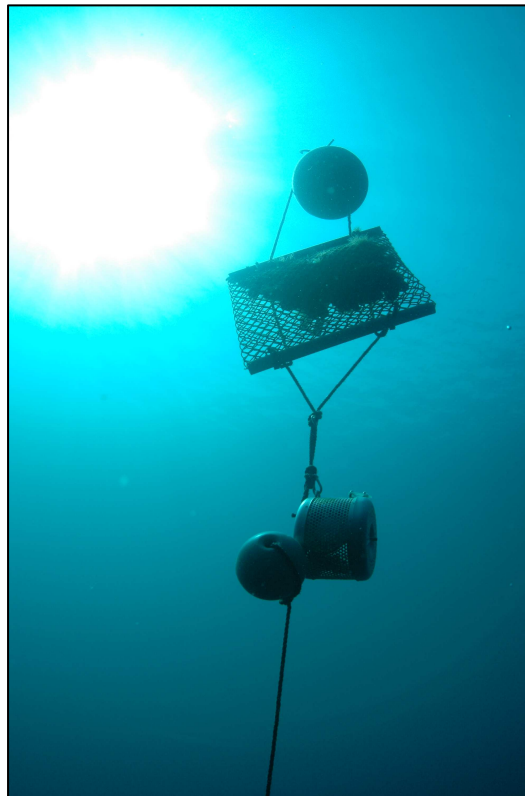


## Campagne DCE 2009

### Utilisation des échantillonneurs passifs (DGT, POCIS, SBSE) pour l'évaluation au titre de la DCE de l'état chimique des eaux côtières méditerranéennes



© Ifremer/C.Ravel Station artificielle d'échantillonnage (moules, POCIS)

# **Campagne DCE 2009**

**Utilisation des échantillonneurs passifs  
(DGT, POCIS, SBSE) pour l'évaluation au titre  
de la DCE de l'état chimique des eaux  
côtières méditerranéennes**

## Fiche documentaire

<b>Numéro d'identification du rapport</b> : RST/ODE/LER-PAC/11-04 <b>Diffusion</b> : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/>	<b>date de publication</b> : mars 2011 <b>nombre de pages</b> : 52 <b>bibliographie</b> : oui <b>illustration(s)</b> : oui <b>langue du rapport</b> : FR
<b>Validé par</b> : Bruno Andral Adresse électronique : bruno.andral@ifremer.fr	
<b>Titre de l'article</b> : <b>Campagne DCE 2009 : Utilisation des échantillonneurs passifs (DGT, POCIS, SBSE) pour l'évaluation au titre de la DCE de l'état chimique des eaux côtières méditerranéennes</b>	
Contrat n°                      Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>	
<b>Auteurs principaux</b> : Gonzalez Jean-Louis Munaron Dominique Andral Bruno, Sargian Peggy, Tomasino Corinne Guyomarch J, Van Ganse S.	<b>Organisme / Direction / Service, laboratoire</b> Ifremer Laboratoire Biogéochimie et Ecotoxicologie Ifremer LER/LR Ifremer LER/PAC CEDRE Service Recherche & Développement, 715 rue Alain Colas / CS 41836, 29218 Brest Cedex
<b>Destinataire</b> : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse	
<b>Résumé</b> Dans le périmètre de la Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE), une campagne menée entre mars et avril 2009 (N.O. "L'Europe") a permis d'évaluer la qualité des eaux côtières méditerranéennes françaises. Les objectifs étaient de compléter les résultats acquis en 2006, de déterminer, grâce en grande partie à la mise en oeuvre de stations artificielles de moules (réseau RINBIO), la contamination chimique de l'eau. Afin de pouvoir mesurer les concentrations de contaminants chimiques (métaux composés organiques hydrophobes et hydrophiles), des échantillonneurs passifs (DGT, SBSE et POCIS) ont également été utilisés au cours de cette campagne. Les données obtenues ont contribué à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants sur lesquels il n'y avait aucune information, à la mise en évidence de la présence, ou l'absence, de certains contaminants émergents. De plus, les concentrations mesurées ont permis de définir les niveaux moyens d'exposition pour l'ensemble des contaminants suivis, notamment ceux faisant partie des listes prioritaires des annexes IX et X de la DCE. Les données obtenues ont aussi permis de compléter celles de la première campagne PEPS Méditerranée réalisée en 2008 au cours de laquelle des mesures de concentrations de métaux et de composés hydrophiles avaient été réalisées grâce à des DGT et des POCIS (Gonzalez et <i>al.</i> , 2009b).	
<b>Mots-clés</b> Méditerranée, DCE, Contaminants chimiques (métaux et organiques), échantillonneurs passifs, DGT, POCIS, SBSE	

# sommaire

<b>1. Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>2. Les techniques d'échantillonnage passif .....</b>	<b>7</b>
2.1. Intérêt .....	7
2.2. Techniques utilisées et contaminants chimiques mesurés .....	8
2.2.1. Les métaux – DGT (Diffusive Gradient in Thin film) .....	8
2.2.2. Les contaminants hydrophiles - POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) .....	9
2.2.3. Les contaminants hydrophobes – SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) .....	11
<b>3. Matériel et méthodes .....</b>	<b>12</b>
3.1. Sites d'étude .....	12
3.2. Mise en place des DGT et des POCIS, récupération et conditionnement .....	16
3.3. Traitement et analyse des DGT et des POCIS .....	18
3.3.1. DGT .....	18
3.3.2. POCIS .....	18
3.4. Prélèvements SBSE, conditionnement et analyse .....	20
<b>4. Résultats et discussion .....</b>	<b>22</b>
4.1. Bilan des opérations .....	22
4.2. Résultats DGT .....	22
4.3. Résultats POCIS .....	27
4.4. Résultats SBSE .....	28
4.4.1. Teneurs en HAP .....	28
4.4.2. Teneurs en PCB .....	34
4.4.3. Teneurs en pesticides .....	39
<b>5. Conclusions .....</b>	<b>45</b>
<b>6. Références .....</b>	<b>46</b>
<b>7. Annexe .....</b>	<b>51</b>



## 1. Introduction

La campagne DCE menée en 2009 s'inscrit dans le cadre du partenariat entre l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse (AERM&C) et l'Ifremer. Son principal objectif était de contribuer au programme de surveillance de la qualité des eaux Méditerranéennes françaises. Il s'agissait de confirmer les résultats acquis en 2006 (Andral et Derolez 2007, Andral et Orsoni 2007), qui avaient montré que les eaux côtières étaient globalement de bonne qualité, et de les compléter en investiguant de nouvelles masses d'eau (en particulier celles soumises à une plus forte pression anthropique) et de nouveaux composés chimiques qui n'avaient encore jamais été mesurés, notamment dans la colonne d'eau.

Au cours de la campagne 2009, couvrant le pourtour de la Méditerranée occidentale (régions Languedoc-Roussillon, PACA et Corse), différentes actions ont été réalisées (Andral et Sargian, 2010a, 2010b), notamment la mise en place de stations artificielles de moules qui permettent une évaluation de la qualité chimique des eaux depuis 1996 à l'échelle de la façade. Des échantillons de sédiment ont également été collectés pour évaluer, les niveaux de contamination chimique, leur potentiel écotoxicologique et étudier la biologie des espèces de substrats meubles.

En complément, une mesure des niveaux de contamination chimique a été réalisée à l'aide d'échantillonneurs passifs (DGT, POCIS, SBSE). Ces mesures complètent celles réalisées lors de la première campagne PEPS Méditerranée réalisée en 2008 (Gonzalez *et al.*, 2009b) qui avait permis d'obtenir les premières données sur la concentration de certains composés dans les eaux méditerranéennes notamment les molécules non bioaccumulables dans la matière vivante. Les résultats obtenus contribueront à caractériser l'état chimique des eaux côtières et des eaux de transition des districts "Rhône et côtiers méditerranéens" et "Corse".

Le bon état chimique doit être établi pour chaque masse d'eau, pour les 33 substances prioritaires figurant dans l'annexe X de la Directive et pour les 8 substances figurant dans l'annexe IX, issues de la liste I "Substances dangereuses". L'expérience du Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du milieu marin (ROCCh; anciennement RNO) mis en œuvre par l'Ifremer, en partenariat avec l'AERM&C, a permis d'utiliser les sédiments et/ou le biote afin d'évaluer les niveaux de contamination de substances hydrophobes et intermédiaires. En effet la mesure directe des concentrations dans l'eau pour ce type de contaminants n'est pas évidente (mise en œuvre de techniques d'échantillonnage et d'analyse de "traces") et peut poser, dans le cas de prélèvements ponctuels, des problèmes de représentativité des résultats obtenus.

L'utilisation d'échantillonneurs passifs permet, pour de nombreux composés, de les extraire et de les concentrer *in situ* réduisant ainsi une partie des difficultés liées à l'analyse des contaminants "traces". 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 d'exposition des échantillonneurs.



Par rapport aux techniques "classiques", 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 œuvre rapidement par du personnel préalablement formé avec une logistique réduite (Gonzalez *et al.*, 2009b; 2009c; 2010; à paraître). Ainsi, lors de la campagne DCE 2009, l'acquisition de données à l'aide d'échantillonneurs a été réalisée pour les substances hydrophiles et hydrophobes.



## 2. Les techniques d'échantillonnage passif

### 2.1. Intérêt

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 (fig. 1). 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.

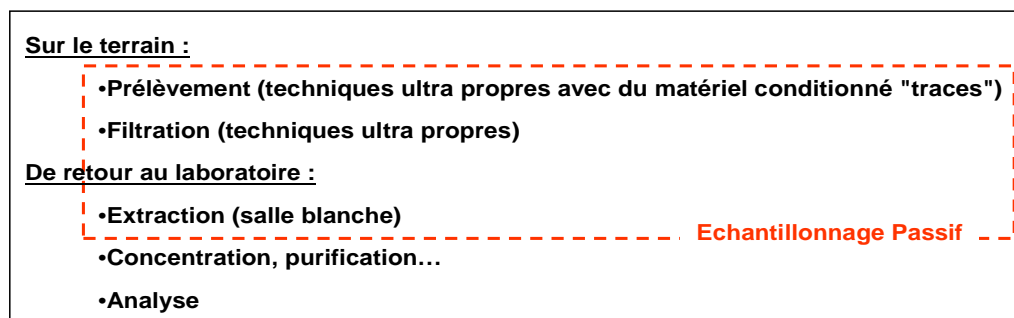
Par rapport aux techniques "classiques" (fig. 1), l'échantillonnage passif permet aussi de perturber au minimum la spéciation des contaminants échantillonnés (pas d'opérations de prélèvement d'eau, stockage, filtration) et présente l'avantage de pouvoir être mis en oeuvre rapidement par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé pour une utilisation correcte. Les opérations de mise en place et de récupération de ces systèmes nécessitent une intervention 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 chimique des masses d'eau fiable, rapide et à moindre coût. Ils fournissent



directement des concentrations de contaminants sous forme "dissoute" opérationnellement définies, ce qui est l'une des demandes fixées par la DCE, et peuvent être utilisés de manière identique pour les eaux souterraines et les eaux de surface (continentales et marines).



