaminations d'origine naturelle ou anthropique.

Tableau 7 : C_{DGT} moyennes mesurées lors de campagnes précédentes [2005: Gonzalez et al, 2005c; 2006-1 et 2006-2: mesures réalisées lors des deux expériences de "contamination/décontamination de Modioles"].

	Cd ng/l	Co ng/l	Cr ng/l	Cu ng/l	Ni ng/l	Pb ng/l	Zn µg/l
St Gilles Passe de l'Hermitage (2005)	5	10	200	50	250	10	1.8
St Leu Lagon (2005)	5	10	170	50	250	20	1.8
Trou d'eau Lagon (2005)	5	10	170	50	250	20	2.5
Rivière des pluies (2006-1)	5	60	200	27	540	7	2.7
Baie de S Paul (2006-2)	5	20	300	200	250	20	1
STEP St Denis (2005)	5	18	170	50	250	10	1.8
(2006-1)	5	55	220	47	330	13	1.8
Darse portuaire Port Ouest (2005)	10	18	170	900	250	110	4.5
(2006-1)	5	25	200	3500	300	80	5
(2006-2)	10	25	350	600	300	50	2.5

Dans l'ensemble, les concentrations moyennes mesurées (figure 13) sont comparables aux données obtenues précédemment (tableau 7). Il est à noter que les concentrations en **Cd** à St Gilles, St Pierre (période humide) et à Port St Gilles sont élevées par rapport aux campagnes précédentes. Pour le cobalt, les ports se caractérisent aussi par des concentrations importantes, notamment le port de St Gilles. Les concentrations moyennes de Cu et **Pb** déterminées lors des campagnes sèche et humide sont pour la plupart des stations supérieures aux concentrations relevées en 2005 et 2006 (tableau 7). Il n'y a que dans la baie de St Paul pour Cu et dans la darse du Port Ouest (pour Cu et **Pb**) que les concentrations sont du même ordre.

La comparaison, par rapport à des concentrations mesurées dans différents environnements marins (tableau 8), montre que :

- Pour le **cadmium**, les C_{DGT} des différentes masses d'eau étudiées (figure 13) sont du même ordre que celles déterminées dans différents environnements. Elles restent très inférieures (même au Port St Gilles) à celles qui caractérisent des masses d'eau plus ou moins contaminées par Cd, notamment la lagune de Bages, des marinas australiennes ou des zones impactées par des activités minières (Calasetta en Sardaigne).
- Pour la majorité des stations, les C_{DGT} du cobalt (figure 13) sont inférieures aux différentes valeurs évaluées dans différents environnements (tableau 8). Il n'y a que le Port St Pierre qui présente des valeurs du même ordre que les stations où les C_{DGT} sont les plus élevées comme certaines masses d'eau du littoral méditerranéen français: Fos et Etang de Berre (Gonzalez *et al*, 2009), à Porto Torres (tableau 8) ou au niveau de la STEP de St Denis et au débouché de la Rivière des Pluies en 2006 (tableau 7). Les concentrations les plus fortes mesurées au Port St Gilles (en période humide) sont équivalentes à celles mesurées dans l'étang de Thau (Gonzalez *et al*, 2009). Ce sont, à notre connaissance, les 2 sites où Co présente les C_{DGT} les plus élevées qui aient été mesurées.
- Les C_{DGT} du chrome de toutes les stations (figure 13) sont du même ordre que celles mesurées dans différents environnements (tableau 8). Même les fortes concentrations caractérisant Port St Pierre en période sèche sont largement inférieures à celles qui ont été déterminées dans la baie de Canari, Rosignano, Porto Torres (tableau 8) ou dans la darse du Port Ouest en 2006 (tableau 7).

- L'ensemble des masses d'eaux (figure 13) se caractérise par des C_{DGT} moyennes en cuivre du même ordre que la majorité des différents environnements présentés au tableau 8. Le port St Gilles s'individualise par de très fortes valeurs (notamment en période humide), ces concentrations sont du même ordre que celles que l'on peut rencontrer dans la plupart des masses d'eau évaluées en Méditerranée, mais sont inférieures à celles qui ont été mesurées dans un site contaminé (Port de San Diego, tableau 8) ou dans la darse du Port Ouest (tableau 7).
- La majorité des C_{DGT} en **nickel** sont comparables à la plupart des concentrations déterminées dans différents milieux et celles mesurées lors des campagnes précédentes (tableaux 7 et 8). Les concentrations les plus élevées (STEP de St Denis) sont supérieures à celles qui ont été mesurées sur le même site en 2005 et 2006 (tableau 7) mais restent très inférieures à celles rencontrées dans différents sites méditerranéens (tableau 8).
- Pour les mêmes sites, les C_{DGT} en **plomb** sont plus importantes lors des deux campagnes 2008 et 2009 (figure 13) que lors des mesures précédentes (tableau 7). Les C_{DGT} les plus élevées (> 100 ng/l) sont comparables à celles qui ont été mesurées dans différents sites, mais restent inférieures à celles qui ont été mises en évidence dans la baie du Lazaret, Porto Torres ou dans un estuaire australien (tableau 8).
- Mis à part pour St Denis, les C_{DGT} en zinc déterminées en 2005 et 2006 (tableau 7) sont comparables, pour les mêmes sites, à celles réalisées dans le cadre de cette étude (figure 13). Pour la majorité des sites étudiés les teneurs sont du même ordre que celles que l'on rencontre dans différents milieux (tableau 8) et restent très inférieures aux concentrations qui ont pu être mesurées dans des eaux de la lagune de Bages, la baie du Lazaret ou dans certaines marinas australiennes (tableau 8).

Les concentrations moyennes en **Cd** et **Cr** sont plus élevées pendant la période sèche tandis que **Zn** montre une tendance inverse (figure 13). Pour les autres métaux il n'y a pas de tendance notable pouvant être liée à la période de la campagne.

Tableau 8 : Concentrations en métaux dissous mesurées par DGT (C_{DGT}) dans diverses masses d'eau marines [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; (10) Gonzalez *et al*, 2009; (11) Zhang *et al* (1996); (12) Munksgaard and Parry (2003); (13) Webb and Keough (2002); (14) Li *et al* (2005); (15) Stark *et al* (2006); (16) Larner *et al* (2006); (17) Dunn *et al*, (2003); (18) Dunn *et al* (2007); (19) Twiss and Moffett (2002); (20) Zhang and Davison, (1995).

	C_{DGT}	Site	Référence
Cd	ng/l		
	63 à 65	Lagune de Bages	3
	8 à 13	Lagune de Thau	1, 2
	2 à 8	Rade de Marseille	3, 4, 5
	10 à 30	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
	4 à 10	Rade de Toulon	6
	4 à 14	Baie de Calvi (Corse)	6
	5 à 16	Baie de Canari (Corse)	6
	4 à 8 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	10 à 35 (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calassetta)	8
	3 à 13	Porto-Torres (Sardaigne)	6
	4 à 8	Rosignano (Livourne)	6
	12.4 à 18.8	Eaux littorales libanaises (influence usines)	
	5.8 à 7.2	Eaux littorales libanaises (site peu anthropisé)	
	35 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
	10 (moy)	Eaux côtières (N-Australie)	12
	10 à 80	Marinas australiennes	13
	26 (moy)	Baie Australienne	14
	30 (moy)	Baies de l'Antarctique Est	15
	35 à 50	Baie de l'Antarctique Est	16
Co	ng/l		
	17 à 21	Lagune de Thau	1, 2
	8 à 22	Rade de Marseille	3, 4, 5
	7 à 8	Rade de Toulon	6
	6 à 7	Baie de Calvi (Corse)	6
	11 à 17	Baie de Canari (Corse)	6
	15 à 45 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	9 à 40	Porto-Torres (Sardaigne)	6
	6 à 11	Rosignano (Livourne)	6
	31 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
	20 (moy)	Eaux côtières (N-Australie)	12
	Cr	ng/l	
50 à 662		Lagune de Thau	1, 2
70 à 280		Rade de Marseille	3, 4, 5
22 à 208		Rade de Toulon	6
17 à 97		Baie de Calvi (Corse)	6
55 à 418		Baie de Canari (Corse)	6
176 à 342 (moy)		20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
243 à 368		Porto-Torres (Sardaigne)	6
599 à 633		Rosignano (Livourne)	6
347 (moy)		Atlantique nord (40m)	11
Cu	ng/l		
	550 (moy)	Lagune de Bages	3
	28 à 710	Lagune de Thau	1, 2
	5 à 170	Rade de Marseille	3, 4, 5
	330 à 530	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
	67 à 208	Rade de Toulon	6
	53 à 130	Baie de Calvi (Corse)	6
	110 à 362	Baie de Canari (Corse)	6
	604 à 1007 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10

C_{DGT}	Site	Référence
9 à 38 (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
85 à 452	Porto-Torres (Sardaigne)	6
138 à 149	Rosignano (Livourne)	6
150 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
120 (moy)	Eaux côtières (N-Australie)	12
300 à 220	Marinas australiennes	13
250 (moy)	Baie Australienne	14
100 à 500	Estuaire subtropical australien	17
130 à 310	Lagon australien	18
800 à 2400	Site contaminé (Port de San Diego, EU)	19
6 à 8	Site "propre" (Vineyard Sound, EU)	
550 (moy)	Baie de l'Antarctique Est	15
Ni		
ng/l		
1510 (moy)	Lagune de Bages	3
109 à 291	Lagune de Thau	1, 2
240 à 360	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
134 à 790	Rade de Toulon	6
250 à 400	Rade de Marseille	3, 4, 5
159 à 533	Baie de Calvi (Corse)	6
110 à 1398	Baie de Canari (Corse)	6
328 à 472 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
55 à 65 (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
207 à 463	Porto-Torres (Sardaigne)	6
192 à 201	Rosignano (Livourne)	6
265 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
100 à 400	Estuaire subtropical australien	17
50 à 190	Lagon australien	18
200 (moy)	Baie de l'Antarctique Est	15
100 à 400	Baie de l'Antarctique Est	16
Pb		
ng/l		
15 à 76	Lagune de Bages	3
4 à 39	Lagune de Thau	1, 2
20 à 100	Rade de Marseille	3, 4, 5
50 à 260	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
31 à 83	Rade de Toulon	6
25 à 75	Baie de Calvi (Corse)	6
20 à 150	Baie de Canari (Corse)	6
16 à 248 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
50 à 147 (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
50 à 165	Porto-Torres (Sardaigne)	6
33 à 43	Rosignano (Livourne)	6
12.9 à 20.9	Eaux littorales libanaises (influence usines)	9
7.6 à 12.2	Eaux littorales libanaises (site peu anthropisé)	
106 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
25 (moy)	Eaux côtières (N-Australie)	12
10 à 60	Marinas australiennes	13
50 à 300	Estuaire subtropical australien	17
40 à 160	Lagon australien	18
Zn		
µg/l		
8 (moy)	Lagune de Bages	3
0.3 à 2	Lagune de Thau	1, 2
1 à 2	Rade de Marseille	3, 4, 5
2 à 25	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
2.2 à 8.4 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
0.77 (moy)	Menai Straits (GB) Bras de mer (S= 32)	20
2 à 20	Marinas australiennes	13
1 à 4.5	Estuaire subtropical australien	17
0.43 à 3.88	Lagon australien	18

8.6. Résultats POCIS

8.6.1. Conditions d'immersion

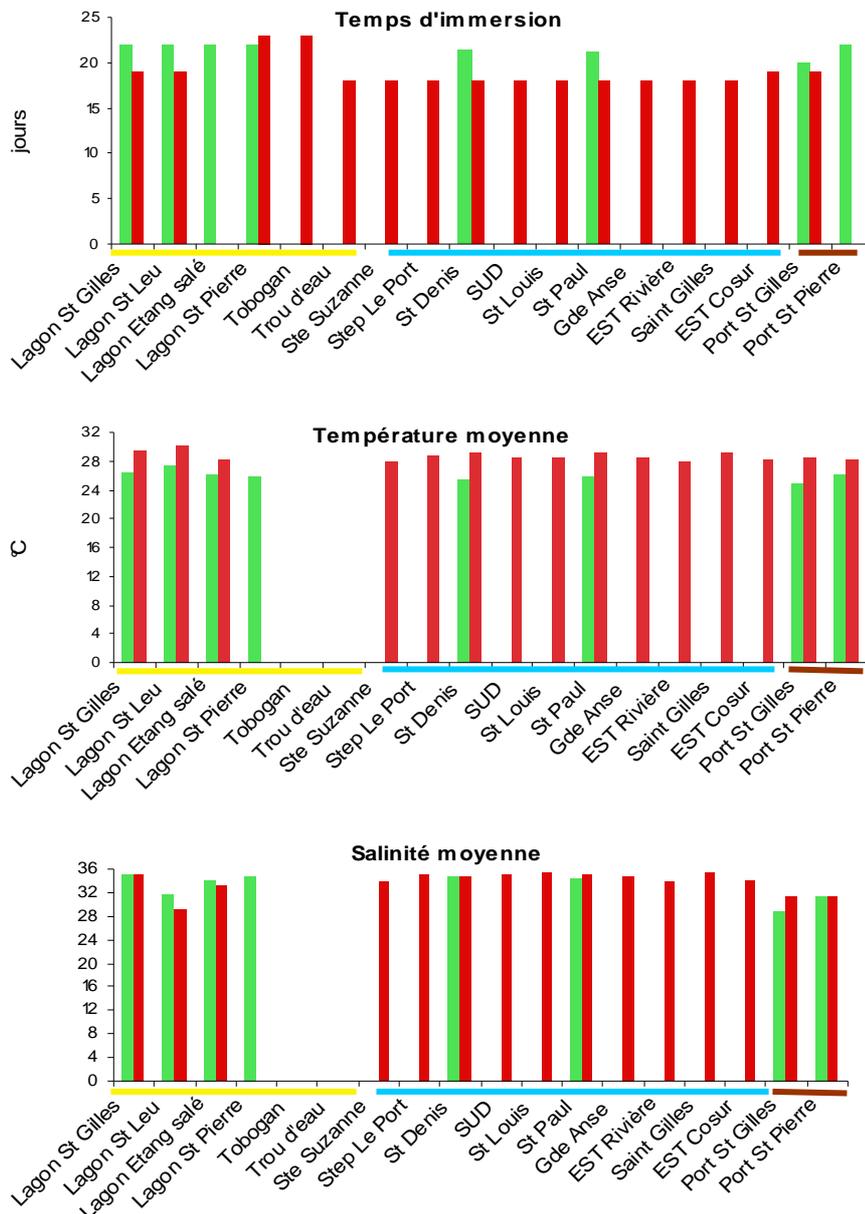


Figure 14 : Temps d'immersion, température et salinité lors des opérations de mise en place et de récupération des POCIS (en vert: période sèche; en rouge période humide). Les températures et les salinités indiquées à chaque station sont la moyenne des valeurs mesurées lors de l'immersion et lors de la récupération des POCIS. Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron.