*Figure 1 : Etapes nécessaires pour réaliser l'analyse des 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).*

## 2.2. 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".

### 2.2.1. 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).



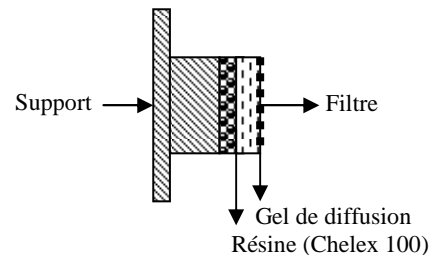
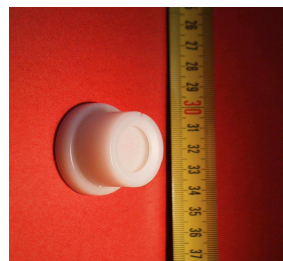


Ces dispositifs permettent une mesure des espèces métalliques dissoutes les plus "labiles" pour les organismes avec des temps de réponse, en fonction de la concentration dans le milieu, qui peuvent être très courts (quelques heures).

Dans cette étude, les DGT ont été immergés dans la masse d'eau pendant une période de l'ordre de 2 jours (Tab. 1).

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

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 2 :** DGT et vue en coupe d'un dispositif DGT (les proportions ne sont pas respectées).

### 2.2.2. Les contaminants hydrophiles - POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

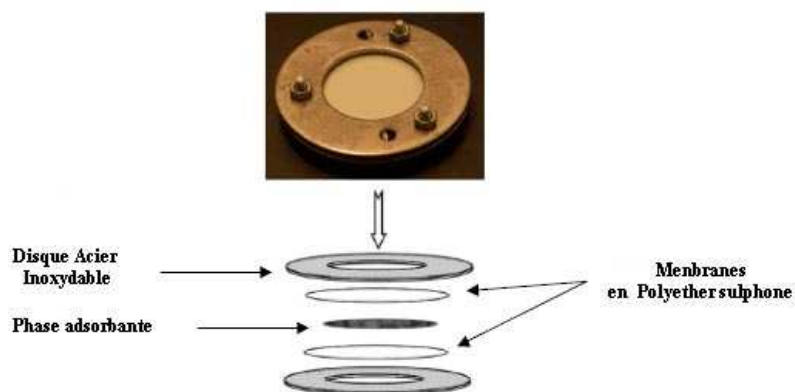
Les POCIS ont été mis au point par les chercheurs américains de l'USGS au début des années 2000 (Petty et al, 2002, 2004). Aujourd'hui, ils font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance de différents pays : aux Etats-Unis (notamment par différentes agences fédérales : USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service); au 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 et in situ des composés organiques hydrophiles. Ils permettent de détecter leur présence (analyse qualitative) mais également, après "calibration" en laboratoire, d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition qui est généralement de l'ordre 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 (fig. 3).

La surface totale d'échange avec le milieu est d'environ 41 cm<sup>2</sup>, le rapport entre la surface d'échange et la masse de phase adsorbante est de l'ordre de 200 cm<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.



**Figure 3** : Photographie d'un POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) et vue éclatée de ce dernier

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 estimer 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 mesurées car ces paramètres influencent plus ou moins le Rs des molécules cibles.

Les échantillonneurs POCIS ont été utilisés en 2009 sur les masses d'eau côtières du littoral Corse pour compléter les résultats préalablement obtenus en 2008 sur les masses d'eau côtières de LR et PACA (Gonzalez et *al.*, 2009b). Seuls des herbicides et biocides hydrophiles (LogKow < 3) ont été recherchés lors de cette campagne à l'aide de POCIS. Pour chaque station, un triplicat de POCIS a été déployé puis analysé afin d'évaluer la variance autour de la mesure. La liste des 27 substances recherchées est la suivante (les substances faisant parties des listes prioritaires de la DCE sont figurées en gras) :

Desethyl-atrazine (DEA), deisopropyl-atrazine (DIA), Metoxuron, **Simazine**, Terbutylazine desethyl (DET), Chlortoluron, Mesosulfuron methyl, Azimsulfuron, **Atrazine**, Monolinuron, **Isoproturon**, **Diuron**, Metazachlor, Propachlore, Flazasulfuron, Iodosulfuron methyl sodium, Propazine, Terbutryne, Irgarol, Terbutylazine, Linuron, Dimethenamid, Metolachlor, **Alachlor**, Acetochlor, Neburon et Carbendazime.

### 2.2.3. 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 (fig. 4). 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" à partir d'un échantillon 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 extractions SBSE sont, pour chaque échantillon, réalisées en triplicat.

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 7, 28, 52, 35, 101, 105, 118, 135, 138, 153, 156, 169, 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 4 : Barreau SBSE dans un échantillon d'eau.*

## 3. Matériel et méthodes

### 3.1. Sites d'étude

L'ensemble des stations réalisées est présenté sur les figures 5 et 6. Au cours de cette campagne, la mise en place de DGT et POCIS n'a été réalisée que pour les masses d'eau côtières corses, les masses d'eau en PACA et Languedoc-Roussillon ayant été échantillonnées avec ces techniques en 2008. Les prélèvements d'eau pour l'échantillonnage/extraction par la technique SBSE ont été effectués pour toutes les stations de la façade méditerranéenne française.

Les caractéristiques des stations et les opérations réalisées sont présentées dans le tableau 1.

Les opérations ont été réalisées grâce au N.O. "Europe".



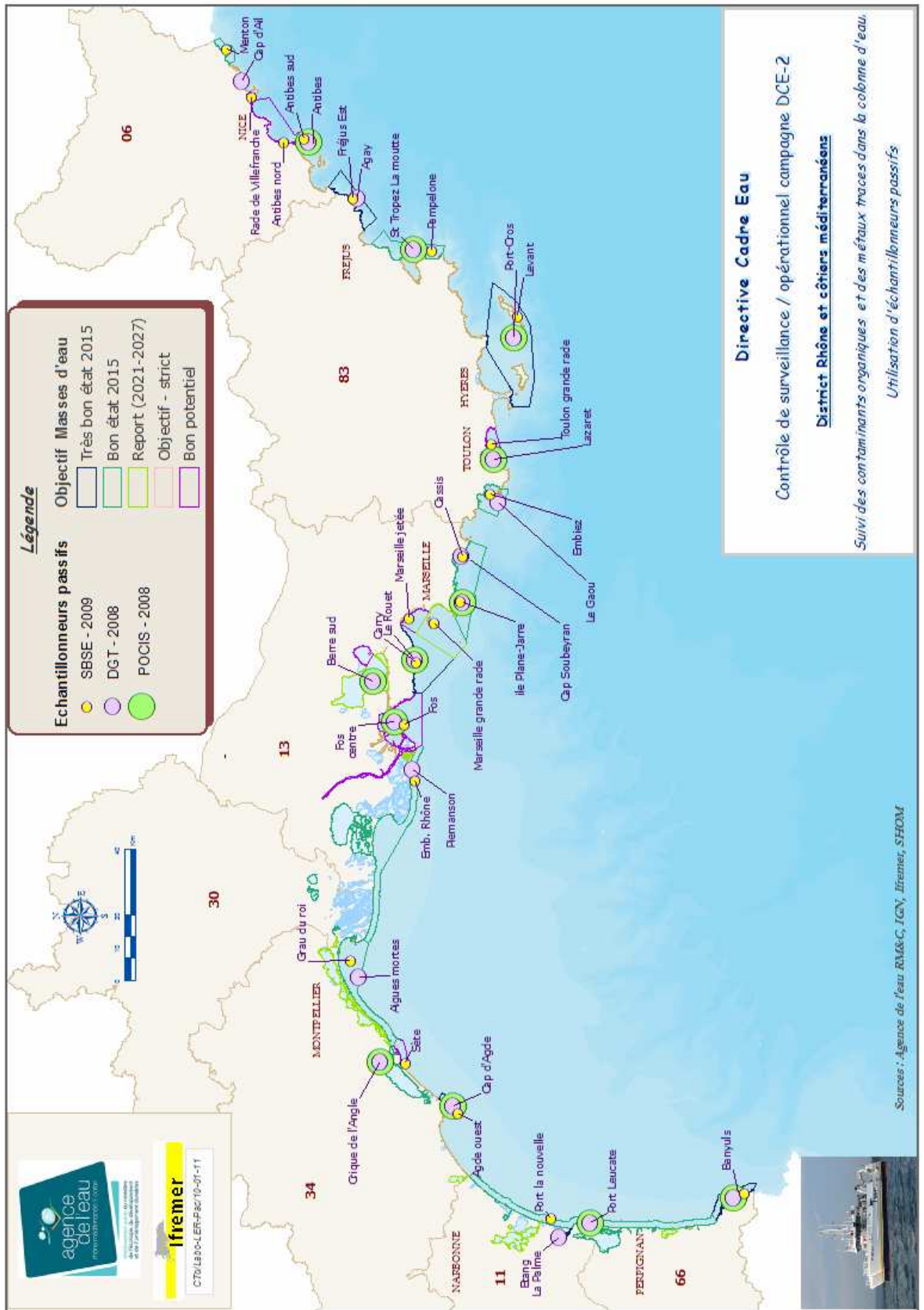


Figure 5 : Localisation des stations réalisées à l'échelle du littoral du district "Rhône et côtières méditerranéens" en 2009 et 2008 (Gonzalez et al., 2009b).



Iremer

Campagne DCE 2009 : utilisation des échantillonneurs passifs pour l'évaluation au titre de la DCE de l'état chimique des eaux côtières méditerranéennes mars 2011





**Figure 6 :** Localisation des stations réalisées à l'échelle du littoral du district "Corse" en 2009 et 2008 (Gonzalez et al., 2009b).



**Tableau 1 :** Opérations réalisées sur chacune des stations (MC C : masse d'eau côtière Corse, MC M : masse d'eau côtière Méditerranée, MC T : masse d'eau de transition Méditerranée, P : profondeur d'immersion de l'échantillonneur, Ti : temps d'immersion, S : salinité).

A noter : la technique SBSE a été réalisée sur des échantillons d'eau prélevés ponctuellement en sub-surface à chaque station.