Les temps d'immersion des POCIS sont de: 20 à 22 jours en période sèche et 18 à 23 jours en période humide (figure 14).

Lors de la période humide (figure 14), les POCIS ont été posés dans les lagons (sauf à Tobogan et Trou d'Eau) et ports le 19 avril. La pose des stations "mer ouverte" (ainsi que dans les sites Tobogan et Trou d'Eau) a eu lieu début mars.

Pour l'ensemble des sites (figure 14), la période humide se marque par une augmentation de la température moyenne des eaux (de l'ordre de 5°C). La salinité moyenne des eaux varie assez peu entre les 2 périodes d'immersion.

Trois stations (St Leu, les ports de St Pierre et de St Gilles), quelque soit la période se marquent par des salinités moyennes plus faibles. Les stations de St Leu et Etang salé sont les seules où l'on peut noter une dessalure des eaux lors de la période humide.

8.6.2. Pesticides (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras)

Sur les 57 molécules de pesticides ont été recherchées (cf § 6.2) seules 8 molécules ont été détectées dans les POCIS: l'**atrazine**, le **diuron** et ses métabolites (DCPMU, DCPU et 124 dichlorodiphénylurée), l'irgarol, l'**isoproturon** et la terbuthylazine (tableau 9) à des niveaux de concentrations faibles. Les autres composés faisant partie des substances prioritaires n'ont pas été détectés (**alachlore**, **chlorfenpvinphos**, **chlorpyrifos-ethyl**, **endosulfan**, **simazine**, **trifluraline**).

Les composés les plus présents sont l'irgarol et le **diuron** qui sont deux herbicides utilisés dans certaines peintures antisalissures pour bateaux.

Tableau 9 : Concentrations en pesticides mesurées dans les POCIS (ng.g⁻¹). [atrazine (atr), 124 dichlorodiphénylurée (124), 134 dichlorodiphénylurée (DCPU), 1343dichlorodiphénylurée (DCPMU), diuron (diu), irgarol (irg), isoproturon (iso), terbuthylazine (ter)].

Les stations réalisées dans les lagons sont surlignées par en jaune, celles du champ proche en bleu et dans les ports en marron.

			atr ng.g ⁻¹	124 ng.g ⁻¹	DCPU ng.g ⁻¹	DCPMU ng.g ⁻¹	diu ng.g ⁻¹	irg ng.g ⁻¹	iso ng.g ⁻¹	ter ng.g ⁻¹
St Gilles	LH	Saison sèche	nd	nd	nd	nd	nd	6	nd	nd
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	nd	5	nd	5
St Leu	LSL	Saison sèche	7	nd	nd	nd	2	8	nd	nd
		Saison humide	nd	nd	3	1	7	5	nd	nd
Etang salé	LES	Saison sèche	2	nd	nd	nd	nd	5	nd	nd
		Saison humide	11	nd	nd	nd	nd	6	1	nd
St Pierre	LSP	Saison sèche	3	nd	nd	nd	1	2	nd	nd
		Saison humide								
Tobogan	TOB	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	22	nd	nd	nd	nd	5	nd	nd
Trou d'eau	TD	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	nd	13	nd	nd
Ste Suzanne	3SZ	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	13	nd	nd	nd	4	16	nd	nd
Step Le Port	2SLP	Saison sèche								
		Saison humide	7	nd	nd	nd	1	5	nd	nd
St Denis	1SD	Saison sèche	11	nd	nd	nd	1	nd	nd	nd
		Saison humide	5	nd	nd	nd	6	32	nd	nd
SUD	7BV	Saison sèche								
		Saison humide	5	nd	nd	nd	1	8	nd	nd
St Louis	9EG	Saison sèche								
		Saison humide	8	nd	nd	nd	nd	6	nd	nd
St Paul	4ESP	Saison sèche	nd	nd	nd	nd	nd	11	nd	nd
		Saison humide	nd	nd	2	nd	nd	2	nd	4

Gde Anse	13SJ	Saison sèche								
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	nd	9	nd	7
EST Rivière	3RI	Saison sèche								
		Saison humide	4	nd	nd	1	1	1	nd	4
Saint Gilles	5FSG	Saison sèche								
		Saison humide	6	nd	nd	nd	nd	8	nd	nd
EST Cosur	3CO	Saison sèche								
		Saison humide	13	nd	nd	nd	1	6	nd	nd
Port St Gilles	5PSG	Saison sèche	3	nd	5	25	400	167	nd	1
		Saison humide	18	1	1	12	109	946	nd	nd
Port St Pierre	12PSP	Saison sèche	10	nd	nd	1	34	6	nd	4
		Saison humide	10	nd	6	5	54	nd	nd	6

A partir des concentrations en pesticides mesurées dans les POCIS, du temps d'exposition de chaque POCIS et du taux d'échantillonnage de chaque composé (Rs), la concentration moyenne dans l'eau durant la période d'exposition a été calculée (cf § 7.5.2). Les Rs utilisés ont été déterminés pour une eau marine de salinité 35 dans des conditions moyennement agitées (Belles 2009). Les concentrations calculées (tableau 10 et figure 15) sont très faibles, de l'ordre du ng/l. Ce niveau de détection n'aurait pas pu être atteint par les techniques d'échantillonnage classiques.

On peut noter que le site de Port Saint Gilles présente une concentration en irgarol plus importante que les autres sites, respectivement 3,9 ng/l durant la saison sèche et 25,5 ng/l durant la saison humide.

Tableau 10 : Concentrations en pesticides dans l'eau exprimées (ng/l). [atrazine (atr), 124 dichlorodiphénylurée (124), 134 dichlorodiphénylurée (DCPU), 1343dichlorodiphénylurée (DCPMU), diuron (diu), irgarol (irg), isoproturon (iso), terbuthylazine (ter)].

Les stations réalisées dans les lagons sont surlignées par en jaune, celles du champ proche en bleu et dans les ports en marron.

			atr ng/l	124 ng/l	DCPU ng/l	DCPMU ng/l	diu ng/l	irg ng/l	iso ng/l	ter ng/l
St Gilles	LH	Saison sèche	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	nd	nd
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	nd	0,1
St Leu	LSL	Saison sèche	0,2	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	nd
		Saison humide	nd	nd	0,1	nd	0,2	0,1	nd	nd
Etang salé	LES	Saison sèche	0,1	nd	nd	nd	nd	0,1	nd	nd
		Saison humide	0,4	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	nd
St Pierre	LSP	Saison sèche	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		Saison humide								
Tobogan	TOB	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	0,7	nd	nd	nd	nd	0,1	nd	nd
Trou d'eau	TD	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	nd	0,3	nd	nd
Ste Suzanne	3SZ	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	0,5	nd	nd	nd	0,1	0,4	nd	nd
Step Le Port	2SLP	Saison sèche								
		Saison humide	0,3	nd	nd	nd	nd	0,1	nd	nd
St Denis	1SD	Saison sèche	0,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
		Saison humide	0,2	nd	nd	nd	0,2	0,9	nd	nd
SUD	7BV	Saison sèche								
		Saison humide	0,2	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	nd
St Louis	9EG	Saison sèche								
		Saison humide	0,3	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	nd
St Paul	4ESP	Saison sèche	nd	nd	nd	nd	nd	0,3	nd	nd
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	nd	0,1
Gde Anse	13SJ	Saison sèche								
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	0,2
EST Rivière	3RI	Saison sèche								
		Saison humide	0,2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,1
Saint Gilles	5FSG	Saison sèche								

		Saison humide	0,2	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	nd
EST Cosur	3CO	Saison sèche								
		Saison humide	0,5	nd	nd	nd	nd	0,2	nd	nd
Port St Gilles	5PSG	Saison sèche	0,1	nd	0,1	0,6	8,9	3,9	nd	nd
		Saison humide	0,7	nd	nd	0,3	2,8	25,5	nd	nd
Port St Pierre	12PSP	Saison sèche	0,3	nd	nd	nd	0,8	0,1	nd	0,1
		Saison humide	0,4	nd	0,1	0,1	1,4	nd	nd	0,2

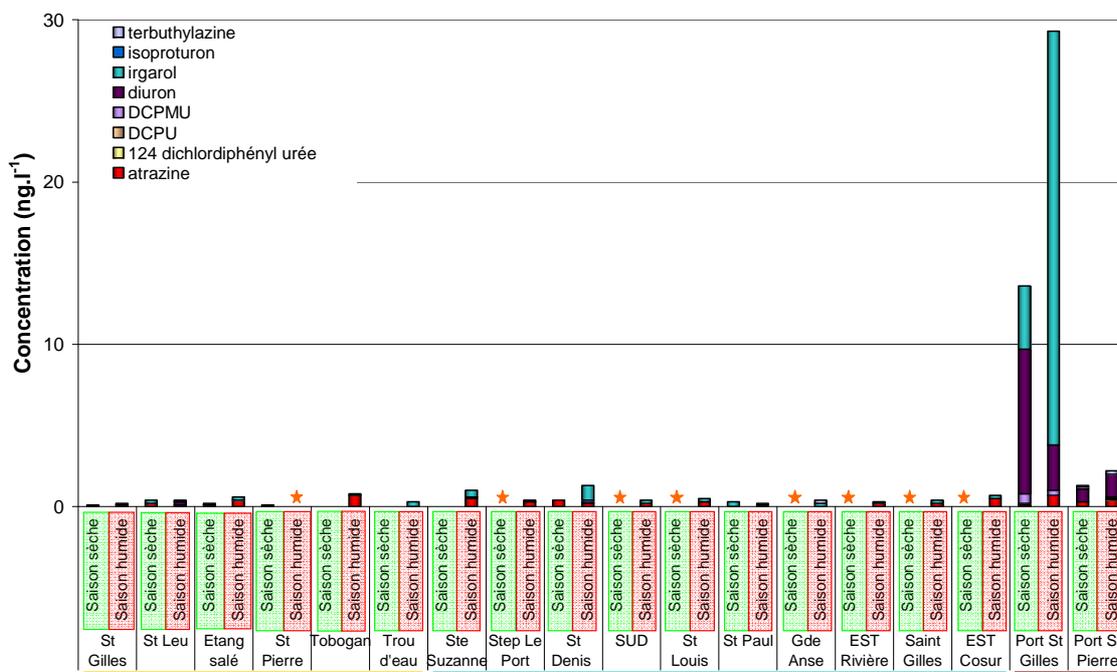


Figure 15 : Concentrations en pesticides dans l'eau (en vert: période sèche; en rouge: période humide). Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron. Les étoiles orange marquent les stations pour lesquelles les POCIS n'ont pas été récupérés.

8.6.3. Alkylphénols (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras)

Dans le cadre de cette étude 6 molécules ont été recherchées: 4-ter-Octylphénol (OP), 4-Nonylphénol (NP), Acide Nonylphénoxy acétique (NP1EC), Bisphénol A (BPA), 4-Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), 4-Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO).

Toutes ces molécules ont été retrouvées à des niveaux plus ou moins importants (tableau 12).

Tableau 12 : Concentrations en alkylphénols mesurées dans les POCIS (ng.g⁻¹).

[4-ter-Octylphénol (OP), 4-Nonylphénol (NP), Acide Nonylphénoxy acétique (NP1EC), Bisphénol A (BPA), 4-Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), 4-Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO)].

Les stations réalisées dans les lagons sont surlignées par en jaune, celles du champ proche en bleu et dans les ports en marron.

			OP ng.g ⁻¹	4 np ng.g ⁻¹	BPA ng.g ⁻¹	NP1EC ng.g ⁻¹	NP2EO ng.g ⁻¹	NP1EO ng.g ⁻¹
St Gilles	LH	Saison sèche	nd	35	nd	5	8	14
		Saison humide	2	nd	nd	3	Nd	3
St Leu	LSL	Saison sèche	120	110	nd	9	Nd	32
		Saison humide	9	7	16	4	Nd	4
Etang salé	LES	Saison sèche	nd	32	nd	nd	3	18
		Saison humide	18	nd	nd	nd	Nd	nd
St Pierre	LSP	Saison sèche	7	87	nd	7	4	10
		Saison humide						
Tobogan	TOB	Saison sèche	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	3	52	nd	3	Nd	nd
Trou d'eau	TD	Saison sèche	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	8	82	nd	6	Nd	7
Ste Suzanne	3SZ	Saison sèche	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	21	33	nd	7	3	34
Step Le Port	2SLP	Saison sèche						
		Saison humide	12	29	nd	nd	Nd	6
St Denis	1SD	Saison sèche	nd	nd	nd	nd	Nd	13
		Saison humide	18	nd	nd	20	Nd	1
SUD	7BV	Saison sèche						
		Saison humide	14	24	nd	nd	Nd	nd
St Louis	9EG	Saison sèche						
		Saison humide	12	nd	nd	nd	Nd	nd
St Paul	4ESP	Saison sèche	5	80	nd	nd	Nd	13
		Saison humide	5	34	3	nd	Nd	nd
Gde Anse	13SJ	Saison sèche						
		Saison humide	12	182	nd	3	Nd	nd
EST Rivière	3RI	Saison sèche						
		Saison humide	20	30	2	nd	Nd	12
Saint Gilles	5FSG	Saison sèche						
		Saison humide	nd	15	nd	1	Nd	nd
EST Cosur	3CO	Saison sèche						
		Saison humide	nd	nd	nd	19	nd	nd
Port St Gilles	5PSG	Saison sèche	nd	14	nd	nd	8	24
		Saison humide	3	nd	512	6	nd	8
Port St Pierre	12PSP	Saison sèche	1	37	17	nd	3	13
		Saison humide	3	nd	nd	nd	nd	nd

A partir des concentrations en alkylphénols mesurées dans les POCIS, du temps d'exposition et du taux d'échantillonnage de chaque composé (Rs), la concentration moyenne des alkylphénols dans l'eau durant la période d'exposition a été calculée (cf § 7.5.2). Les Rs utilisés ont été déterminés pour une eau marine de salinité 35 dans des conditions correspondant à une agitation modérée (Belles 2009). Il est à noter qu'il n'existe à ce jour aucune valeur de Rs en eau marine pour les alkylphénols.

Globalement les concentrations en alkylphénols dans l'eau ne dépassent pas 50 ng/l (tableau 13 et figure 16). Les seuls points qui dépassent cette concentration sont Port Saint Gilles et de Grande Anse. Les 2 composés majoritairement retrouvés dans les masses d'eau sont le 4-NP, le NP1EO. Le BPA est également présent sur le site de Saint Gilles pendant la saison humide.

Tableau 13 : Concentrations en alkylphénols mesurées dans l'eau (ng/l).

[4-ter-Octylphénol (OP), 4-Nonylphénol (NP), Acide Nonylphénoxy acétique (NP1EC), Bisphénol A (BPA), 4-Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), 4-Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO)].

Les stations réalisées dans les lagons sont surlignées par en jaune, celles du champ proche en bleu et dans les ports en marron.

			OP ng/l	4 np ng/l	BPA ng/l	NP1EC ng/l	NP2EO ng/l	NP1EO ng/l
St Gilles	LH	Saison sèche	nd	15,7	nd	0,1	10,8	12,9
		Saison humide	0,2	nd	nd	0,1	nd	3,1
St Leu	LSL	Saison sèche	10,9	50,0	nd	0,3	nd	29,8
		Saison humide	0,9	3,8	12,0	0,1	nd	4,3
Etang salé	LES	Saison sèche	nd	14,4	nd	nd	3,6	17,0
		Saison humide	1,9	nd	nd	nd	nd	nd
St Pierre	LSP	Saison sèche	0,6	39,7	nd	0,2	5,3	9,5
		Saison humide						
Tobogan	TOB	Saison sèche	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	0,3	23,7	nd	0,1	nd	nd
Trou d'eau	TD	Saison sèche	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	0,7	37,3	nd	0,2	nd	6,9
Ste Suzanne	3SZ	Saison sèche	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	2,3	18,3	nd	0,3	5,2	39,2
Step Le Port	2SLP	Saison sèche						
		Saison humide	1,3	16,1	nd	nd	nd	6,4
St Denis	1SD	Saison sèche	nd	nd	nd	nd	nd	13,1
		Saison humide	2,0	nd	nd	0,7	nd	0,6
SUD	7BV	Saison sèche						
		Saison humide	1,5	13,3	nd	nd	nd	nd
St Louis	9EG	Saison sèche						
		Saison humide	1,4	nd	nd	nd	nd	nd
St Paul	4ESP	Saison sèche	0,5	38,2	nd	nd	nd	12,8
		Saison humide	0,6	19,0	2,4	nd	nd	nd
Gde Anse	13SJ	Saison sèche						
		Saison humide	1,4	101,1	nd	0,1	nd	nd
EST Rivière	3RI	Saison sèche						
		Saison humide	2,2	16,5	1,5	nd	nd	13,3
Saint Gilles	5FSG	Saison sèche						
		Saison humide	nd	8,1	nd	nd	nd	nd
EST Cosur	3CO	Saison sèche						
		Saison humide	nd	nd	nd	0,7	nd	nd
Port St Gilles	5PSG	Saison sèche	nd	6,2	nd	nd	10,4	22,3
		Saison humide	0,3	nd	393,1	0,2	nd	9,2
Port St Pierre	12PSP	Saison sèche	0,1	16,6	11,4	nd	4,1	12,3
		Saison humide	0,3	nd	nd	nd	nd	nd

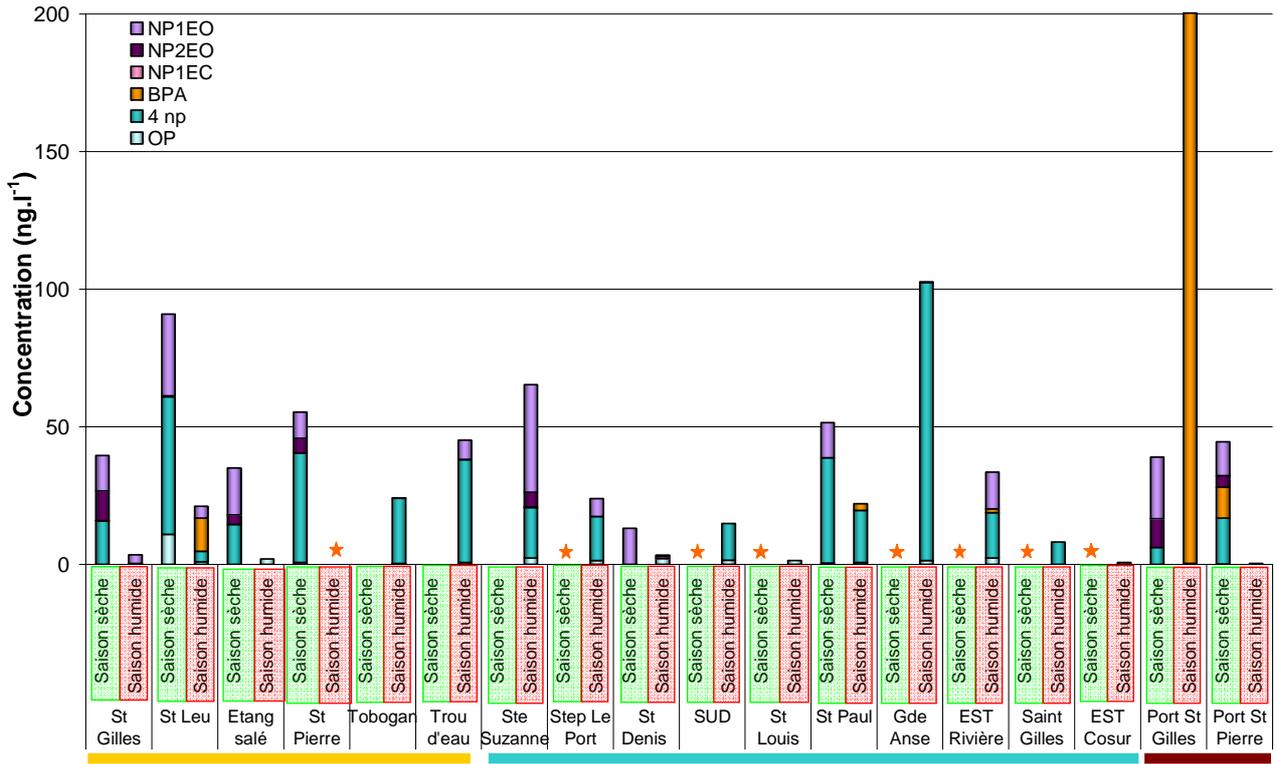


Figure 16 : Concentrations en alkylphénols dans l'eau (en vert: période sèche; en rouge: période humide). Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron. Les étoiles orange marquent les stations pour lesquelles les POCIS n'ont pas été récupérés.

8.6.4. Substances Pharmaceutiques

Sur les 21 substances pharmaceutiques recherchées dans le cadre de cette étude (cf § 6.2) seules 10 ont été détectées (tableau 14) : l'aspirine, la caféine, la carbamazépine, le diazépam, le diclophénac, le gemfibrozil, l'ibuprofène, le paracétamol, la terbutaline et la théophylline.

Tableau 14 : Concentrations en substances pharmaceutiques mesurées dans les POCIS (ng.g⁻¹). [Aspirine (asp), caféine (caf), carbamazépine (car), diazépam (dzp), diclofenac (dic), gemfibrozil (gem), ibuprofène (ibu), paracétamol (par), terbutaline (ter), théophylline (the)]. Les stations réalisées dans les lagons sont surlignées par en jaune, celles du champ proche en bleu et dans les ports en marron.

			asp ng.g ⁻¹	caf ng.g ⁻¹	car ng.g ⁻¹	dzp ng.g ⁻¹	dic ng.g ⁻¹	gem ng.g ⁻¹	ibu ng.g ⁻¹	par ng.g ⁻¹	ter ng.g ⁻¹	the ng.g ⁻¹
St Gilles	LH	Saison sèche	nd	38	3	nd	nd	nd	nd	nd	1	18
		Saison humide	nd	14	3	nd	7	nd	nd	nd	1	7
St Leu	LSL	Saison sèche	nd	28	10	nd	4	nd	nd	nd	1	13
		Saison humide	nd	20	24	nd	18	nd	nd	nd	1	6
Etang salé	LES	Saison sèche	nd	19	nd	nd	nd	nd	nd	nd	2	17
		Saison humide	nd	7	nd	nd	7	nd	nd	nd	1	5
St Pierre	LSP	Saison sèche	nd	14	nd	nd	2	nd	nd	nd	1	10
		Saison humide										
Tobogan	TOB	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	nd	nd	1	nd	10	nd	nd	nd	1	nd
Trou d'eau	TD	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	nd	25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	11
Ste Suzanne	3SZ	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	nd	24	nd	nd	8	nd	nd	7	1	7
Step Le Port	2SLP	Saison sèche										
		Saison humide	nd	38	nd	nd	3	nd	nd	nd	2	nd
St Denis	1SD	Saison sèche	nd	138	3	nd	nd	2	nd	40	nd	10
		Saison humide	nd	105	2	nd	6	1	nd	18	1	9
SUD	7BV	Saison sèche										
		Saison humide	nd	13	nd	nd	6	nd	nd	nd	1	5
St Louis	9EG	Saison sèche										
		Saison humide	nd	12	nd	nd	8	nd	nd	nd	1	2
St Paul	4ESP	Saison sèche	nd	22	nd	nd	3	nd	nd	nd	1	10
		Saison humide	nd	29	nd	nd	4	nd	nd	nd	2	4
Gde Anse	13SJ	Saison sèche										
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	7	nd	nd	nd	nd	2
EST Rivière	3RI	Saison sèche										
		Saison humide	54	nd	nd	nd	2	nd	74	nd	1	6
Saint Gilles	5FSG	Saison sèche										
		Saison humide	nd	14	nd	2	2	nd	nd	nd	1	4
EST Cosur	3CO	Saison sèche										
		Saison humide	nd	32	nd	4	4	nd	nd	nd	1	5
Port St Gilles	5PSG	Saison sèche	nd	65	2	nd	nd	nd	nd	11	1	18
		Saison humide	nd	61	3	nd	6	nd	nd	nd	1	8
Port St Pierre	12PSP	Saison sèche	nd	17	2	nd	nd	nd	nd	nd	1	9
		Saison humide	nd	39	2	nd	16	nd	nd	nd	1	7

A partir des concentrations en substances pharmaceutiques mesurées dans les POCIS, du temps d'exposition de chaque POCIS et du taux d'échantillonnage de chaque composé (Rs), la concentration moyenne dans l'eau durant la période d'exposition a été calculée. Les Rs utilisés ont été déterminés au LPTC (Université Bordeaux 1) en conditions contrôlées. Les concentrations dans l'eau exprimées en ng/l sont présentées dans le tableau 15 et la figure 17.