Station	DGT (Ti)	P m	T°C	S	POCIS (Ti)	P m	T°C	S	SBS E
MC C <b>Bonifacio</b>	01/04/09	17	13.6	35.1					11/03/09
	03/04/09 (49 h)		13.4	35.4					
MC C <b>Figari Bruzzi</b>	01/04/09	20	14	35	12/03/09	8	13.3	37.3	12/03/09
	03/04/09 (49 h)		13	35.5	12/04/09 (31 j)		14.3	34.5	
MC C <b>St Florent</b>	06/04/09	20	15	37.7					07/03/09
	08/04/09 (48 h)		14	37.9					
MC C <b>Porto Vecchio</b>	09/03/09	4	14.3	36.6					09/03/09
	11/03/09 (38 h)		14.2	37.3					
MC C <b>Rogliano</b>	07/03/09	6	14.2	37.4	07/03/09	10	14.2	37.4	07/03/09
	09/03/09 (40 h)		13.6	37.3	16/04/09 (40 j)				
MC C <b>Bastia Sud</b>	07/03/09	6	13.9	37.5					07/03/09
	09/03/09 (40 h)		13.8	37.8					
MC C <b>Santa Giulia</b>	08/03/09	5	14.1	37.3	08/03/09	6	14.1	37.3	08/03/09
	11/03/09 (66 h)		14.3	37.5	14/04/09 (37 j)				
MC C <b>Cargese</b>	13/03/09	8	13.4	37.2	01/03/09	6	13.4	37.2	13/03/09
	15/03/09 (47 h)		13.4	34.2	11/04/09 (41 j)		14.9	33.3	
MC C <b>Ajaccio Sud</b>	12/03/09	1	14.2	36.8					12/03/09
	14/03/09 (48 h)		13.9	34.1					
MC C <b>Poggio Mezzanna</b>	08/03/09	5	13.9	36.9	08/03/09	9	13.9	36.9	08/03/09
	09/03/09 (26 h)		14.3	37.3	15/04/09 (38 j)		15.7	34.0	
MC C <b>Revellata</b>	13/03/09	6	13.5	37.3	13/03/09	6	13.5	37.3	13/03/09
	15/03/09 (46 h)		13.9	33.8	10/04/09 (28 j)		15.6	34.0	
MC C <b>Canari</b>	01/07/09	22	22.9	37.8					07/03/09
	03/07/09 (49 h)		24.4	37.8					
MC C <b>Santa Manza</b>	perdu		13.9	37.4					08/03/09
MT M <b>Saintes Maries</b>									23/03/09
MC M <b>Banyuls</b>									27/03/09
MC M <b>Port la Nouvelle</b>									27/03/09
MC M <b>Agde</b>									28/03/09
MC M <b>Sète</b>									28/03/09
MC M <b>Grau du Roi</b>									29/03/09
MC M <b>Fos</b>									30/03/09
MC M <b>Carry</b>									30/03/09
MC M <b>Marseille Jetée</b>									01/04/09
MC M <b>Marseille Grande Rade</b>									01/04/09
MC M <b>Ile Plane</b>									01/04/09
MC M <b>Cassis</b>									02/04/09
MC M <b>Embiez</b>									02/04/00
MC M <b>Toulon</b>									02/04/09
MC M <b>Ile Levant</b>									05/04/09
MC M <b>Pampelone</b>									05/04/09
MC M <b>Frejus Est</b>									04/04/09
MC M <b>Antibes Sud</b>									04/04/09
MC M <b>Antibes Nord</b>									04/04/09
MC M <b>Villefranche Rade</b>									03/04/09
MC M <b>Menton</b>									03/04/09



### 3.2. Mise en place des DGT et des POCIS, récupération et conditionnement

L'immersion des stations artificielles de moules, en 2009, le long du littoral de la Corse, a été complétée par la pose d'échantillonneurs passifs.

Les triplicats DGT ont été posés sur l'ensemble des masses d'eau suivies au titre des réseaux de contrôle de surveillance et opérationnel de la DCE.

Les triplicats POCIS ont été immergés seulement dans les masses d'eau soumises au contrôle de surveillance.

Du fait des délais de récupération plus courts pour les DGT (environ 2 jours après leur immersion), de la logistique de navigation du navire océanographique EUROPE, ils ont fait l'objet d'un mouillage indépendant.

Celui-ci était constitué d'un bout relié à un lest non métallique (corps mort en béton-ciment) et à un flotteur (de type "nokalon") d'un litre (fig. 7). Les DGT ont été immergés entre 5 et 8 m sous la surface.

Les POCIS, nécessitant une logistique de récupération différente (de 28 à 41 jours après leur pose), ont été fixés à la ligne de mouillage RINBIO comportant la poche de moules.

Elle est constituée de (fig.7) :

- un lest de 30 Kg
- un bout (dont la longueur varie en fonction de la profondeur d'immersion du système)
- un flotteur d'un litre
- le triplicat POCIS
- la poche de moules
- 1 flotteur de 11 litres (assurant le maintien du mouillage à environ 6 mètres sous la surface de l'eau).

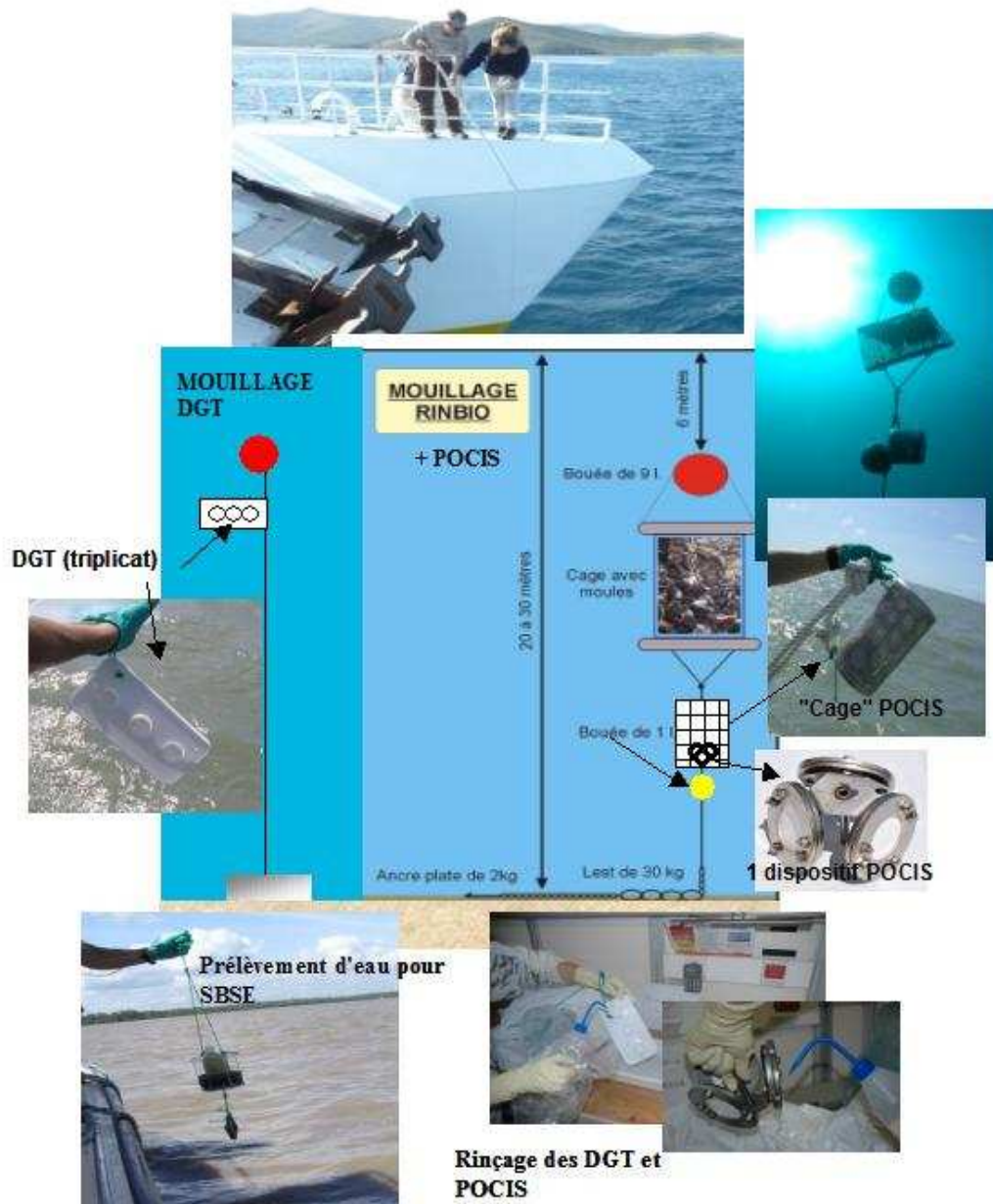
Lors de chaque opération de mise en place, la température de l'eau et la salinité ont été mesurées (Tab. 1). Les profondeurs d'immersion des échantillonneurs sont aussi indiquées dans le tableau 1.

Les DGT ont été récupérés environ 2 jours après leur immersion (Tab. 1). Lors de la 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 au laboratoire en fin de campagne.

Les POCIS ont été récupérés entre 28 et 41 jours après leur immersion (Tab. 1). Après rinçage à l'eau "ultra pure", chaque POCIS est emballé dans du papier aluminium pyrolysé. L'ensemble est ensuite placé dans des sacs en plastique et stocké au congélateur jusqu'au retour au laboratoire en fin de campagne.







**Figure 7 :** Mise en place des échantillonneurs passifs (DGT et POCIS). Prélèvements d'eau pour la technique SBSE.

### 3.3. Traitement et analyse des DGT et des POCIS

#### 3.3.1. DGT

Au laboratoire (Ifremer BE, La Seyne sur mer), les DGT ont été traités dans les conditions requises pour l'analyse d'éléments traces. L'ouverture des DGT, la récupération des résines a été réalisée sous hotte à flux laminaire. La résine de chaque DGT a été retirée, placée dans un tube en polyéthylène "propre" et éluée (pendant au moins 24h avant analyse) avec 1,8 ml d'acide nitrique suprapur 1M. Tout le matériel utilisé avait été préalablement conditionné, qualité "éléments traces". L'éluat a été 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;  $\Delta g$ : 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.

#### 3.3.2. POCIS

Les trois POCIS placés à chaque station ont fait l'objet du même protocole de pré-traitement et d'analyse. Après exposition dans le milieu, les échantillonneurs ont été réceptionnés, conditionnés et stockés à  $-25^{\circ}\text{C}$  dans l'attente des analyses.

En préparation des analyses, les POCIS sont sortis du congélateur environ une heure avant le début du protocole afin de revenir lentement à température ambiante. Les POCIS sont ensuite désassemblés avec précautions dans le but de récupérer la phase adsorbante emprisonnée entre les deux membranes. Pour cela, les vis de maintien des POCIS sont dévissées, les deux parties sont délicatement écartées. La phase reste généralement "fixée" sur les membranes en polyéthersulfone. Elle est récupérée par rinçage des membranes à l'eau minérale directement dans des cartouches SPE de 6 ml en verre. Ces cartouches sont ensuite séchées sous vide afin d'éliminer toute trace d'eau, puis tassées légèrement pour rendre homogène la phase adsorbante. La quantité de phase adsorbante récupérée est confirmée par pesée de la cartouche vide puis de la cartouche remplie et séchée.



L'élution est ensuite réalisée par passage de 8 ml d'un mélange Méthanol/Acétone 50/50 (v/v). Les éluats obtenus sont ensuite évaporés sous flux d'azote, puis repris par un mélange de solvants lequel est séparé en deux extraits :

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

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

Ces 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  $\text{ng.g}^{-1}$  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 ( $\text{ng.g}^{-1}$ )

$[C_{\text{eau}}]$  : Concentration moyenne dans l'eau pendant la période d'exposition ( $\text{ng.L}^{-1}$ )

$R_s$  : 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 toutefois été estimés pour certains pesticides (Mazzella et al, 2007; Belles, 2009, Munaron, 2011). Les molécules faisant partie de la liste de substances suivies lors de cette campagne 2009 et dont les données de calibration ( $R_s$ ) sont disponibles dans la littérature sont les suivantes : atrazine, simazine, DEA et terbuthylazine. 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.