Tableau 15 : Concentrations en substances pharmaceutiques mesurées dans l'eau (ng/l).
 [Aspirine (asp), caféine (caf), carbamazépine (car), diazepam (dzp), diclofenac (dic), gemfibrozil (gem), ibuprofène (ibu), paracétamol (par), terbutaline (ter), théophylline (the)].
 Les stations réalisées dans les lagons sont surlignées par en jaune, celles du champ proche en bleu et dans les ports en marron.

			asp ng/l	caf ng/l	car ng/l	dzp ng/l	dic ng/l	gem ng/l	ibu ng/l	par ng/l	ter ng/l	the ng/l
St Gilles	LH	Saison sèche	nd	6,7	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	3,3
		Saison humide	nd	2,8	0,2	nd	0,6	nd	nd	nd	0,1	1,5
St Leu	LSL	Saison sèche	nd	5,0	0,4	nd	0,3	nd	nd	nd	0,1	2,3
		Saison humide	nd	4,1	1,1	nd	1,6	nd	nd	nd	0,1	1,2
Etang salé	LES	Saison sèche	nd	3,4	nd	nd	nd	nd	nd	nd	0,2	3,0
		Saison humide	nd	1,5	nd	nd	0,6	nd	nd	nd	0,1	1,0
St Pierre	LSP	Saison sèche	nd	2,5	nd	nd	0,1	nd	nd	nd	0,1	1,9
		Saison humide										
Tobogan	TOB	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	nd	nd	0,1	nd	0,8	nd	nd	nd	0,1	nd
Trou d'eau	TD	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	nd	4,5	nd	2,0						
Ste Suzanne	3SZ	Saison sèche	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
		Saison humide	nd	5,2	nd	nd	0,7	nd	nd	10,4	0,1	1,6
Step Le Port	2SLP	Saison sèche										
		Saison humide	nd	8,3	nd	nd	0,3	nd	nd	nd	0,2	nd
St Denis	1SD	Saison sèche	nd	25,8	0,1	nd	nd	0,1	nd	54,5	nd	1,8
		Saison humide	nd	22,9	0,1	nd	0,6	0,1	nd	28,1	0,1	1,9
SUD	7BV	Saison sèche										
		Saison humide	nd	2,8	nd	nd	0,6	nd	nd	nd	0,1	1,1
St Louis	9EG	Saison sèche										
		Saison humide	nd	2,5	nd	nd	0,8	nd	nd	nd	0,1	0,5
St Paul	4ESP	Saison sèche	nd	4,2	nd	nd	0,3	nd	nd	nd	0,1	1,8
		Saison humide	nd	6,4	nd	nd	0,4	nd	nd	nd	0,2	0,9
Gde Anse	13SJ	Saison sèche										
		Saison humide	nd	nd	nd	nd	0,7	nd	nd	nd	nd	0,4
EST Rivière	3RI	Saison sèche										
		Saison humide	60,2	nd	nd	nd	0,2	nd	5,1	nd	0,1	1,3
Saint Gilles	5FSG	Saison sèche										
		Saison humide	nd	3,1	nd	nd	0,2	nd	nd	nd	0,1	1,0
EST Cosur	3CO	Saison sèche										
		Saison humide	nd	7,0	nd	nd	0,4	nd	nd	nd	0,1	1,1
Port St Gilles	5PSG	Saison sèche	nd	11,7	0,1	nd	nd	nd	nd	13,8	0,1	3,2
		Saison humide	nd	12,6	0,2	nd	0,5	nd	nd	nd	0,1	1,6
Port St Pierre	12PSP	Saison sèche	nd	3,0	0,1	nd	nd	nd	nd	nd	0,1	1,7
		Saison humide	nd	8,2	0,1	nd	1,4	nd	nd	nd	0,1	1,4

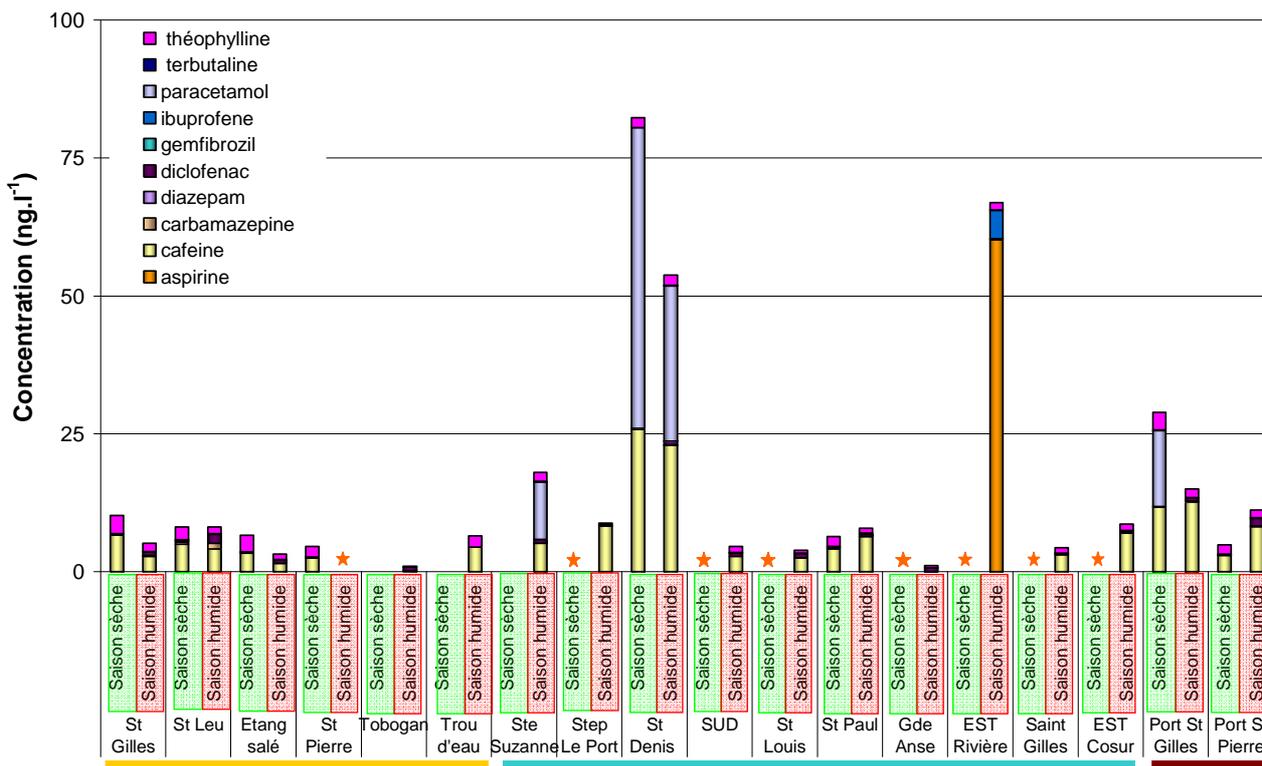


Figure 17 : Concentrations en substances pharmaceutiques dans l'eau (en vert: période sèche; en rouge: période humide). Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron. Les étoiles oranges marquent les stations pour lesquelles les POCIS n'ont pas été récupérés.

Il n'existe pas à ce jour de données NQE pour les substances pharmaceutiques, mais les mesures réalisées dans le cadre de cette étude sont comparables à celles obtenues dans différents sites de Méditerranée (tableau 16).

Tableau 16 : Concentrations en substances pharmaceutiques retrouvées dans différentes masses d'eau méditerranéennes (Gonzalez *et al*, 2009).

	Concentration ng/l
aspirine	200 à 8000 *
caféine	7,7 à 32,6
carbamazépin	0,0 à 12,2
diazepam	0,1 à 0,3
diclofenac	0,1 à 1,2
fluoxetine	0,1 à 0,1
gemfibrozil	0,3 à 5,0
paracétamol	nd
paracétamol	2 à 600 *
salbutamol	0,1 à 0,1
terbutaline	0,0 à 0,3
théophylline	1,2 à 4,7

* mesures réalisées au droit de l'émissaire de Cortiou (Station épuration de la ville de Marseille)

On ne retrouve pas au niveau de la STEP la plupart des composés les plus dégradables dans les stations d'épuration (aspirine, paracétamol...) par contre on trouve de la caféine. Le paracétamol est une molécule très sensible au traitement secondaire biologique des stations d'épuration. On en retrouve à des concentrations importantes à St Denis tandis que ce sont de fortes concentrations en aspirine qui caractérisent la masse d'eau rivière Est.

8.7. Discussion sur les résultats POCIS

Ces résultats sont parmi les premiers disponibles en milieu marin côtier. Ils indiquent une présence, à de faibles niveaux, de substances comme les pesticides (irgarol, **diuron**, **atrazine** et terbuthylazine), de substances pharmaceutiques (caféine, théophylline, carbamazépine, terbotaline et paracétamol) et d'**alkylphénols** dans les eaux côtières réunionnaises.

Les limites de détection nécessaires à la quantification de ces composés lors de cette étude ont pu être obtenues grâce aux capacités de concentration et d'intégration des POCIS. Des techniques classiques n'auraient pas permis d'obtenir ces seuils de détection.

Comme pour les DGT, on n'observe pas de tendance particulière des concentrations en fonction de la période. Cette tendance n'est pas vérifiable pour les stations du champ proche où la plupart des mouillages POCIS ont été perdus lors de la campagne 2008.

L'utilisation des POCIS montre ici toute sa pertinence, mais doit cependant encore être améliorée, notamment en ce qui concerne les paramètres pouvant influencer le Rs. Ces paramètres doivent être mieux évalués et pris en compte. A ce jour des développements sont en cours pour valider l'utilisation d'un composé traceur: Performance Reference Compounds PRC (Mazzella *et al*, 2007). Ce composé sera introduit à l'intérieur des POCIS et se désorbera en fonction des paramètres d'exposition des POCIS (température, salinité, fouling, agitation du milieu ...) La cinétique de désorption de ce composé permettra, après calibration en laboratoire, d'évaluer le Rs "réel" ou du moins le Rs le plus représentatif des conditions d'exposition de terrain.

8.8. Résultats SBSE

8.8.1. Teneurs en HAP (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras)

L'ensemble des teneurs en HAP pour les différents points de prélèvements est présenté dans les tableaux 17 à 19.

Il apparaît que pour l'ensemble des échantillons, les concentrations sont en majorité inférieures à la limite de détection (les substances prioritaires de la liste DCE sont en gras).

Pour les HAP les plus légers, du **naphtalène** à l'acénaphène, les teneurs sont relativement homogènes et significatives pour certaines stations. En particulier, le **naphtalène** est relativement abondant, avec une teneur proche de 200 ng/l pour l'ensemble des sites de prélèvements en 2009 (environ 250 ng/l pour les prélèvements de 2008).

Les autres HAP ne sont pas présents à toutes les stations, les résultats mettent en évidence des différences entre les sites étudiés et les périodes d'échantillonnage. En particulier, en 2009, les lagons contiennent des HAP lourds (penta et hexa aromatiques) à des niveaux élevés, notamment la passe de l'Hermitage (St Gilles).

La somme de l'ensemble des HAP mesurés (figure 18) indique que c'est en période humide, dans les lagons de St Gilles et St Leu que les concentrations les plus élevées sont atteintes, notamment du fait de la présence de HAP "lourds" (**benzo(b+k)fluoranthène**, **benzo(a)pyrène**, **benzo(g,h,i)pérylène**...) qui ne sont pas détectables en période sèche (tableau 17).

Les stations du champ proche se caractérisent par des sommes des concentrations HAP nettement plus élevées en période sèche, notamment à cause des concentrations en **naphtalène**, en moyenne plus élevées, et à la présence de certains composés non détectables en période humide à certaines stations (tableau 18).

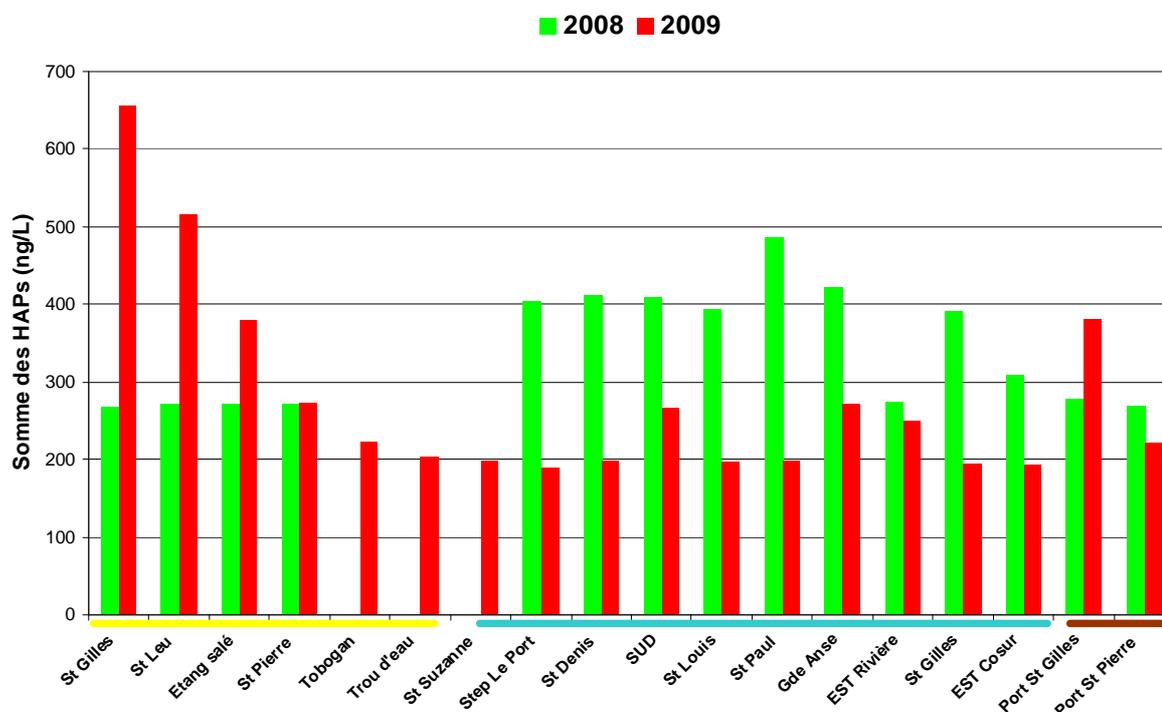


Figure 18 : Somme des HAP. Concentrations (ng/l) mesurées par SBSE à chaque station en période sèche (vert) et humide (rouge). Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron.

Tableau 17 : Concentrations des HAP en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	LAGON											
	St Gilles		St Leu		Etang Salé		St Pierre		Tobogan		Trou d'eau	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
Naphtalène	236	194	239	187	239	184	240	187	-	218	-	198
Benzothiophène	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Biphényl	25	1,5	25	< 0,5	25	< 0,5	25	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Acénaphthylène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Acénaphthène	0,8	1,7	0,8	< 0,5	0,9	< 0,5	0,7	< 0,5	-	0,5	-	< 0,5
Fluorène	5,8	5,8	5,9	5,2	6,1	5,0	5,8	5,3	-	4,9	-	4,7
Dibenzothiophène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Phénantrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Anthracène	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Fluoranthène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Pyrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Benzo[a]anthracène	< 0,5	7,3	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Chrysène	< 0,5	8,2	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Benzo[b+k]fluoranthène	< 0,5	114	< 0,5	31	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Benzo[e]pyrène	< 0,5	63	< 0,5	26	< 0,5	2,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Benzo[a]pyrène	< 0,5	65	< 0,5	30	< 0,5	3,0	< 0,5	< 0,5	-	ND	-	ND
Pérylène	< 0,5	64	< 0,5	36	< 0,5	6,6	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	< 0,5	46	< 0,5	68	< 0,5	59	< 0,5	24	-	ND	-	ND
Dibenzo(a,h)anthracène	< 0,5	41	< 0,5	70	< 0,5	57	< 0,5	25	-	< 0,5	-	< 0,5
Benzo(g,h,i)perylène	< 0,5	45	< 0,5	63	< 0,5	62	< 0,5	31	-	< 0,5	-	< 0,5

Tableau 18 : Concentrations des HAP en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	CHAMP PROCHE																			
	St Suzanne		Step Le Port		St Denis		SUD		St Louis		St Paul		Gde Anse		EST Rivière		St Gilles		EST Cosur	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
Naphtalène	-	192	254	185	254	193	250	211	251	184	250	190	251	220	242	189	251	190	245	187
Benzothiophène	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Biphényle	-	< 0,5	28	< 0,5	28	< 0,5	28	< 0,5	28	< 0,5	27	1,4	28	< 0,5	26	< 0,5	28	< 0,5	27	< 0,5
Acénaphthylène	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Acénaphthène	-	0,6	2,0	< 0,5	2,2	0,6	1,9	0,6	1,9	< 0,5	1,8	< 0,5	2,4	0,6	1,0	< 0,5	2,1	< 0,5	1,4	< 0,5
Fluorène	-	5,0	13	4,8	13	5,2	12	5,6	13	4,8	13	4,9	15	5,5	6,1	5,1	14	4,6	8,7	5,0
Dibenzothiophène	-	< 0,5	17	< 0,5	17	< 0,5	15	< 0,5	17	< 0,5	16	< 0,5	23	7,8	< 0,5	< 0,5	17	< 0,5	5,4	< 0,5
Phénanthrène	-	< 0,5	41	< 0,5	41	< 0,5	34	< 0,5	40	< 0,5	39	< 0,5	50	< 0,5	< 0,5	< 0,5	40	< 0,5	15	< 0,5
Anthracène	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Fluoranthène	-	< 0,5	20	< 0,5	26	< 0,5	13	< 0,5	13	< 0,5	25	< 0,5	24	< 0,5	< 0,5	< 0,5	18	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pyrène	-	< 0,5	22	< 0,5	27	< 0,5	14	< 0,5	13	< 0,5	26	< 0,5	25	< 0,5	< 0,5	< 0,5	17	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[a]anthracène	-	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	ND
Chrysène	-	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	ND
Benzo[b+k]fluoranthène	-	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,3	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[e]pyrène	-	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,6	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[a]pyrène	-	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	< 0,5	1,1	ND	5,6	ND	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND
Pérylène	-	< 0,5	ND	ND	ND	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	2,9	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	ND
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	-	< 0,5	4,5	< 0,5	3,3	< 0,5	23	12	13	1,0	43	< 0,5	4	8,8	< 0,5	16	3,7	< 0,5	6,3	< 0,5
Dibenzo(a,h)anthracène	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	3,1	15	< 0,5	1,3	11	< 0,5	< 0,5	12	< 0,5	17	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo(g,h,i)peryène	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	16	22	2,7	5,5	23	1,9	< 0,5	17	< 0,5	23	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Tableau 19 : Concentrations des HAP en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	PORT			
	Port St Gilles		Port St Pierre	
	2008	2009	2008	2009
Naphtalène	245	189	237	191
Benzothiophène	ND	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Biphényl	26	3,3	25	< 0,5
Acénaphthylène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Acénaphthène	0,9	2,7	0,8	0,5
Fluorène	6,7	30	5,9	5,4
Dibenzothiophène	< 0,5	118	< 0,5	< 0,5
Phénanthrène	< 0,5	32	< 0,5	< 0,5
Anthracène	< 0,5	0,7	< 0,5	< 0,5
Fluoranthène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pyrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[a]anthracène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Chrysène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[b+k]fluoranthène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[e]pyrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[a]pyrène	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5
Pérylène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	4,8
Dibenzo(a,h)anthracène	< 0,5	0,9	< 0,5	7,4
Benzo(g,h,i)pérylène	< 0,5	3,4	< 0,5	12

8.8.2. Teneurs en PCB

L'ensemble des teneurs en PCB pour les différents points de prélèvement est présenté dans les tableaux 20 à 22.

Les PCB sont peu présents dans la totalité des échantillons. Seul le congénère 52 a été quantifié sur plusieurs sites, et à des niveaux proches de limites de quantification dans tous les cas. Seule la passe de l'Hermitage lors de la période humide (lagon de St Gilles) présente d'autres PCB (notamment le 169), mais également à des niveaux faibles (tableau 20).

La figure 19 présente la somme de l'ensemble des PCB mesurés. Seules les stations SUD (Basse Vallée) et St Louis se marquent par des concentrations relativement importantes en saison sèche associées à la présence du congénère 52 uniquement (tableau 21).

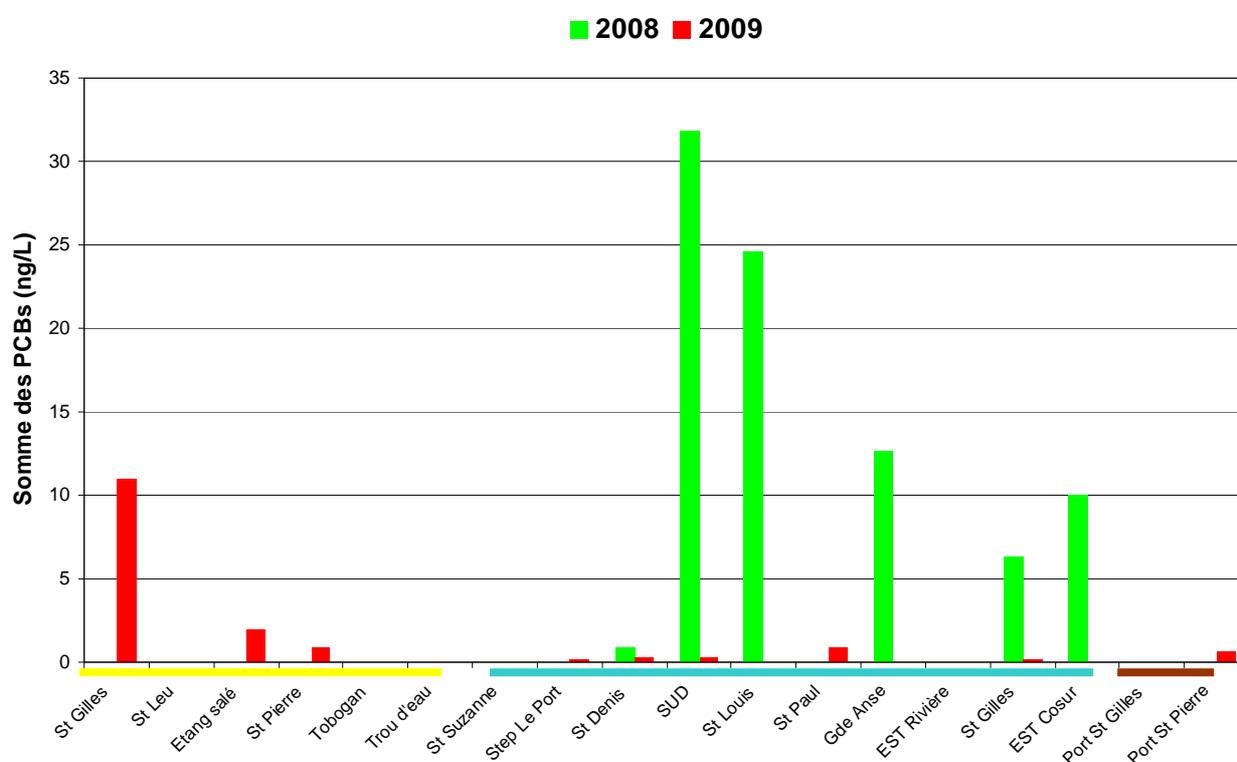


Figure 19 : Somme des PCB. Concentrations (ng/l) mesurées par SBSE à chaque station en période sèche (vert) et humide (rouge). Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron.

Tableau 20 : Concentrations des PCB en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	LAGON											
	St Gilles		St Leu		Etang Salé		St Pierre		Tobogan		Trou d'eau	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
PCB 7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	< 0,5
PCB 28	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	-	< 0,5	-	ND
PCB 52	< 0,5	0,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	1,9	< 0,5	0,9	-	ND	-	ND
PCB 35	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
PCB 101	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
PCB 135	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
PCB 105	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
PCB 138	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
PCB 118	< 0,5	0,6	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
PCB 153	< 0,5	1,8	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
PCB 156	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
PCB 180	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
PCB 169	< 0,5	7,7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND

Tableau 21 : Concentrations des PCB en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	CHAMP PROCHE																			
	St Suzanne		Step Le Port		St Denis		SUD		St Louis		St Paul		Gde Anse		EST Rivière		St Gilles		EST Cosur	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
PCB 7	-	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5
PCB 28	-	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND
PCB 52	-	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,9	< 0,5	32	< 0,5	25	ND	< 0,5	0,9	13	< 0,5	< 0,5	< 0,5	6,3	< 0,5	10	< 0,5
PCB 35	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 101	-	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 135	-	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND
PCB 105	-	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND
PCB 138	-	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND
PCB 118	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND
PCB 153	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND
PCB 156	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND
PCB 180	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND
PCB 169	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND

Tableau 22 : Concentrations des PCB en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	PORT			
	Port St Gilles		Port St Pierre	
	2008	2009	2008	2009
PCB 7	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB 28	< 0,5	ND	< 0,5	< 0,5
PCB 52	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6
PCB 35	ND	ND	ND	ND
PCB 101	< 0,5	ND	ND	ND
PCB 135	< 0,5	ND	< 0,5	ND
PCB 105	< 0,5	ND	< 0,5	ND
PCB 138	< 0,5	ND	< 0,5	ND
PCB 118	< 0,5	ND	< 0,5	ND
PCB 153	< 0,5	ND	< 0,5	ND
PCB 156	< 0,5	ND	< 0,5	ND
PCB 180	< 0,5	ND	< 0,5	ND
PCB 169	< 0,5	ND	ND	ND

8.8.3. Teneurs en pesticides (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont en gras)

Les teneurs en pesticides sont présentées dans les tableaux 23 à 25. La somme de l'ensemble des pesticides mesurés est représentée par la figure 20.

Sur de nombreux sites, peu de pesticides ont pu être quantifiés à des niveaux significatifs. Seule la somme $\beta+\gamma$ -BHC présente des teneurs importantes sur la majorité des points de prélèvements, notamment dans le champ proche. Les valeurs mesurées lors de la campagne en période humide (essentiellement $\beta+\gamma$ -BHC) sont significativement plus faibles que celles de la période sèche (figure 20).

D'une manière générale, les lagons qui avaient été initialement intégrés à la campagne de 2008 sont peu impactés. Les autres lagons (Tobogan et Trou d'eau) prospectés en 2009, présentent des teneurs élevées pour quelques composés, de même que le port de Saint-Pierre.

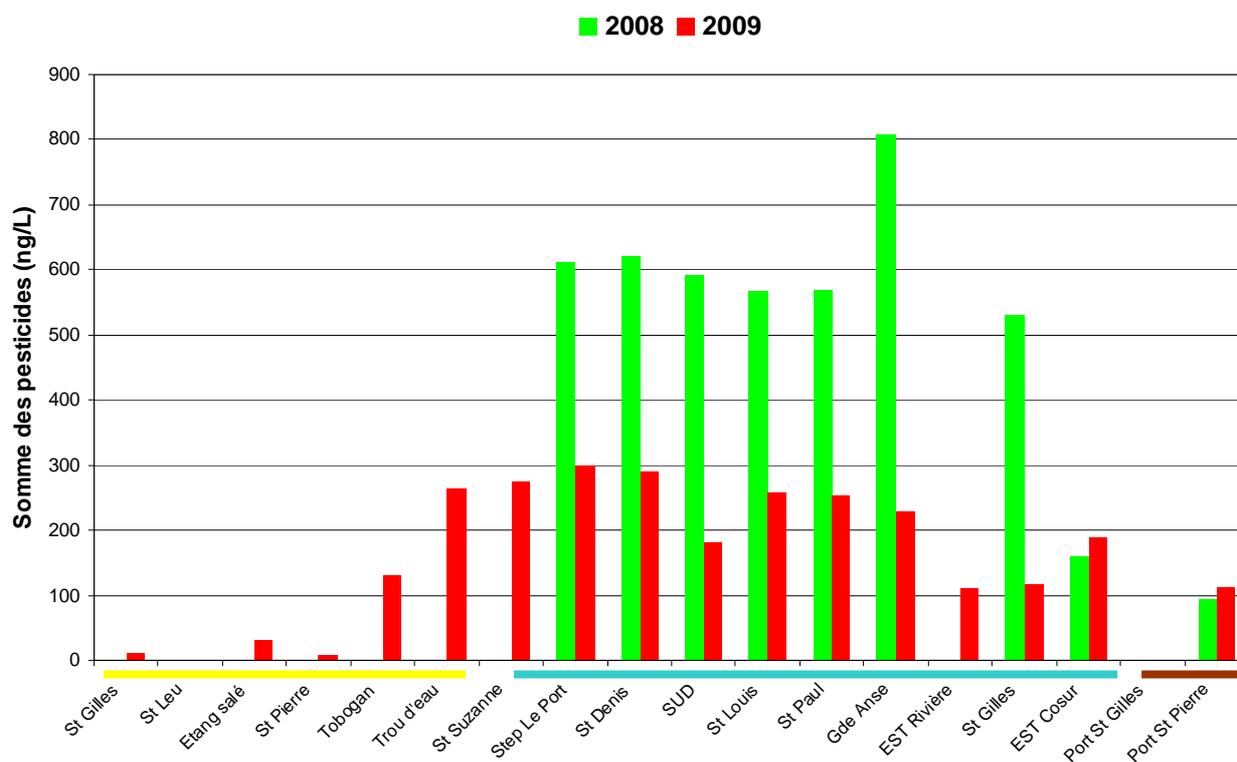


Figure 20 : Somme des pesticides. Concentrations (ng/l) mesurées par SBSE à chaque station en période sèche (vert) et humide (rouge). Les stations réalisées dans les lagons sont soulignées par une barre jaune, celles du champ proche avec une barre bleue et dans les ports avec une barre marron.