### 3.4. Prélèvements SBSE, conditionnement et analyse

A chaque station (Tab. 1), un prélèvement d'eau de 500 ml a été réalisé. Les prélèvements ont été effectués manuellement (fig. 7) avec des flacons en verre 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). En attendant le retour au laboratoire, l'échantillon a été placé immédiatement au congélateur.

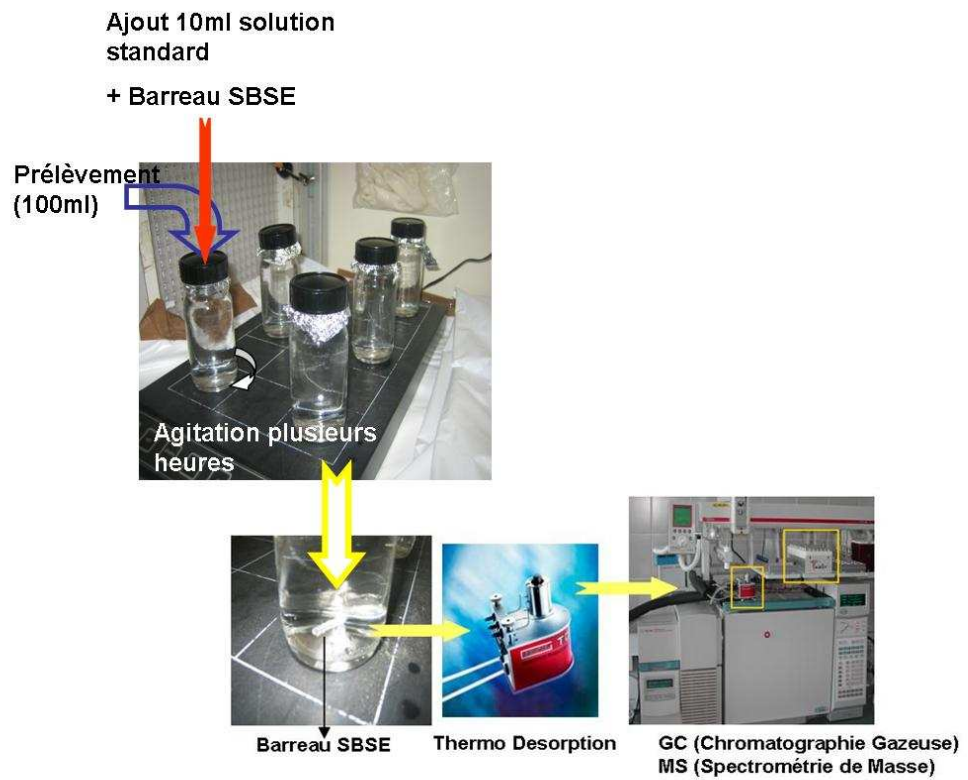
Tous les échantillons d'eau, entre le prélèvement et la phase d'extraction au CEDRE, ainsi que les solutions d'étalons internes, ont été conservés au froid et à l'abri de la lumière (la durée de conservation des étalons internes, au réfrigérateur, est de 1 mois maximum).

Au CEDRE, chaque échantillon, après décongélation, a été réparti dans 3 flacons en verre (100 ml d'échantillon dans chaque flacon). 10 ml de la solution d'étalons internes sont ensuite introduits dans chaque triplicat. Afin d'éviter toute contamination des échantillons, les mesures de volumes ont été réalisées avec de la verrerie conditionnée (pyrolysée et conservée dans du papier aluminium).

Un barreau SBSE est ensuite introduit dans chacun des triplicats en utilisant une pince inox conditionnée (conditions de nettoyage identiques à la verrerie). Les flacons sont refermés en plaçant une nouvelle feuille d'aluminium pyrolysée entre l'ouverture et le bouchon (afin d'éviter le contact entre l'échantillon et le plastique du bouchon). Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur magnétique multi-postes (fig. 8). La phase d'extraction (agitation) dure 16 heures (vitesse de rotation de 500 tours/minute), elle est réalisée à l'abri de la lumière.

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 rincée au-dessus du flacon avec de l'eau osmosée. Le barreau est ensuite séché 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.

Les analyses sont réalisées au CEDRE par GC/MS.



*Figure 8 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE.*

## 4. Résultats et discussion

### 4.1. Bilan des opérations

La mise en oeuvre des différentes techniques d'échantillonnage passif n'a pas posé de difficulté particulière.

Santa Manza est la seule station où un échantillonneur (DGT) a été perdu (Tab. 1).

Les observations réalisées lors des opérations de récupération indiquent qu'il n'y a pas eu de fouling notable pour les DGT. De même, pour les POCIS (immergés plus de 20 j), les traces de fouling sont peu importantes.

### 4.2. Résultats DGT

Des "blancs de résine" sont systématiquement effectués sur chaque nouveau lot de DGT utilisé. 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 du être supprimées).

Cd, Ni et Pb font partie de la liste des substances prioritaires établie par la DCE.

Les concentrations DGT ( $C_{DGT}$ ) moyennes mesurées (moyenne de toutes les stations) ainsi que la variabilité des concentrations pour chaque élément sont présentées dans le tableau 2.

Les coefficients de variation (déviations standard) indiquent que c'est pour Cd, Co, Pb et Zn que la variabilité inter-station est la plus importante. Cr et Ni se caractérisent par une faible variation des concentrations.

**Tableau 2 :** Concentrations DGT moyennes (Moy) mesurées et variabilité des mesures (exprimée en pourcentage de la déviation standard). Les moyennes et coefficients de variation ont été calculés après élimination des mesures "anormales" [n: nombre de mesures utilisées].

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
<b>Moyenne</b>	3	15	24	266	536	432	51	5
<b>Déviations standard (%)</b>	46	76	75	33	55	22	67	84
<b>n</b>	23	17	33	36	28	36	14	27

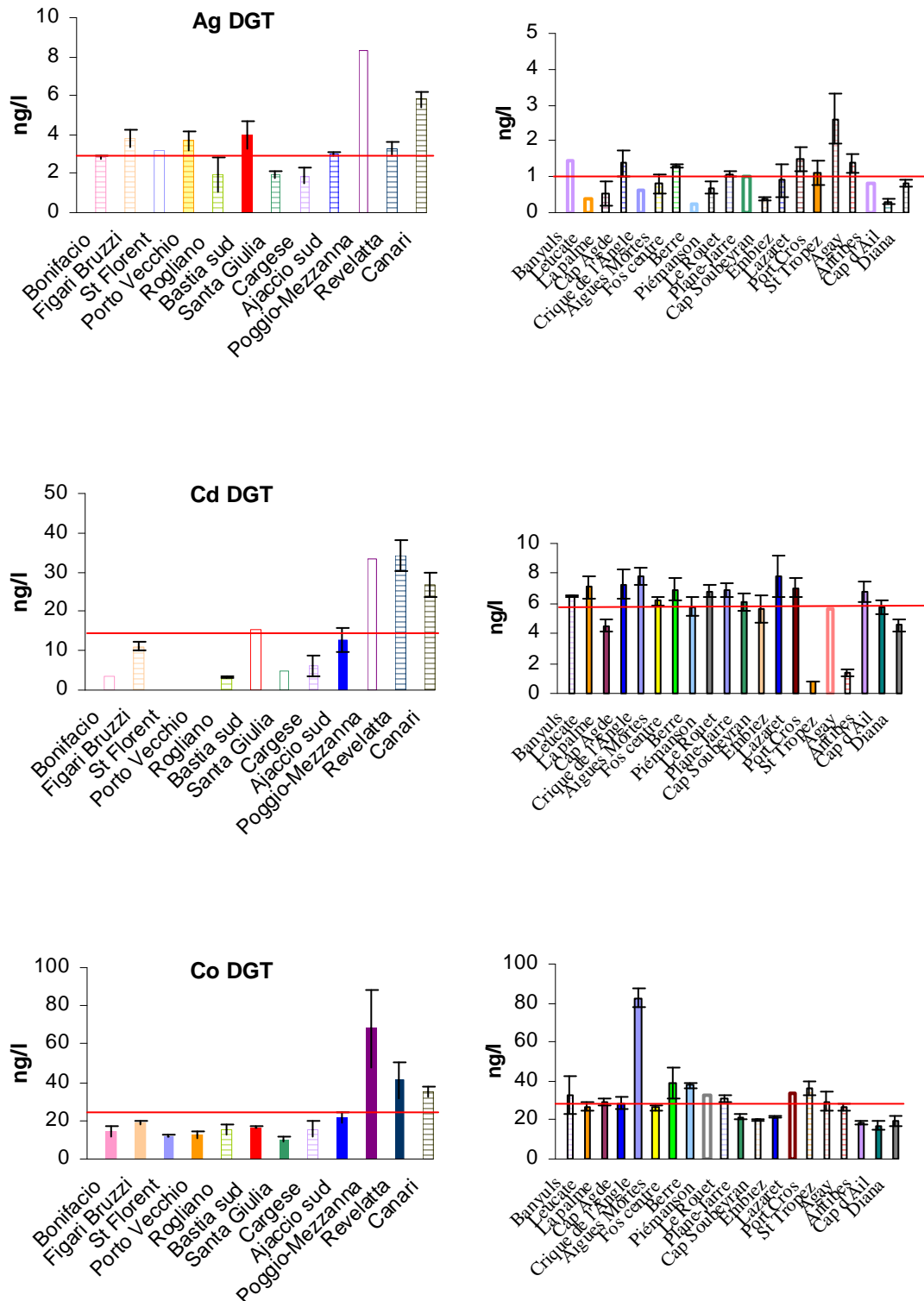
Les concentrations moyennes mesurées à chaque station sont présentées dans le tableau 3.



**Tableau 3 :** Concentrations "DGT" moyennes (Moy) mesurées aux différentes stations. Les concentrations DGT correspondent à la moyenne : des 3 DGT (ET est l'écart type), de 2 DGT (EC est l'écart entre la valeur maxi (ou mini) mesurée et la moyenne), ou dans les cas où un seul DGT est exploitable (contamination, problème résine...) seule la concentration mesurée grâce à ce DGT est présentée. Quand pour une station donnée, aucune concentration moyenne n'est indiquée c'est que les DGT ont été perdus ou qu'aucun des répliqués n'a pu être exploité.