Tableau 23 : Concentrations des pesticides en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	LAGON											
	St Gilles		St Leu		Etang Salé		St Pierre		Tobogan		Trou d'eau	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
Alpha-BHC	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
Beta + Gamma-BHC	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	123	-	217
Delta-BHC	ND	ND	< 0,5	ND	ND	15	ND	ND	-	ND	-	37
Aldrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
Endosulfan	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	16	< 0,5	9,3	-	6,0	-	2,5
Isodrine	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
Dieldrine	0,5	ND	< 0,5	ND	1,1	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
Endrine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
Alachlore	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
Metolachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	2,1	-	4,8
Metazachlore	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
Endosulfan sulfate	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
2,4'-DDE	ND	0,6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
4,4'-DDE	ND	0,7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	-	ND	-	ND
2,4'-DDD	< 0,5	0,8	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
4,4'-DDD	< 0,5	2,9	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND
2,4'-DDT	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	1,4
4,4'-DDT	< 0,5	7,0	< 0,5	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	-	ND	-	ND

Tableau 24 : Concentrations des pesticides en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	CHAMP PROCHE																			
	St Suzanne		Step Le Port		St Denis		SUD		St Louis		St Paul		Gde Anse		EST Rivière		St Gilles		EST Cosur	
	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009	2008	2009
Alpha-BHC	-	46	ND	ND	ND	14	ND	ND	ND	42	ND	48	ND	57	ND	ND	ND	17	ND	23
Beta + Gamma-BHC	-	168	601	201	594	276	579	150	564	179	562	159	808	172	< 0,5	ND	521	82	160	135
Delta-BHC	-	37	ND	ND	ND	ND	ND	15	ND	38	ND	29	ND	ND	ND	19	ND	16	ND	30
Aldrine	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,6	ND	ND	ND	ND
Endosulfan	-	6,2	11	1,4	28	ND	ND	< 0,5	2,0	< 0,5	7,0	0,6	< 0,5	0,6	< 0,5	< 0,5	9,3	< 0,5	< 0,5	ND
Isodrine	-	ND	ND	2,8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrine	-	ND	ND	ND	ND	ND	1,2	ND	< 0,5	ND	ND	ND	< 0,5	ND	< 0,5	ND	ND	ND	1,1	ND
Endrine	-	ND	ND	94	ND	ND	ND	18	ND	< 0,5	ND	17	ND	ND	ND	90	ND	ND	ND	ND
Alachlore	-	ND	8,0	ND	7,3	ND	5,9	ND	6,7	ND	8,5	ND	8,6	ND	ND	ND	8,1	ND	2,4	ND
Atrazine	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metolachlore	-	16	ND	ND	ND	ND	12	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Metazachlore	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan sulfate	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4'-DDE	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
4,4'-DDE	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2,4'-DDD	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND
4,4'-DDD	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND
2,4'-DDT	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND
4,4'-DDT	-	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	< 0,5	ND	ND	ND	ND	ND

Tableau 25 : Concentrations des pesticides en ng/l (moyenne des triplicats)

Composés	PORT			
	Port St Gilles		Port St Pierre	
	2008	2009	2008	2009
Alpha-BHC	ND	ND	ND	ND
Beta + Gamma-BHC	< 0,5	ND	< 0,5	103
Delta-BHC	ND	ND	ND	6,4
Aldrine	ND	ND	ND	ND
Endosulfan	< 0,5	ND	< 0,5	2,9
Isodrine	ND	ND	ND	ND
Dieldrine	< 0,5	ND	< 0,5	ND
Endrine	ND	ND	ND	ND
Alachlore	ND	ND	< 0,5	ND
Atrazine	ND	ND	ND	ND
Metolachlore	ND	ND	ND	ND
Metazachlore	< 0,5	ND	< 0,5	ND
Endosulfan sulfate	ND	ND	95	ND
2,4'-DDE	ND	ND	ND	ND
4,4'-DDE	ND	ND	ND	ND
2,4'-DDD	ND	ND	ND	ND
4,4'-DDD	ND	ND	ND	ND
2,4'-DDT	< 0,5	ND	< 0,5	ND
4,4'-DDT	< 0,5	ND	< 0,5	ND

8.9. Discussion sur les résultats SBSE

Une augmentation de la somme des concentrations des différents HAP, PCB et pesticides lors de la période sèche, limitée à la plupart des stations du champ proche, est la seule tendance qui pourrait être associée à la période des campagnes. En ce qui concerne les pesticides cette tendance pourrait être liée à la période d'épandage optimale.

Il est aussi à noter que les concentrations de différents composés augmentent de façon notable dans certaines masses d'eau lors de la période humide: HAP "lourds" (dans les lagons de St-Gilles et St Leu); certains pesticides comme l'**endosulfan** (dans les lagons de l'étang salé, St Pierre, Tobogan et Trou d'eau, ainsi que dans la plupart des stations du champ proche et au Port St Pierre), l'endrine (dans la majorité des stations du champ proche).

La somme des concentrations des différents isomères de l'**hexachlorocyclohexane** (gamma BHC= lindane, alpha et beta BHC) atteint des niveaux importants dans les lagons Tobogan et Trou d'eau en 2009, dans la plupart des stations du champ proche et au Port St Pierre (en 2009).

C'est en période sèche que les valeurs mesurées (essentiellement $\beta+\gamma$ -BHC) sont les plus importantes. Ces concentrations sont très importantes si l'on compare aux valeurs déterminées dans les eaux de divers océans et mers (tableau 26). L'usage du lindane, et autres isomères, comme insecticide semble donc très répandu au niveau de la Réunion.

Tableau 26 : Moyenne des concentrations en HCH (ng/l) dans l'eau de surface de divers océans et mers (Iwata *et al*, 1993 compilées par Fabre *et al*, 2005).

Localisation	α -HCH	γ -HCH
Mer des Tchouktches	1.4	0.18
Mer de Béring	1.5	0.19
Golfe d'Alaska	1.6	0.26
Pacifique Nord Est	0.87	0.17
Pacifique Nord	0.2	0.047
Mer des Caraïbes	0.18	0.036
Golfe du Mexique	0.044	0.014
Atlantique Nord	0.12	0.021
Mer Méditerranée	0.18	0.15
Mer Rouge	0.089	0.019
Est de la Chine	0.48	0.078
Sud de la Chine	0.38	0.097
Détroit de Malacca	0.36	0.12
Mer de Célèbes	0.24	0.043
Mer de Java	0.046	0.012
Golfe du Bengale et mer d'Arabie	0.61	0.11
Est Océan Indien	0.074	0.020
Sud Océan Indien	0.028	0.0082

Les HAP peuvent provenir à la fois de sources naturelles (feux de forêt, éruptions volcaniques) et anthropiques (pyrolyse ou combustion incomplète de matières organiques comme le pétrole, le charbon, les ordures ménagères, le carburant de véhicules).

Parmi les HAP, mesurés on retrouve certains composés à des niveaux non négligeables: les HAP dits "pétrogéniques" que l'on retrouve systématiquement à des concentrations mesurables (acénaphthène, **fluoranthène**, **naphtalène**) et ceux dits "pyrolytiques" (**benzo(a)pyrène**, **benzo(b+k)fluoranthène**, **benzo(g,h,i)pérylène**, **Indéno(1,2,3-cd)pyrène**) qui sont moins solubles que les premiers.

Certains de ces composés sont produits volontairement et peuvent être utilisés à grande échelle: l'acénaphthène intermédiaire dans la fabrication de teintures, matières plastiques et pesticides ; fluoranthène qui entre dans la composition de revêtements de protection des réseaux de distribution d'eau potable en acier, colorants, d'agents antiviraux ; naphtalène qui est un produit intermédiaire de synthèse des phtalates (l'acide phtalique est un dérivé du **naphtalène**) et de résines, teintures et répulsifs.

Les concentrations importantes en **naphtalène** qui ont été mesurées par SBSE ne semblent pas a priori provenir d'un biais de la méthode, les valeurs mesurées par la même technique lors de diverses campagnes de terrain (notamment en Guyane en 2009 ou dans la rade de Marseille) sont comparativement très faibles. De plus, ces résultats sont en accord avec les données obtenues lors de la campagne de biomonitoring actif menée 2007 (transplantation de pochons de modioles en mer). La campagne avait mis en évidence que le **naphtalène** était le composé dont les concentrations étaient les plus élevées dans la chair des modioles. L'une des origines naturelles du naphtalène étant le volcanisme, sa quantification à des taux élevés autour de l'île de la Réunion ne semble pas déraisonnable. Il conviendrait cependant de confirmer l'analyse de ce composé par comparaison avec d'autres techniques plus sélectives (GC/MS/MS par exemple).

Quelques composés de la famille des pesticides ont été échantillonnés par SBSE et POCIS. La comparaison des résultats obtenus pour les mêmes composés par les 2 techniques met en évidence quelques différences:

- **Alachlore**: il n'y en a qu'en 2008 pour pratiquement toutes les stations du champ proche par SBSE, alors qu'il n'est pas détecté par les POCIS, sachant que lors de cette période, pour le champ proche, il n'y a eu de déploiements de POCIS que sur 2 stations (qu'à St Denis et St Paul).

Ces différences paraissent d'autant plus surprenantes que ce composé est parfaitement adapté au deux types d'analyse. L'explication de la variabilité temporelle pourrait expliquer une teneur significative observée par SBSE alors que la moyenne sur la durée de l'exposition des POCIS est plus basse. De plus cette comparaison ne porte que sur quelques stations.

- **Atrazine**: ce composé n'est pas détecté par SBSE alors qu'il est quantifié par les POCIS pratiquement partout.

Cette différence peut être expliquée par les propriétés de l'atrazine, composé à la limite du domaine d'application de la SBSE du fait de son caractère "faiblement" apolaire (log K_o/w de 2,3). A l'inverse, il est quasiment dans l'optimum pour les POCIS. Pour ce composé, les POCIS sont beaucoup plus sensibles.

- **Endosulfan**: il n'est pas détecté par les POCIS (sachant que pour la période 2008, il manque beaucoup de stations ce qui tronque les comparaisons) alors qu'il est quantifié par SBSE en 2009 dans les lagons, dans le champ proche en 2008 et 2009, ainsi qu'au port de St Pierre en 2009.

A l'inverse de l'**atrazine**, l'endosulfan est en limite du domaine d'application des POCIS par son caractère "fortement apolaire" (log K_o/w de 4) alors qu'il est parfaitement adapté à l'extraction par SBSE.

- Metazachlore : les résultats obtenus par les deux méthodes sont cohérents.

8.10. Comparaison des concentrations "Echantillonneurs passifs" par rapport aux concentrations "Techniques Classiques"

La DCE a établi des normes de qualité environnementales (NQE) qui sont exprimées en concentration "totale" dans l'échantillon d'eau entier (non filtré) pour les contaminants organiques, tandis que dans le cas des métaux, les NQE se rapportent à la concentration sous forme "dissoute" obtenue par analyse de l'échantillon après filtration à 0.45 µm **ou par tout autre traitement préliminaire équivalent** (échantillonneur passif par exemple ?).

Il est à noter que pour l'ensemble des contaminants, il semblerait préférable d'exprimer les concentrations par rapport à l'eau filtrée car dans des milieux très turbides les niveaux mesurés dans l'eau non filtrée représenteront plutôt la charge en matières en suspension que la contamination de la masse d'eau (notamment pour les composés les plus hydrophobes).

D'autre part, que ce soit pour les métaux ou les composés organiques, leur faible concentration dans l'eau de mer, ainsi que l'effet de matrice, impose de mettre en oeuvre des protocoles d'extraction/concentration (après la phase d'échantillonnage et filtration) si l'on veut obtenir des analystes dont les concentrations soient supérieures aux limites de détection des méthodes analytiques.

Les méthodes "classiques", basées sur l'échantillonnage/filtration (ou pas de filtration) sur le terrain et des procédures d'extraction/concentration en laboratoire avant analyse, produisent une concentration du contaminant sous forme "dissoute" définie opérationnellement (liée au seuil de filtration, au protocole d'extraction/concentration).

De la même façon, les échantillonneurs passifs fournissent directement des concentrations de contaminants sous forme "dissoute" opérationnellement définies, les mêmes dispositifs pouvant être utilisés pour les eaux souterraines et les eaux de surface (continentales et littorales).