	Ag		Cd		Co		Cu		Cr		Ni		Pb		Zn	
	Moy ng/l	ET ou EC	Moy ng/l	ET ou EC	Moy ng/l	ET ou EC	Moy ng/l	ET ou EC	Moy ng/l	ET ou EC	Moy ng/l	ET ou EC	Moy ng/l	ET ou EC	Moy ng/l	ET ou EC
Bonifacio	2.8	0.1	3.5		14.6	2.7	612.2	68.0	271.9	49.3	361.5	15.7	105.5	3.9	2.2	0.4
Figari Bruzzi	3.8	0.4	11.2	1.0	18.9	1.3	1152.2	249.4	345.3	13.4	616.2	88.3	90.1		3.1	0.8
St Florent	3.2				12.1	0.8	342.8	30.8	267.0	18.1	392.8	19.2			2.2	0.9
Porto Vecchio	3.7	0.5			12.8	1.8	684.8		254.0	19.7	413.2	19.4	79.2		10.4	2.9
Rogliano	2.0	0.9	3.3	0.1	15.5	2.5	531.6		286.4	7.1	447.7	32.7	38.3		9.8	
Bastia sud	4.0	0.7	15.4		16.6	0.5	602.8	149.8	281.7	25.2	453.7	22.4	69.2	11.2	5.0	0.8
Santa Giulia	1.9	0.2	4.9		10.3	1.3	227.8	15.5	131.9	7.7	328.6	14.1			2.3	0.6
Cargese	1.9	0.4	6.2	2.5	15.7	4.3	304.2	16.9	211.2	28.2	371.6	47.3	9.6	1.9	7.1	0.6
Ajaccio sud	3.0	0.1	12.9	3.0	21.6	3.0	301.4	97.7	225.6	44.0	327.2	41.3	20.6		2.7	0.4
Poggio-Mezzanna	8.3				68.0	20.0	784.7	119.1	480.4	64.5	585.3	45.4	41.5		15.1	0.8
Revellata	3.3	0.4	34.4	3.9	41.0	9.4	246.7	43.3	244.4	32.3	386.0	50.9	29.6		5.9	
Canari	5.8	0.4	26.8	3.1	35.2	2.4	387.0	77.9	186.6	28.3	497.1	26.7	22.1		1.1	0.1

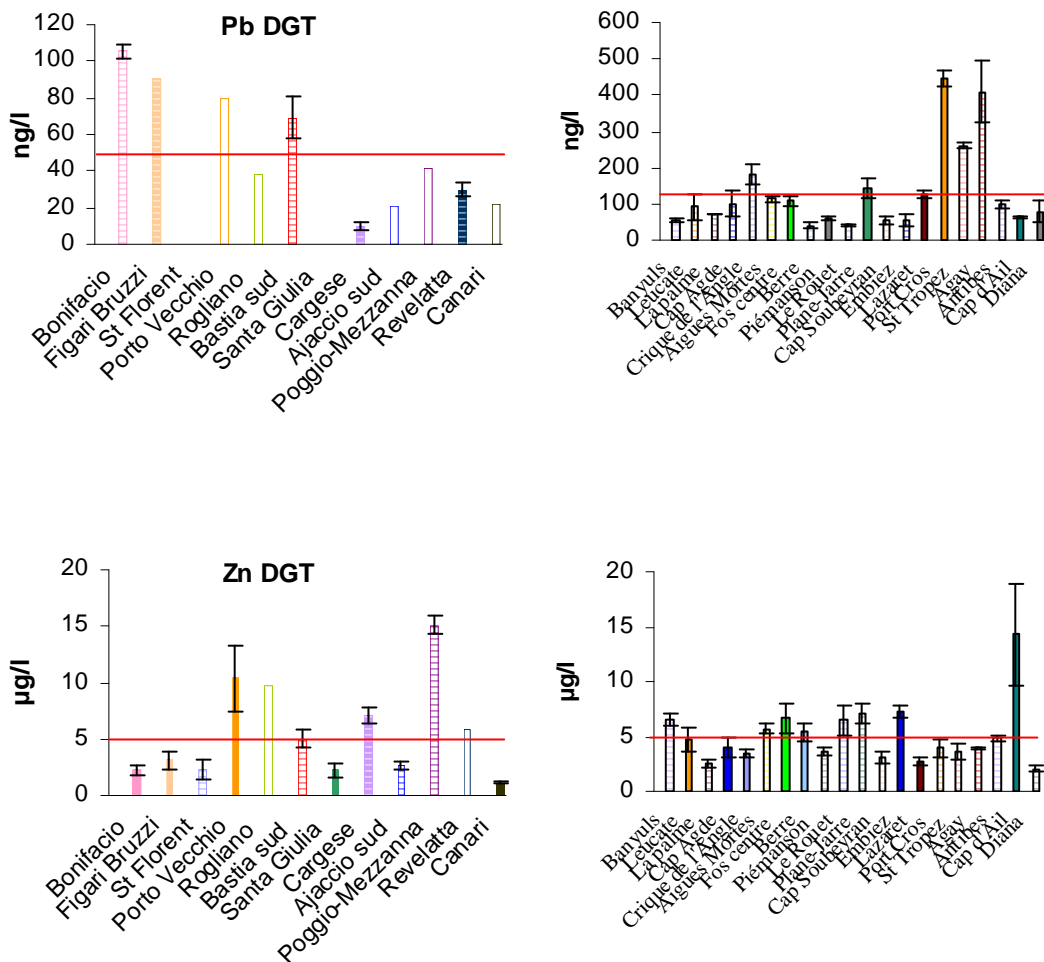
La comparaison des concentrations (Tab 3. et fig. 9), par rapport à la moyenne de toutes les mesures réalisées (Tab. 2), met en évidence que pour l'ensemble des métaux (sauf pour Pb), les stations de Poggio-Mezzanna, Reveletta et Canari s'individualisent par des  $C_{DGT}$  supérieures à la moyenne. La station de Poggio-Mezzanna se caractérise pour la plupart des métaux (sauf Pb) par les concentrations en métaux dans l'eau les plus importantes. Dans le cas de Pb, ce sont les stations de Bonifacio, Figari Bruzzi, Porto Vecchio et Bastia qui présentent les teneurs les plus élevées par rapport aux autres stations. De plus, la station de Figari Bruzzi présente des concentrations en Cr, Cu et Ni relativement fortes par rapport aux autres stations, tandis que Porto Vecchio se marque par des teneurs en Zn élevées.



**Figure 9 :** *A gauche* : concentrations DGT moyennes mesurées aux différentes stations. 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. *A droite* : concentrations moyennes mesurées le long du littoral méditerranéen français lors de la campagne 2008 (Gonzalez et al, 2009b). Le trait rouge indique la concentration moyenne de la campagne (moyenne de toutes les stations).







Suite **figure 9** : A gauche : concentrations DGT moyennes mesurées aux différentes stations. 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. A droite : concentrations moyennes mesurées le long du littoral méditerranéen français lors de la campagne 2008 (Gonzalez et al, 2009b). Le trait rouge indique la concentration moyenne de la campagne (moyenne de toutes les stations).

La comparaison des données par rapport à celles obtenues lors de la campagne 2008 (fig. 9) indique que les concentrations moyennes mesurées autour de la Corse en 2009 et le long du littoral méditerranéen en 2008 sont du même ordre pour Co, Cr, Ni et Zn, tandis que pour Cu et Pb elles sont plus faibles dans les eaux corses.

En moyenne, les concentrations en Cd sont plus élevées autour de la Corse.

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 les  $C_{DGT}$  sont très largement inférieures aux NQE-MA (c.f. Annexe), respectivement 0.2, 7.2 et 20 µg/l.



### 4.3. Résultats POCIS

(les composés **en gras** font partie de la liste des substances prioritaires de la DCE)

Parmi les 27 herbicides et biocides hydrophiles recherchés (DIA, DEA, Metoxuron, **Simazine**, Terbutylazine desethyl, Chlortoluron, Mesosulfuron methyl, Azimsulfuron, **Atrazine**, Monolinuron, **Isoproturon**, **Diuron**, Metazachlor, Propachlore, Flazasulfuron, Iodosulfuron methyl sodium, Propazine, Terbutryne, Irgarol, Terbutylazine, Linuron, Dimethenamid, Metolachlor, **Alachlore**, Acetochlor, Neburon et Carbendazime), les seules molécules détectées ont été :

- l'**atrazine**, la **simazine**, la terbutylazine, la carbendazime et la DEA (Tab. 4), tous détectés à l'état de traces dans le milieu (teneurs de l'ordre du ng/l).

**Tableau 4** : Herbicides détectés par la technique POCIS. Les concentrations indiquées sont des moyennes de trois répliquats (en ng/l) avec leur écart type (ET).

Stations	Atrazine		Simazine		Terbutylazine		Carbendazime*		DEA	
	ng/l	ET	ng/l	ET	ng/l	ET	ng/l	ET	ng/l	ET
Figari Bruzzi	1.0	0.06	0.0	0.00	0.2	0.01			0.3	0.41
Rogliano	0.9	0.34	0.2	0.21	0.2	0.06			0.4	0.13
Santa Giulia	0.8	0.34	0.0	0.00	0.2	0.03			0.2	0.35
Cargese	0.5	0.07	0.0	0.00	0.1	0.03			0.0	0.00
Poggio-Mezzanna	0.9	0.06	0.0	0.00	0.2	0.04			0.0	0.00
Revellata	0.6	0.52	0.0	0.00	0.2	0.06			0.2	0.31

\* : molécule détectée dans 2/3 des POCIS mais non quantifiable car aucune donnée de calibration disponible

Pour les 2 composés (atrazine et simazine) faisant partie de la liste des substances prioritaires (substances figurées en gras dans la liste ci-dessus), les valeurs déterminées sont au-dessous des NQE, respectivement 0,6 et 1 µg/l (c.f. Annexe).

Les mesures réalisées en 2008 le long de la façade méditerranéenne et dans lagune de Diana (Gonzalez et al, 2009b), avaient mis en évidence que les molécules les plus fréquemment mesurées dans les masses d'eau prospectées étaient : le diuron, l'isoproturon, la simazine, l'atrazine, l'irgarol, la terbutylazine et le metolachlor. On retrouve donc effectivement deux de ces molécules dans les masses d'eau côtières du littoral Corse en 2009, mais toujours à l'état de traces, ce qui indique, même si cela devra être confirmé, que l'impact des utilisations de ce type de produits (herbicides et biocides) reste limité au champ proche sur la façade littorale Corse.

A titre de comparaison, les concentrations des molécules mesurées autour de la Corse en 2009 sont par rapport aux mesures réalisées :

- dans les masses d'eau du littoral méditerranéen en 2008, du même ordre de grandeur pour l'atrazine, et pour la simazine;
- dans les eaux réunionnaises (Gonzalez et al, 2010), légèrement plus élevées pour l'atrazine et du même ordre de grandeur pour la terbutylazine, tandis que la simazine et la DEA non pas été détectées à la Réunion.



## 4.4. Résultats SBSE

(les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont **en gras**)

### 4.4.1. Teneurs en HAP

Les teneurs en HAP mesurées aux différentes stations sont présentées dans le tableau 5.

La somme des concentrations des différents HAP mesurées à chaque station est présentée dans la figure 10.

Pour de nombreux composés, les concentrations sont inférieures à la limite de détection (<LD) ou non détectés (ND).

Pour l'ensemble des masses d'eau, se sont surtout les HAP les plus légers (du naphthalène à l'acénaphène) qui sont le plus représentés.

Pour pratiquement toutes les stations, le naphthalène représente l'essentiel des HAP mesurés, c'est le composé majoritaire sauf pour les stations des Saintes Maries et Agde (non détecté). Le phénanthrène est aussi un des contaminants que l'on retrouve à des concentrations non négligeables (mais moindres par rapport au naphthalène) dans la plupart des stations.

Les autres HAP, notamment les plus lourds (**benzo(b+k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(g,h,i)pérylène...**) ne sont pas présents, dans la plupart des cas, à des niveaux détectables.

La somme des HAP mesurés (fig. 10) montre que les stations d'Agde et Sète s'individualisent par les sommes les plus faibles. A Agde, c'est essentiellement du phénanthrène qui est mesuré tandis qu'à Sète c'est du naphthalène. Les sommes des HAP les plus importantes ont été mesurées :

- le long du littoral méditerranéen, aux stations des Embiez, Marseille (jetée) et Pampelone qui se caractérisent par les concentrations en naphthalène les plus fortes ( $> 100 \text{ ng.L}^{-1}$ ) ;
- autour de la Corse, aux stations de Porto Vecchio, Rogliano et Poggio Mezzana où le naphthalène est aussi le composé le plus abondant.

Aucun des HAP mesurés et faisant partie de la liste des substances prioritaires ne présente des concentrations supérieures aux NQE (c.f. Annexe).



**Tableau 5 :** Concentrations des HAP mesurées par SBSE (moyenne des triplicats). ND indique que le composé n'a pas été détecté (<LD). Les composés surlignés en orange font partie de la liste des substances prioritaires au titre de la DCE. Les concentrations des sites \* ne sont calculées qu'à partir d'un seul échantillon (perte des échantillons).

### Masses d'eau de transition méditerranéennes

Date prélèvement		23/03/09
		Saintes Maries
HAPs (ng/L)	de la Mer	
<b>Naphtalène</b>	1.3	
Benzothiophène	0.7	
Biphényl	1.6	
Acénaphthylène	1.1	
Acénaphène	1.8	
Fluorène	4.7	
Dibenzothiophène	1.6	
Phénanthrène	8.2	
<b>Anthracène</b>	0.5	
<b>Fluoranthène</b>	1.1	
Pyrène	1.7	
Benzo[a]anthracène	0.7	
Chrysène	2.6	
<b>benzo[b]fluoranthène</b>	ND	
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>	ND	
Benzo[e]pyrène	ND	
<b>Benzo[a]pyrène</b>	ND	
Pérylène	ND	
<b>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</b>	ND	
Dibenzo(a,h)anthracène	ND	
<b>Benzo(g,h,i)pérylène</b>	ND	
somme	27.5	

### Masses d'eau côtières méditerranéennes

HAPs (ng/L)	Date prélèvement		27/03/09	23/03/09	28/03/09	28/03/09	29/03/09
			Banyuls	Port la Nouvelle	Agde	Sète	Grau du Roi
<b>Naphtalène</b>			15.6	28.7	ND	6.4	11.6
Benzothiophène			0.5	0.4	<0,2	<0,2	0.4
Biphényl			0.5	4.1	ND	<0,2	<0,2
Acénaphthylène			0.9	<0.2	<0,2	0.4	0.2
Acénaphène			1.2	2.5	ND	<0,2	0.3
Fluorène			1.5	6.6	0.3	0.2	0.4
Dibenzothiophène			ND	0.6	ND	ND	0.9
Phénanthrène			0.8	8.3	0.5	0.7	0.8
<b>Anthracène</b>			ND	1.3	ND	<0,3	0.7
<b>Fluoranthène</b>			ND	ND	ND	<0,3	ND
Pyrène			ND	ND	ND	ND	ND
Benzo[a]anthracène			ND	ND	ND	ND	ND
Chrysène			ND	<0.2	ND	ND	ND
<b>benzo[b]fluoranthène</b>			ND	ND	ND	<0,6	<0,6
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>			ND	ND	ND	ND	<0,2
Benzo[e]pyrène			ND	ND	ND	<0,2	<0,2
<b>Benzo[a]pyrène</b>			ND	ND	ND	ND	ND
Pérylène			ND	ND	ND	ND	ND
<b>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</b>			ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo(a,h)anthracène			ND	ND	ND	ND	ND
<b>Benzo(g,h,i)pérylène</b>			ND	ND	ND	ND	ND
somme			20.9	52.5	0.8	7.6	15.4



Suite tableau 5 :

**Masses d'eau côtières méditerranéennes**

Date prélèvement	30/03/09	30/03/09	09/04/09	01/04/09	01/04/09
	Fos	Carry	Marseille Jetée	Marseille Grande Rade	Ile Plane
<b>HAPs (ng/L)</b>					
<b>Naphtalène</b>	29.7	24.3	188.44	10.65	25.89
<b>Benzothiophène</b>	0.5	<0,2	0.99	ND	<0,2
<b>Biphényl</b>	1.3	4.2	0.51	ND	3.68
<b>Acénaphtylène</b>	1.3	<0,2	0.41	ND	0.29
<b>Acénaphène</b>	1.6	2.6	1.17	0.75	2.52
<b>Fluorène</b>	2.6	6.7	0.49	1.59	7.01
<b>Dibenzothiophène</b>	2.7	<0,3	ND	ND	0.51
<b>Phénantrène</b>	4.7	7.7	1.40	ND	8.23
<b>Anthracène</b>	2.6	1.3	ND	ND	1.23
<b>Fluoranthène</b>	3.7	<0,3	0.72	ND	ND
<b>Pyrène</b>	3.7	ND	1.48	ND	ND
<b>Benzo[a]anthracène</b>	4.2	ND	ND	ND	ND
<b>Chrysène</b>	3.3	<0,2	<0,2	ND	ND
<b>benzo[b]fluoranthène</b>	3.0	<0,6	<0,6	ND	ND
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>	2.8	<0,2	<0,2	ND	ND
<b>Benzo[e]pyrène</b>	2.5	ND	<0,2	ND	ND
<b>Benzo[a]pyrène</b>	0.4	ND	ND	ND	ND
<b>Pérylène</b>	0.8	ND	ND	ND	ND
<b>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</b>	<0,6	ND	ND	ND	ND
<b>Dibenzo(a,h)anthracène</b>	<0,6	ND	ND	ND	ND
<b>Benzo(g,h,i)perylène</b>	0.8	ND	ND	ND	ND
<b>somme</b>	<b>72.3</b>	<b>46.7</b>	<b>195.6</b>	<b>13.0</b>	<b>49.4</b>

Date prélèvement	02/04/09	02/04/09	02/04/09	05/04/09	04/04/09
	Cassis	Embiez	Toulon*	Ile Levant	Pampelone
<b>HAPs (ng/L)</b>					
<b>Naphtalène</b>	26.4	186.6	22.2	18.2	110.3
<b>Benzothiophène</b>	0.2	2.5	0.3	0.8	2.7
<b>Biphényl</b>	3.5	5.4	0.4	3.3	4.5
<b>Acénaphtylène</b>	0.2	1.1	<0,2	0.3	0.9
<b>Acénaphène</b>	2.4	3.2	0.5	2.3	4.1
<b>Fluorène</b>	5.6	2.9	0.4	6.1	4.1
<b>Dibenzothiophène</b>	<0,3	0.9	<0,3	<0,3	1.0
<b>Phénantrène</b>	6.7	11.2	1.6	6.7	14.3
<b>Anthracène</b>	1.2	0.6	<0,3	1.2	0.6
<b>Fluoranthène</b>	ND	2.3	0.4	ND	1.8
<b>Pyrène</b>	ND	4.3	<0,3	ND	3.3
<b>Benzo[a]anthracène</b>	ND	0.4	ND	ND	<0,2
<b>Chrysène</b>	ND	1.3	<0,2	ND	0.6
<b>benzo[b]fluoranthène</b>	ND	1.3	<0,6	ND	<0,6
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>	ND	0.6	<0,2	ND	<0,2
<b>Benzo[e]pyrène</b>	ND	0.6	0.2	ND	<0,2
<b>Benzo[a]pyrène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Pérylène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Dibenzo(a,h)anthracène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Benzo(g,h,i)perylène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>somme</b>	<b>46.3</b>	<b>225.3</b>	<b>25.9</b>	<b>38.9</b>	<b>148.0</b>



Suite tableau 5 :

**Masses d'eau côtières méditerranéennes**

Date prélèvement	04/04/09	04/04/09	04/04/09	03/04/09	03/04/09
	Frejus	Antibes	Antibes	Villefranche	Menton
HAPs (ng/L)	Est	Sud	Nord	Rade	
<b>Naphtalène</b>	9.7	21.6	15.4	77.8	19.1
Benzothiophène	ND	0.6	0.4	1.4	0.4
Biphényl	0.6	3.9	ND	1.4	4.0
Acénaphtylène	ND	0.2	0.4	0.4	0.2
Acénaphène	0.8	2.8	0.3	0.7	2.8
Fluorène	1.3	7.0	0.4	0.4	6.5
Dibenzothiophène	ND	0.3	ND	<0,3	0.6
Phénantrène	0.7	8.9	2.2	2.3	8.4
<b>Anthracène</b>	ND	1.4	<0,3	<0,3	1.2
<b>Fluoranthène</b>	ND	0.7	0.6	0.9	ND
Pyrène	ND	0.3	1.6	2.2	ND
Benzo[a]anthracène	ND	<0,2	ND	ND	ND
Chrysène	ND	0.2	ND	ND	ND
<b>benzo[b]fluoranthène</b>	ND	<0,6	ND	<0,6	ND
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>	ND	<0,2	<0,2	<0,2	ND
Benzo[e]pyrène	ND	<0,2	<0,2	<0,2	ND
<b>Benzo[a]pyrène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
Pérylène	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo(a,h)anthracène	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Benzo(g,h,i)pérylène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>somme</b>	<b>13.1</b>	<b>48.0</b>	<b>21.2</b>	<b>87.5</b>	<b>43.3</b>

**Masses d'eau côtières corses**

Date prélèvement	11/03/09	12/03/09	07/03/09	09/03/09	07/09/09
	Bonifacio	Figari	Saint	Porto	Rogliano
HAPs (ng/L)		Bruzzi	Florent	Vecchio	
<b>Naphtalène</b>	20.4	23.7	11.5	109.1	88.6
Benzothiophène	1.2	0.3	0.8	3.3	1.4
Biphényl	ND	3.6	ND	1.0	4.8
Acénaphtylène	ND	<0,2	0.4	0.4	1.3
Acénaphène	0.6	2.4	<0,2	1.1	2.8
Fluorène	0.9	6.4	ND	0.4	7.4
Dibenzothiophène	ND	0.6	<0,3	ND	5.0
Phénantrène	ND	8.4	1.2	1.4	20.3
<b>Anthracène</b>	ND	1.2	<0,3	<0,3	0.8
<b>Fluoranthène</b>	ND	<0,3	<0,3	0.8	1.5
Pyrène	ND	<0,3	0.6	1.6	1.3
Benzo[a]anthracène	ND	ND	ND	ND	ND
Chrysène	ND	1.1	<0,2	<0,2	0.3
<b>benzo[b]fluoranthène</b>	ND	1.3	<0,6	<0,6	<0,6
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>	ND	1.3	ND	<0,2	0.2
Benzo[e]pyrène	ND	ND	<0,2	<0,2	0.4
<b>Benzo[a]pyrène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
Pérylène	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
Dibenzo(a,h)anthracène	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Benzo(g,h,i)pérylène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>somme</b>	<b>23.0</b>	<b>50.2</b>	<b>14.5</b>	<b>119.2</b>	<b>136.2</b>



Suite tableau 5 :