Du fait de modes opératoires différents, les concentrations obtenues par les méthodes "classiques" ne sont pas directement comparables à celles mesurées par les échantillonneurs.

Les DGT "normaux" (il existe des DGT "restreints" plus sélectifs) concentrent les cations dissous sous les formes dissoutes "labiles": ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques. Cette dernière fraction (organique "labile") est 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.

Dans le cas des concentrations mesurées de façon "classique" (après filtration et extraction/concentration en laboratoire), la fraction "dissoute" analysée comprend les espèces "labiles" récupérées par la technique DGT + une fraction plus ou moins importante (en fonction du métal et des conditions du milieu) constituée de complexes organiques "forts" ainsi que les formes colloïdales et les particules de taille inférieure à 0.45 µm.

Ainsi pour un élément donné, les concentrations déterminées "classiquement" seront supérieures ou égales aux concentrations mesurées avec des DGT. Elles seront supérieures dans le cas des éléments dont une partie importante forme de complexes très stables avec la matière organique (c'est par exemple le cas de Cu) et/ou associée à la fraction colloïdale. En revanche, les concentrations DGT seront du même ordre de grandeur que celles obtenues "classiquement" dans le cas des éléments qui ont peu d'affinité pour la matière organique (c'est par exemple le cas de Cd qui en milieu marin est essentiellement sous forme de chlorocomplexes).

En ce qui concerne les POCIS, le diamètre des pores de la membrane hydrophile (de l'ordre de 0,1 µm) et les propriétés de la phase solide adsorbante font que seuls les composés hydrophiles "libres" (non associés à des phases organiques dissoutes ou particulaires) seront concentrés.

Les SBSE sont des dispositifs qui ne présentent pas de barrière physique comme les DGT (filtre + gel de diffusion) ou les POCIS (membrane). Ils sont placés directement dans l'échantillon brut. La fraction échantillonnée par ces systèmes sera représentative des formes "libres + complexes matière organique/contaminants ayant de l'affinité pour la phase adsorbante de l'échantillonneur. Comme dans le cas de la technique "classique" (réalisée sur un échantillon brut dans le cadre de la DCE), une partie plus ou moins importante (en fonction de leur K_{ow}) des molécules hydrophobes associées aux particules pourrait être désorbée lors de l'extraction. Ce processus pourrait être d'autant plus important que les composés adsorbés sur les particules ont une affinité importante pour la phase utilisée lors de l'extraction (SBSE ou lors de l'extraction "classique") et que la concentration en matières en suspension est importante. Il faut aussi noter, que l'addition de méthanol (avec les étalons internes) est également susceptible d'accroître ce phénomène.

Schématiquement, les concentrations déterminées par les échantillonneurs utilisés sont inférieures ou du même ordre que celles mesurées "classiquement". Il est fort probable que si la concentration d'un composé déterminée par échantillonnage passif est supérieure à la NQE, sa concentration mesurée par les procédures "classiques" aura aussi de grandes chances d'être plus élevée.

L'un des avantages des techniques d'échantillonnage passif est liée au fait que les limites de détection (LD) qu'ils permettent d'atteindre grâce à leur pouvoir de concentration *in situ* très important (correspondant à l'échantillonnage de volumes d'eau très importants), peuvent servir à l'évaluation du bon état chimique des eaux et à évaluer les tendances temporelles (les LD doivent être inférieures au tiers des NQE). Ce n'est pas le cas des techniques "classiques", notamment dans le cas de nombreux composés organiques. A titre d'exemple, les premiers résultats acquis dans l'eau (application de la circulaire DCE 2007/20) par l'Agence de l'Eau Loire-Bretagne (mesures réalisées entre avril 2008 et janvier 2009) montrent que sur environ 22 000 mesures, seuls 1% des résultats (> Limite de quantification LQ) ont pu être exploités dans le cadre du programme de surveillance.

8.11. Comparaison des concentrations mesurées par rapport aux Normes de Qualité Environnementales (NQE)

A titre indicatif, et pour les raisons invoquées précédemment, les concentrations peuvent être comparées avec les NQE disponibles. Pour les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE, les teneurs observées dans le milieu marin doivent être réglementairement inférieures aux NQE afin de préserver le milieu naturel et l'ensemble de ses écosystèmes.

En ce qui concerne les métaux de la liste des substances prioritaires (Cd, Pb et Ni), même pour les sites où les concentrations sont les plus élevées (Port St Gilles pour Cd, St Pierre pour Pb et St Denis pour Ni), les C_{DGT} sont très largement inférieures aux NQE-MA (tableau 27), elles ne représentent qu'une proportion faible des NQE: de l'ordre de 2 % pour Pb et Ni, 10% pour Cd.

Les concentrations des différents composés mesurées grâce à la technique POCIS montrent qu'aucun des pesticides analysés et faisant partie de la liste des substances prioritaires (tableau 27) ne dépasse les NQE-MA. Ces composés ne présentent donc "individuellement" aucun risque pour le milieu. La question complexe des effets synergiques de mélanges de traces de contaminants n'est à l'heure actuelle, en raison d'un manque de connaissances, pas abordée par la DCE.

En ce qui concerne les alkylphénols, la comparaison des concentrations avec les valeurs seuils données par les normes de qualité environnementale montre qu'il n'y a que dans le cas du 4OP que la concentration mesurée dans le lagon de Saint Leu (10,9 ng/l) dépasse légèrement la NQE-MA (tableau 27).

Tableau 27 : Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour les composés mesurés faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE (NQE-MA: Moyenne Annuelle; NQE-CMA: Concentration maximale admissible; so: sans objet).

	NQE-MA Eaux de transition / Eaux marines (ng/l)	NQE-CMA Eaux marines (ng/l)	LD requise (1/3 de la NQE-MA)
Métaux (DGT)			
Cd	200	1500	67
Pb	7200	so	2400
Ni	20000	so	6667
Pesticides (POCIS)			
Alachlore (SBSE aussi)	300	700	100
Atrazine (SBSE aussi)	600	2000	200
Chlorfenvinphos	100	300	33
Chlorpyrifos	30	100	10
Diuron	200	1800	67
Endosulfan (SBSE aussi)	0,5	4	0.2
Isoproturon	300	1000	100
Simazine	1000	4000	333
Trifluraline	30	so	10
Pesticides (SBSE)			
Pesticides cyclodiènes	$\Sigma=5$	so	1.7
Aldrine			
Dieldrine			
Endrine			
Isodrine			
Hexachlorobenzène	10	50	3
DDT total	25	so	8
Alkylphénols (POCIS)			
Nonylphénol 4NP	300	2000	100
Octylphénol 4OP	10	so	3
HAP (SBSE)			
Naphtalène	1200	so	400
Anthracène	100	400	33
Fluoranthène	100	1000	33
Benzo(b+k)fluoranthène	$\Sigma=30$	so	10
Benzo(a)pyrène	50	100	17
Benzo(g,h,i)pérylène + Indéno(1,2,3-cd)pyrène	$\Sigma=2$	so	0.7

Les mesures réalisées par SBSE montrent que pour certains composés, des stations dépassent largement les seuils fixés (tableau 27).

Pour les HAP, ce sont les concentrations de composés "lourds" (benzo[b+k]fluoranthène, benzo[a]pyrène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène)) qui sont supérieures aux NQE dans les lagons (sauf Tobogan et Trou d'eau) lors de période humide, et pour la plupart des stations du champ proche et dans les ports (lors de la période humide).

Certains pesticides dépassent les NQE: l'endosulfan (en 2009) dans les lagons de l'étang salé, St Pierre, Tobogan et Trou d'eau, ainsi que dans la plupart des stations du champ proche et au Port St Pierre (en 2009).

La somme des pesticides cyclodiènes, notamment à cause de l'endrine, dépasse largement 5 ng/l en 2009 dans la majorité des stations du champ proche.

La somme des isomères de l'hexachlorocyclohexane (lindane, alpha et beta BHC) est très largement supérieure au NQE-MA (10 ng/l) dans les lagons Tobogan et Trou d'eau en 2009, dans la plupart des stations du champ proche et au Port St Pierre (en 2009).

Le tableau 28 synthétise pour chaque station et chaque campagne de mesure les composés dont les concentrations sont supérieures aux seuils fixés par les NQE. Les résultats obtenus montrent que la plupart des masses d'eau explorées, aussi bien en période sèche qu'humide, posent problème en ce qui concerne les HAP "lourds" et les pesticides (notamment l'hexachlorobenzène et l'endosulfan). Il est à noter les mesures de ces composés n'ont pas été réalisées lors de la saison sèche dans les stations lagon Tobogan, Trou d'eau et Ste Suzanne.

Les stations St Gilles, Etang salé, St Pierre (lagons), Est rivière, Ports St Gilles et St Pierre se caractérisent par un "bon état" (relatif par rapport aux composés mesurés) lors de la saison sèche et par une "contamination" des masses d'eau lors de la période humide (tableau 28).

Tableau 28 : Stations dont certains composés présentent des concentrations supérieures aux NQE-MA [Alkylphénols=AKP en bleu, HAP en vert, Pesticides en rouge]. Les composés en gras correspondent à ceux dont les concentrations sont supérieures à la NQE-CMA: Concentration Maximale Admissible). Les stations réalisées dans les lagons sont surlignées par en jaune, celles du champ proche en bleu et dans les ports en marron.

		Saison sèche 2008	Saison humide 2009
St Gilles	LH		Benzo(b+k)fluoranthène SBSE Benzo(a)pyrène SBSE Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE
St Leu	LSL	Octylphénol 4OP POCIS (limite)	Benzo(b+k)fluoranthène SBSE Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE
Etang salé	LES		Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Endosulfan SBSE
St Pierre	LSP		Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Pas de mesures pesticides POCIS Pas de mesures AKP POCIS Endosulfan SBSE
Tobogan	TOB	Pas de mesures HAP SBSE Pas de mesures pesticides SBSE	Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE
Trou d'eau	TD	Pas de mesures HAP SBSE Pas de mesures pesticides SBSE	Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE
Ste Suzanne	3SZ	Pas de mesures HAP SBSE Pas de mesures pesticides SBSE	Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE
Step Le Port	2SLP	Pas de mesures AKP POCIS Pas de mesures pesticides POCIS Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE	Hexachlorobenzène SBSE Pesticides cyclodiènes SBSE Endosulfan SBSE
St Denis	1SD	Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE	Hexachlorobenzène SBSE
SUD	7BV	Pas de mesures AKP POCIS Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Pas de mesures pesticides POCIS Hexachlorobenzène SBSE	Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE Pesticides cyclodiènes SBSE
St Louis	9EG	Pas de mesures AKP POCIS Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Pas de mesures pesticides POCIS Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE	Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE
St Paul	4ESP	Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE	Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE Pesticides cyclodiènes SBSE Endosulfan SBSE
Gde Anse	13SJ	Pas de mesures AKP POCIS Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Pas de mesures pesticides POCIS Hexachlorobenzène SBSE	Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE
EST Rivière	3RI	Pas de mesures AKP POCIS Pas de mesures pesticides POCIS	Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE Pesticides cyclodiènes SBSE
Saint Gilles	5FSG	Pas de mesures AKP POCIS Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Pas de mesures pesticides POCIS Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE	Hexachlorobenzène SBSE
EST Cosur	3CO	Pas de mesures AKP POCIS Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Pas de mesures pesticides POCIS Hexachlorobenzène SBSE	Hexachlorobenzène SBSE
Port St Gilles	5PSG		Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE
Port St Pierre	12PSP		Benzo(g,h,i)pérylène+ Indéno(1,2,3-cd)pyrène SBSE Hexachlorobenzène SBSE Endosulfan SBSE

9. Conclusions

Ce projet a permis de tester le potentiel des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) à "grande échelle" (18 masses d'eau côtières: 6 récifales, 10 "mer ouverte" et 2 portuaires) au cours de 2 campagnes réalisées en période sèche et humide (post cyclonique).

L'étude réalisée met 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.

L'un des résultats majeurs a été de transférer ces techniques (après 1 journée de formation, la réalisation d'un "Guide de terrain" et une première campagne en "duo") aux acteurs locaux en charge de la surveillance de l'état de la contamination chimique des eaux. Le transfert a porté sur la mise en place, la récupération et le conditionnement des échantillonneurs avant envoi aux laboratoires (chargés du traitement avant analyse).

Les données acquises ont contribué à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants chimiques (métaux, composés organiques hydrophiles et hydrophobes): 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 concentrations DGT mesurées dans cette étude peuvent être comparées à celles qui ont été réalisées, dans le cadre de différents projets, dans 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 par rapport à des sites où la contamination est avérée.

Quelques stations s'individualisent par des C_{DGT} relativement élevées pour certains éléments: le lagon de St Gilles (pour Ni); le lagon de St Leu (pour Zn); le lagon de St Pierre (pour Cd, Cr, Ni, Pb); Tobogan et Trou d'eau (pour Zn); St Denis (pour Ni); Grande Anse (pour Pb), la rivière du Mat (pour Cr); St Gilles (pour Pb); les ports de St Gilles et St Pierre pour la plupart des métaux. Néanmoins, même pour ces sites où les concentrations sont les plus fortes les C_{DGT} sont très largement inférieures aux NQE-MA de Cd, Ni et Pb.

L'origine des plus fortes concentrations en éléments métalliques (notamment Cr, Cu, Ni et Zn) peut être en partie d'origine naturelle, liée à la nature d'origine volcanique des sols réunionnais. Un inventaire des concentrations en métaux traces de différents sols de l'île montre que les concentrations de ces 4 métaux traces sont beaucoup plus importantes que celles mesurées dans des sols métropolitains (Doelsch *et al*, 2006a). Les pratiques agricoles pourraient expliquer les fortes concentrations qui ont été mesurées à la surface des sols de l'île et les

fortes concentrations en Pb peuvent être associées à des contaminations locales (piles, batteries...) (Doelsch *et al*, 2006b). Ces études indiquent aussi que les déchets d'origine agricole sont riches en Cu et Zn, tandis que ceux d'origine urbaine sont riches en Cr, Ni et Pb.