**Masses d'eau côtières corses**

Date prélèvement	07/03/09	08/03/09	13/03/09	12/03/09	08/09/09
	<b>Bastia</b>	<b>Santa</b>	<b>Cargèse*</b>	<b>Ajaccio</b>	<b>Poggio</b>
<b>HAPs (ng/L)</b>	<b>Sud</b>	<b>Giulia</b>		<b>Sud</b>	<b>Mezzana*</b>
<b>Naphtalène</b>	20.9	2.5	11.6	21.0	72.6
<b>Benzothiophène</b>	ND	1.0	0.3	1.5	0.9
<b>Biphényl</b>	ND	1.5	ND	ND	2.8
<b>Acénaphtylène</b>	ND	2.1	0.5	0.3	1.2
<b>Acénaphène</b>	1.0	1.6	0.2	0.2	2.2
<b>Fluorène</b>	2.5	3.7	ND	0.3	4.6
<b>Dibenzothiophène</b>	ND	1.7	ND	ND	2.9
<b>Phénantrène</b>	ND	7.7	1.1	2.1	15.4
<b>Anthracène</b>	ND	ND	<0,3	1.1	0.8
<b>Fluoranthène</b>	ND	3.3	<0,3	0.8	2.9
<b>Pyrène</b>	ND	3.7	0.4	1.8	3.3
<b>Benzo[a]anthracène</b>	ND	1.1	ND	ND	<0,2
<b>Chrysène</b>	ND	6.2	<0,2	ND	0.2
<b>benzo[b]fluoranthène</b>	ND	2.2	<0,6	<0,6	<0,6
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>	ND	0.6	<0,2	ND	0.3
<b>Benzo[e]pyrène</b>	ND	0.6	<0,2	<0,2	<0,2
<b>Benzo[a]pyrène</b>	ND	0.5	ND	ND	ND
<b>Pérylène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Dibenzo(a,h)anthracène</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Benzo(g,h,i)pérylène</b>	ND	ND	ND	ND	<0,6
<b>somme</b>	<b>24.4</b>	<b>40.0</b>	<b>14.2</b>	<b>29.2</b>	<b>109.9</b>

Date prélèvement	13/03/09	07/03/09	08/03/09
	<b>Revellata</b>	<b>Canari</b>	<b>Santa</b>
<b>HAPs (ng/L)</b>			<b>Manza</b>
<b>Naphtalène</b>	16.0	21.9	4.2
<b>Benzothiophène</b>	0.3	<0,2	<0,2
<b>Biphényl</b>	<0,2	3.5	ND
<b>Acénaphtylène</b>	0.6	<0,2	0.4
<b>Acénaphène</b>	0.6	2.3	ND
<b>Fluorène</b>	0.8	6.3	ND
<b>Dibenzothiophène</b>	0.4	0.6	ND
<b>Phénantrène</b>	3.1	8.2	0.4
<b>Anthracène</b>	<0,3	1.2	ND
<b>Fluoranthène</b>	0.8	<0,3	ND
<b>Pyrène</b>	1.6	<0,3	1.4
<b>Benzo[a]anthracène</b>	<0,2	ND	ND
<b>Chrysène</b>	0.7	0.3	ND
<b>benzo[b]fluoranthène</b>	<0,6	1.0	<0,6
<b>Benzo[k]fluoranthène</b>	0.2	<0,2	ND
<b>Benzo[e]pyrène</b>	<0,2	ND	<0,2
<b>Benzo[a]pyrène</b>	ND	ND	ND
<b>Pérylène</b>	ND	ND	ND
<b>Indéno(1,2,3,-cd)pyrène</b>	ND	ND	ND
<b>Dibenzo(a,h)anthracène</b>	ND	ND	ND
<b>Benzo(g,h,i)pérylène</b>	ND	ND	ND
<b>somme</b>	<b>25.2</b>	<b>45.3</b>	<b>6.4</b>





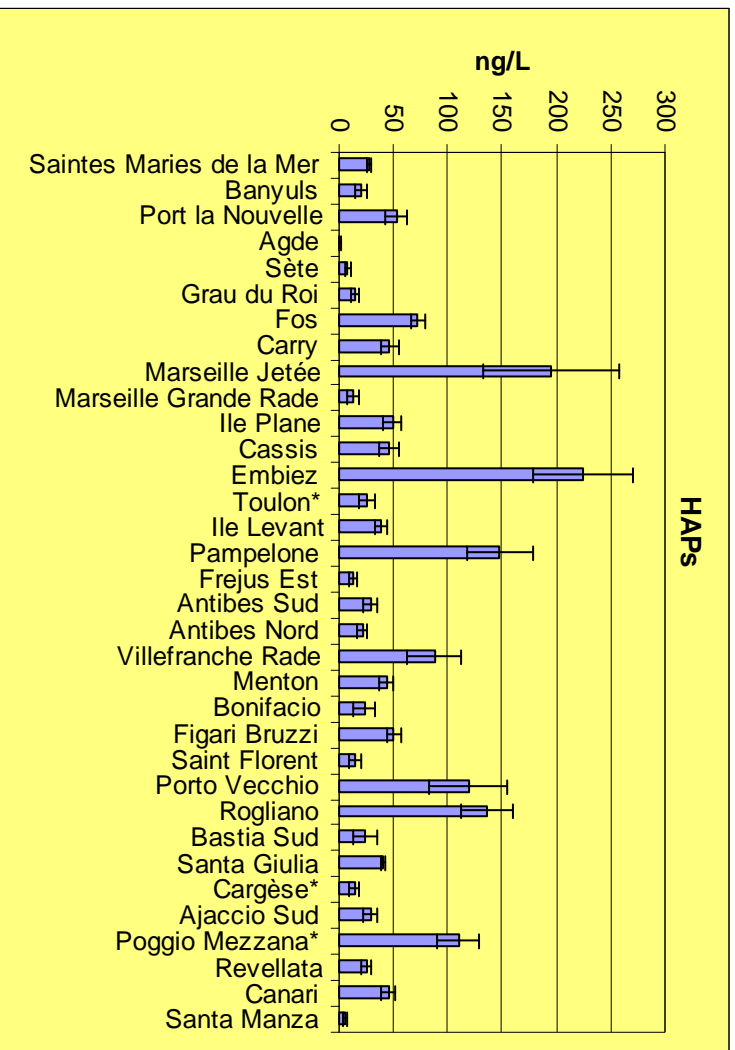


Figure 10 : Somme des HAP. Concentrations (ng/l) mesurées par SBSE à chaque station.



**Ifremer**

Campagne DCE 2009 : utilisation des échantillons passifs pour l'évaluation  
 au titre de la DCE de l'état chimique des eaux côtières méditerranéennes  
 mars 2011

#### 4.4.2. Teneurs en PCB

Les concentrations en PCB sont présentées dans le tableau 6 et la figure 11.

Pour la majorité des composés, les concentrations sont inférieures à la limite de détection. Seuls les congénères 7 et 118 ont été quantifiés à des niveaux non négligeables sur tous les sites. On retrouve des traces d'autres congénères, notamment le 52 dans la majorité des stations.

Dans la plupart des cas, le congénère 7 est le composé dominant, mais les stations où la somme des concentrations en PCB (fig. 11) est la plus élevée (Rogliano, Santa Giulia et Poggio Mezzana) se caractérisent par des concentrations en PCB118 beaucoup plus importantes.

**Tableau 6 :** Concentrations des PCB mesurées par SBSE (moyenne des triplicats). ND indique que le composé n'a pas été détecté (<LD). Les concentrations des sites \* ne sont calculées qu'à partir d'un seul échantillon (perte des échantillons).

#### *Masses d'eau de transition méditerranéennes*

Date prélèvement	23/03/09
	<b>Saintes Maries</b>
<b>PCB (ng/L)</b>	<b>de la Mer</b>
PCB_7	7.9
PCB_28	ND
PCB_52	0.7
PCB_35	ND
PCB_101	ND
PCB_135	ND
PCB_105	ND
PCB_138	ND
PCB_118	8.7
PCB_153	ND
PCB_156	ND
PCB_180	ND
PCB_169	ND
<b>somme</b>	<b>17.3</b>



Suite tableau 6 :

**Masses d'eau côtières méditerranéennes**

Date prélèvement	27/03/09	23/03/09	28/03/09	28/03/09	29/03/09
	<b>Banyuls</b>	<b>Port la Nouvelle</b>	<b>Agde</b>	<b>Sète</b>	<b>Grau du Roi</b>
<b>PCB (ng/L)</b>					
PCB_7	8.2	7.7	13.5	8.7	8.70
PCB_28	ND	<0,2	ND	ND	ND
PCB_52	0.5	0.3	0.4	<0,2	<0,2
PCB_35	0.5	0.2	ND	<0,2	ND
PCB_101	ND	ND	<0,3	ND	ND
PCB_135	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_105	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_138	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_118	3.3	4.3	3.6	0.8	3.72
PCB_153	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_156	ND	ND	ND	ND	<0,7
PCB_180	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_169	ND	ND	ND	<1	<1
<b>somme</b>	<b>12.5</b>	<b>12.5</b>	<b>17.5</b>	<b>9.5</b>	<b>12.4</b>

Date prélèvement	30/03/09	30/03/09	09/04/09	01/04/09	01/04/09
	<b>Fos</b>	<b>Carry</b>	<b>Marseille Jetée</b>	<b>Marseille Grande Rade</b>	<b>Ile Plane</b>
<b>PCB (ng/L)</b>					
PCB_7	7.9	8.1	9.4	8.6	8.7
PCB_28	ND	<0,2	ND	ND	<0,2
PCB_52	0.5	1.0	<0,2	ND	0.3
PCB_35	0.6	0.7	0.5	ND	0.4
PCB_101	ND	0.3	<0,3	ND	<0,3
PCB_135	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_105	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_138	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_118	2.5	3.0	4.4	1.1	13.2
PCB_153	ND	<0,7	ND	ND	ND
PCB_156	ND	<0,7	<0,7	ND	ND
PCB_180	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_169	<1	<1	<1	ND	<1
<b>somme</b>	<b>11.4</b>	<b>13.2</b>	<b>14.3</b>	<b>9.7</b>	<b>22.6</b>

Date prélèvement	02/04/09	02/04/09	02/04/09	05/04/09	04/04/09
	<b>Cassis</b>	<b>Embiez</b>	<b>Toulon*</b>	<b>Ile Levant</b>	<b>Pampelone</b>
<b>PCB (ng/L)</b>					
PCB_7	7.3	6.2	12.0	7.8	8.5
PCB_28	ND	<0,2	ND	<0,2	<0,2
PCB_52	0.2	ND	0.8	0.3	ND
PCB_35	ND	0.9	0.8	<0,2	1.5
PCB_101	ND	ND	ND	<0,3	ND
PCB_135	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_105	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_138	ND	ND	ND	ND	ND
PCB_118	7.9	18.7	1.7	3.2	20.0
PCB_153	ND	ND	ND	<0,7	ND
PCB_156	ND	ND	ND	<0,7	ND
PCB_180	ND	ND	ND	<1	ND
PCB_169	<1	ND	ND	<1	<1
<b>somme</b>	<b>15.4</b>	<b>25.8</b>	<b>15.3</b>	<b>11.2</b>	<b>30.0</b>