Il est à noter que la station de la STEP du Port (mesures disponibles uniquement pour la période humide) se caractérise, pour l'ensemble des métaux étudiés, par des concentrations relativement faibles. La mesure des concentrations en métaux traces dans les boues de la STEP de Le Port a montré que les teneurs sont nettement inférieures aux valeurs limites autorisées (Doelsch, 2004), ce qui pour les métaux étudiés semble en accord avec les résultats obtenus dans la masse d'eau adjacente.

Il faut aussi signaler que les fortes teneurs en métaux traces sous forme particulaire associées à l'origine des particules apportées en zone littorale ne se marquent par des niveaux de concentration remarquables dans la colonne d'eau, ce qui pourrait indiquer qu'une grande partie importante des métaux doit être associée à une fraction particulaire peu "labile" (matrice cristalline).

Les résultats obtenus confirment la pertinence et le caractère opérationnel de l'utilisation des POCIS. Cette technique a permis de mettre en évidence la présence et de quantifier des traces de pesticides, d'alkylphénols et produits pharmaceutiques.

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 et qu'il est beaucoup plus difficile de mettre en oeuvre dans le contexte réunionnais. De plus, l'utilisation de POCIS améliore de façon très importante les limites de détection par rapport aux méthodes classiques, ce qui a permis de détecter des contaminants présents à l'état de trace, qui n'auraient pas pu être mesurés par les méthodes classiques.

Les données acquises grâce aux POCIS sont parmi les premières disponibles en milieu marin côtier. Elles mettent en évidence la présence à de faibles niveaux de concentration, de substances comme les pesticides (irgarol, diuron, atrazine et terbuthylazine), de substances pharmaceutiques (caféine, théophylline, carbamazépine, terbutaline et paracétamol) et d'alkylphénols dans les eaux côtières réunionnaises.

Les analyses par SBSE permettent de mettre en évidence la présence de composés dès lors qu'ils atteignent des seuils de l'ordre du ng/l. Cette limite ne permet pas toujours de quantifier toutes les molécules cibles mais est satisfaisante pour mettre en évidence toute contamination du milieu même mineure. La technique a d'ailleurs permis de mettre en évidence que les concentrations de divers composés dépassent les NQE-MA à certaines stations: HAP "lourds", endosulfan, endrine, lindane.

Il est à noter des concentrations en naphtalène très importantes, tout à fait en accord avec les données de biomonitoring actif (modioles). Le volcanisme pourrait être une des causes naturelles des ces très fortes valeurs.



L'influence potentielle des saisons (sèche, humide ou effets du cyclone) sur les concentrations en contaminants n'est observable que pour les concentrations en HAP, PCB et pesticides mesurés par SBSE qui sont plus élevées lors de la période sèche, cette différence est limitée à la plupart des stations du champ proche. Cette tendance, en ce qui concerne les pesticides, pourrait être liée à la période d'épandage optimale.

Les concentrations en métaux et composés organiques mesurés par POCIS (beaucoup de pertes dans le champ proche durant la période sèche) n'indiquent pas de tendance particulière.

Cette étude a aussi permis de mettre en évidence que l'échantillonnage passif peut permettre d'améliorer la qualité et le coût de la surveillance chimique des masses d'eau, notamment pour les sites hors métropole. L'acquisition des mêmes données par des techniques "classiques" (ce qui n'est pas toujours possible, voir par exemple les composés détectés grâce à la technique POCIS) nécessite des opérations d'échantillonnage plus complexes et un traitement lourd de l'échantillon pour concentrer et purifier les composés. Ce qui implique consommation importante de matériel (réactifs, filtres, consommable...) et de temps d'un personnel spécialisé. Le fait de diminuer de façon importante le temps lié aux étapes de terrain et de traitement des échantillons, les l'échantillonnage passif permet de réduire les budgets nécessaires pour les analyses, tout en améliorant les limites de détection des substances recherchées. De plus, ces techniques "tout terrain" peuvent être mises en place et utilisées par du personnel local préalablement formé.

Il est à noter qu'au niveau national, dans le cadre d'AQUAREF (consortium de laboratoires du Cemagref, de l'Ifremer, du BRGM, du LNE et de l'INERIS), une démarche d'homogénéisation des conditions d'utilisation des échantillonneurs passifs (dans différents milieux aquatiques est en cours. Cette démarche va permettre la mise à disposition de fiches méthodologique pour chaque échantillonneur étudié par les différents laboratoires partenaires (www.aquaref.fr). Au niveau international, d'un projet de normalisation de l'échantillonnage passif des contaminants dans l'eau (norme ISO) est en cours de discussion.

10. Recommandations

En ce qui concerne l'opérationnalité des techniques mises en œuvre, lors de la campagne saison sèche, les conditions hydrodynamiques rencontrées autour de l'île ont causé la perte de nombreux mouillages pour les stations en mer (récupération de 2 POCIS sur 9). L'adaptation des mouillages aux conditions "locales" a permis un taux de récupération de 100% lors de la campagne en saison humide. Désormais, la phase de mise en place des mouillages, ainsi que leur récupération est maîtrisée techniquement.

Dans le cas des stations en lagon et dans les ports, deux cas de vandalisme ont été observés lors de la campagne en saison humide. Il s'agit pourtant de sites peu fréquentés. A l'avenir, une attention particulière devra être portée à la discrétion des dispositifs sur ces stations.

La préparation des dispositifs en laboratoire et leur conditionnement après récupération n'a pas posé de difficulté particulière. La mise en œuvre de ces techniques est accessible à des personnes non spécialisées mais qui ont été préalablement formées. L'ARVAM a réalisé une part des conditionnements et des extractions nécessaires. Ces opérations requièrent des conditions de laboratoire adaptées et du personnel qualifié, mais elles permettent de réduire de façon notable les frais de transport et de limiter les problèmes liés au stockage et à l'envoi d'échantillons (notamment dans le cas de la technique SBSE).

En ce qui concerne les coûts, l'envoi d'échantillons congelés (POCIS) en métropole génère des coûts de transport significatifs, mais beaucoup moins importants que ceux qui seraient induits par l'envoi d'échantillons d'eau, notamment des grands volumes d'eau nécessaires, ce qui en plus présente certains risques sur la "bonne conservation" (conditions de transport) et représentativité des échantillons.

La phase terrain et la phase de conditionnement pour envoi sont relativement chronophages. Il est donc préférable de ne pas utiliser ces techniques au "coup par coup", mais plutôt dans le cadre de campagnes à l'échelle régionale (afin d'optimiser le temps "terrain" et de limiter les coûts).

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

Concernant la technique DGT, il semble important, à chaque nouveau lot de DGT utilisé, 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 Zn et Pb). L'effet de la contamination éventuelle des résines, peut être limité en augmentant

le temps d'immersion des DGT, ce qui permet de gagner aussi en sensibilité, mais l'un des problèmes potentiels est lié aux biosalissures.

Il conviendrait aussi, afin de valider les conditions de mise en place et de récupération des échantillonneurs, de réaliser des "blancs terrain" ponctuellement. Ces "blancs terrain" permettraient de contrôler les possibles contaminations lors de la préparation, du transport et du déploiement des DGT.

La contamination potentielle des résines, la répétabilité des DGT ainsi l'éventuelle variation de la contamination dans le milieu échantillonné peuvent être quantifiées et prises en compte en immergeant des répliqués sur des durées différentes (Gourlay et Gonzalez, 2010). 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, mais elle peut être réalisée ponctuellement, sur certains sites.

Certains aspects de la technique POCIS doivent encore à être améliorés en matière d'harmonisation des pratiques et de mise à disposition des données de calibration (Rs). La calibration des Rs, pour une gamme plus large de contaminants et pour des conditions d'exposition les plus proches possibles de celles rencontrées dans le milieu, est l'un des axes les plus importants à développer. Les développements en cours (validation de l'utilisation d'un composé traceur) devraient permettre d'évaluer le Rs le plus représentatif des conditions d'exposition de terrain.

De la même façon que pour les DGT, des mesures ponctuelles peuvent 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.

Ce projet a montré que les techniques d'échantillonnage passif permettent pour de nombreux composés d'atteindre les limites de détection fixées par la DCE (les techniques classiques n'auraient pas permis d'obtenir ces limites). De plus, les opérations de terrain et de laboratoire inhérentes à une campagne échantillonneurs passifs étant maintenant maîtrisées localement, ces techniques sont donc à recommander dans le cadre d'opérations de type réseau de surveillance ou réseau opérationnel.

Par ailleurs, la liste des molécules cibles analysables n'est pas figée. Par exemple, les techniques POCIS et SBSE permettent d'analyser d'autres composés et il existe des DGT "spécial Hg" qui permettrait de doser cet élément qui fait partie de la liste des substances prioritaires.

Le groupe "DCE Chimie Réunion" a mené en mars 2010 une première réflexion sur la définition des réseaux DCE à La Réunion. Au vu des données obtenues dans cette étude, les techniques DGT, SBSE et POCIS sont proposées, conjointement au biote, comme outils de base pour les réseaux de suivi pérennes (contrôle de surveillance et contrôle opérationnel).

Il est aussi proposé, suite aux résultats obtenus sur les concentrations de certains pesticides dans les masses d'eau, de suivre, dans le cadre d'une étude pilote, le continuum eau douce – littoral l'étude (par exemple sur 2 bassins versants différents: un à dominante agricole et un impacté).

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.

Belles A. (2009) Calibration des échantillonneurs intégratifs de composés organiques polaires (POCIS™). Rapport Master 2 Chimie, Université Bordeaux 1.

Bicak N. and Sherrington D.C. (1995) Mercury sorption by “non-functional” crosslinked polyacrylamides. *Reactive and Functional Polymers*, Vol 27, Issue 3, 155-161.

Budzinski H. Soulier C. Lardy S. Capdeville M.J. Tapie N. Vrana B. Miege C. Ait Aissa. (2009) Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. Proceeding of the International Conference on Xenobiotics in the Urban Water Cycle (Xénowac) 11th – 13th March 2009, Cyprus.

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.

Doelsch E. (2004) Elements traces métalliques. Inventaire pour l'île de La Réunion (sols, déchets, végétaux). Synthèse, CIRAD, avril 2004, 10 p.

Doelsch E., Van de Kerchove V. and Saint Macary H. (2006a) Heavy metal content in soils of Réunion (Indian Ocean). *Geoderma*, 134 (1-2), 119-134.

Doelsch E., Saint Macary H., Van de Kerchove V. (2006b) Sources of very high heavy metal content in soils of volcanic island (La Réunion). *Journal of geochemical exploration*, 88 (1-3), 194-197.

Dunn R.J.K., Teasdale P.R., Warnken J. and R.R. Schleich (2003). Evaluation of the diffusive gradient in a thin film technique for monitoring trace metal concentrations in estuarine waters. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2794-2800.

Dunn R.J.K., Teasdale P.R., Warnken J., Jordan M.A. and Arthur J.M. (2007). Evaluation of the in situ, time integrated DGT technique by monitoring changes in heavy metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Pollution*, 148, 213-220.

Fabre B., Roth E., et Heintz V. (2005). Les isomères de l'hexachlorocyclohexane. Propriétés physico-chimiques, niveaux de contamination, toxicité, techniques de dosage, sites pollués et techniques de traitement, aspects juridiques. Rapport bibliographique collaboration UHA / ADEME, 126p.

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., Turquet J. et H. Cambert (2005c) Evaluation des concentrations en contaminants métalliques dans les eaux littorales de La Réunion par la technique DGT (gel à gradient de diffusion): résultat des premiers essais (mission d'avril 2005). 22 p.

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.

Gonzalez J-L., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2009). PROJET PEPS Méditerranée (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique). Rapport Convention Cadre Ifremer / AERM&C Utilisation échantillonneurs passifs – Méditerranée - Contrat n° 08/3211080/F. Juin 2009, 90p.

Gourlay-Francé C. et Gonzalez J-L. (2010) Utilisation des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. Techniques Sciences et Méthodes, n°3, 24-35.

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.

Iwata H., Tanabe S., Sakai N., Tatsukawa R., (1993). Distribution of persistent organochlorines in the oceanic air and surface seawater and the role of ocean on their global transport and fate. *Environmental Science Technology*, 27, 6, 1080-1098.

Larner B.L., Seen A.J. and Snape I. (2006). Evaluation of diffusive gradients in thin film (DGT) samplers for measuring contaminants in the Antarctic marine environment. *Chemosphere*, 65, 811-820.

Li W., Zhao H., Teasdale P.R., John R. and Wang F. (2005). Metal speciation measured by diffusive gradients in thin films technique with different binding phases. *Analytica Chimica Acta*, 533, 193-202.

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.

Stark J.S., Johnstone G.J., Palmer A.S., Snape I., Larner B.L and Riddle M.J. (2006) Monitoring the remediation of a near shore waste disposal site in Antarctica using the amphipod *Parmaera walkeri* and diffusive gradients in thin films (DGTs). *Marine Pollution Bulletin*, 52.16, 1595-1610.

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.

Webb A.J. and M. J. Keough (2002). Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 44, 222-229.

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. and Statham, P. (1996). In situ measurements of trace metals in seawater using diffusive gradients in thin-films (DGT). In *International Symposium on the Geochemistry of the Earth's surface 1996* (Ed. S.H. Bottrell, University of Leeds, 138-142.

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.