Suite tableau 6 :

**Masses d'eau côtières méditerranéennes**

Date prélèvement	04/04/09	04/04/09	04/04/09	03/04/09	03/04/09
	<b>Frejus</b>	<b>Antibes</b>	<b>Antibes</b>	<b>Villefranche</b>	<b>Menton</b>
<b>PCB (ng/L)</b>	<b>Est</b>	<b>Sud</b>	<b>Nord</b>	<b>Rade</b>	
<b>PCB_7</b>	9.1	9.2	7.9	9.1	8.0
<b>PCB_28</b>	ND	<0,2	ND	ND	ND
<b>PCB_52</b>	ND	0.5	0.3	0.5	0.3
<b>PCB_35</b>	ND	<0,2	0.5	0.4	0.3
<b>PCB_101</b>	ND	<0,3	ND	ND	ND
<b>PCB_135</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_105</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_138</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_118</b>	1.3	4.6	3.3	3.2	3.8
<b>PCB_153</b>	ND	<0,7	ND	ND	ND
<b>PCB_156</b>	ND	<0,7	ND	ND	ND
<b>PCB_180</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_169</b>	ND	<1	ND	<1	<1
<b>somme</b>	<b>10.4</b>	<b>14.3</b>	<b>11.9</b>	<b>13.3</b>	<b>12.3</b>

Suite tableau 6 :

**Masses d'eau côtières corses**

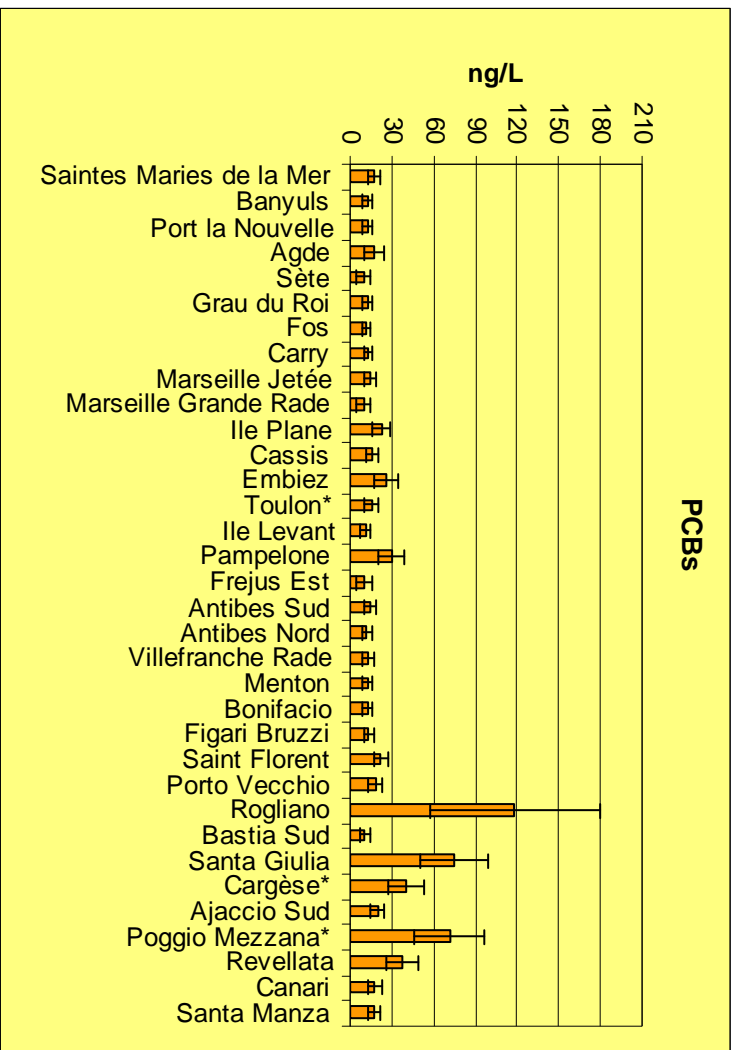
Date prélèvement	11/03/09	12/03/09	07/03/09	09/03/09	07/09/09
	<b>Bonifacio</b>	<b>Figari</b>	<b>Saint</b>	<b>Porto</b>	<b>Rogliano</b>
<b>PCB (ng/L)</b>		<b>Bruzzi</b>	<b>Florent</b>	<b>Vecchio</b>	
<b>PCB_7</b>	7.8	8.3	9.5	9.7	8.6
<b>PCB_28</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_52</b>	0.5	0.2	0.5	0.5	ND
<b>PCB_35</b>	ND	0.3	1.4	ND	0.3
<b>PCB_101</b>	ND	ND	<0,3	<0,3	<0,3
<b>PCB_135</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_105</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_138</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_118</b>	4.2	4.8	10.5	8.4	109.5
<b>PCB_153</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_156</b>	ND	ND	ND	<0,7	ND
<b>PCB_180</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_169</b>	ND	ND	<1	ND	<1
<b>somme</b>	<b>12.6</b>	<b>13.6</b>	<b>21.9</b>	<b>18.6</b>	<b>118.4</b>



Date prélèvement	07/03/09	08/03/09	13/03/09	12/03/09	08/09/09
	<b>Bastia</b>	<b>Santa</b>	<b>Cargèse*</b>	<b>Ajaccio</b>	<b>Poggio</b>
<b>PCB (ng/L)</b>	<b>Sud</b>	<b>Giulia</b>		<b>Sud</b>	<b>Mezzana*</b>
<b>PCB_7</b>	7.8	17.2	9.0	9.2	10.9
<b>PCB_28</b>	ND	ND	ND	<0,2	0.3
<b>PCB_52</b>	ND	3.0	1.3	0.8	ND
<b>PCB_35</b>	ND	0.6	0.9	ND	1.5
<b>PCB_101</b>	ND	ND	<0,3	ND	0.3
<b>PCB_135</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_105</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_138</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_118</b>	2.6	53.4	28.9	9.9	58.5
<b>PCB_153</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_156</b>	ND	ND	ND	ND	<0,7
<b>PCB_180</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>PCB_169</b>	ND	ND	ND	ND	<1
<b>somme</b>	<b>10.4</b>	<b>74.2</b>	<b>40.1</b>	<b>19.9</b>	<b>71.6</b>

Date prélèvement	13/03/09	07/03/09	08/03/09
	<b>Revellata</b>	<b>Canari</b>	<b>Santa</b>
<b>PCB (ng/L)</b>			<b>Manza</b>
<b>PCB_7</b>	7.4	8.7	8.9
<b>PCB_28</b>	ND	ND	<0,2
<b>PCB_52</b>	4.3	0.3	0.4
<b>PCB_35</b>	0.5	<0,2	0.3
<b>PCB_101</b>	ND	<0,3	<0,3
<b>PCB_135</b>	ND	ND	ND
<b>PCB_105</b>	ND	ND	ND
<b>PCB_138</b>	ND	ND	ND
<b>PCB_118</b>	25.4	8.5	7.2
<b>PCB_153</b>	ND	ND	<0,7
<b>PCB_156</b>	ND	<0,7	<0,7
<b>PCB_180</b>	ND	ND	<1
<b>PCB_169</b>	<1	ND	<1
<b>somme</b>	<b>37.6</b>	<b>17.6</b>	<b>16.7</b>





*Figure II : Somme des PCB. Concentrations (ng/l) mesurées par SBSE à chaque station.*



**Ifremer**

Campagne DCE 2009 : utilisation des échantillons passifs pour l'évaluation  
 au titre de la DCE de l'état chimique des eaux côtières méditerranéennes

mars 2011

#### 4.4.3. Teneurs en pesticides

(les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires au titre de la DCE sont en gras)

Les concentrations mesurées sont présentées dans le tableau 7 et la figure 12.

Parmi tous les pesticides recherchés par SBSE, certains n'ont pas été détectés, ou à des concentrations <LD :

- parmi les isomères de l'hexachlorocyclohexane (surlignées en vert), le beta BHC et le gamma BHC (lindane) ;
- les pesticides cyclodiènes (surlignés en bleu), sauf l'aldrine qui a été quantifiée à des niveaux très faibles à Santa Giulia, Cargèse et Poggio Mezzana ainsi que l'isodrine dont on trouve des traces à Rogliano et Poggio Mezzana ;
- les isomères du DDE, DDD et DDT (des traces de DDD ont été mesurées aux stations des Saintes Maries de la mer, Banyuls, grande rade de Marseille, Fréjus, Bonifacio, Bastia et Santa Giulia).

Dans la plupart des cas, le métazachlore ou les isomères de l'hexachlorocyclohexane sont les composés majoritaires des masses d'eau où la somme des concentrations en pesticides est la plus élevée (fig. 12). Il n'y a qu'aux stations de Fréjus et Bonifacio que l'atrazine est le contaminant dont les concentrations sont les plus élevées par rapport aux autres (Tab. 7).

La moitié des masses d'eau prospectées présentent des concentrations en isomères (alpha et delta) de l'hexachlorocyclohexane qui dépassent la NQE fixée par la DCE (17 stations sur 34) de 2 ng/l.

Les teneurs en endosulfan dépassent aussi la NQE (c.f. Annexe) à de nombreuses stations (14 stations sur 34). Il est à noter que pour ce composé, la valeur de la NQE est très faible (0.5 ng/l) et implique une limite de détection de l'ordre de 0.2 ng/l (NQE/3) qui est deux fois plus faible que celle obtenue actuellement par la technique SBSE (0.4 ng/l). A titre indicatif la limite de détection des techniques d'analyse "classiques" pour ce composé est de l'ordre de 1 ng/l, ce qui n'aurait permis de mettre en évidence aucun problème potentiel.

Les autres composés faisant partie de la liste des substances prioritaires définies par la DCE (Tab. 7) ne présentent pas de concentrations supérieures aux NQE (c.f. Annexe).

Les seules stations pour lesquelles les mesures n'indiquent pas de concentrations supérieures aux NQE sont celles de Grau du Roi, Marseille jetée et Grande Rade, Antibes nord, Bonifacio, Porto Vecchio et Bastia sud.



**Tableau 7** : Concentrations des pesticides mesurées par SBSE (moyenne des triplicats). ND indique que le composé n'a pas été détecté (<LD). Les composés surlignés en couleur font partie de la liste des substances prioritaires [en vert les isomères de l'hexachlorocyclohexane (gamma BHC= lindane); en bleu les pesticides cyclodiènes]. Les concentrations des composés qui dépassent la NQE-MA (c.f. Annexe) sont indiquées en rouge et surlignées de jaune. Les concentrations des sites \* ne sont calculées qu'à partir d'un seul échantillon (perte des échantillons).

### Masses d'eau de transition méditerranéennes

Date prélèvement 23/03/09

Pesticides (ng/L)	Saintes Maries de la Mer
Alpha_BHC	ND
beta_BHC	ND
gamma_BHC	ND
Delta_BHC	ND
Diazinon	ND
Endosulfan	2.1
Aldrine	ND
Isodrine	ND
Dieldrine	ND
Endrine	ND
Alachlore	0.5
Atrazine	2.5
Metolachlore	ND
Metazachlore	3.4
Endosulfan sulfate	ND
2,4'_DDE	ND
4,4'_DDE	ND
2,4'_DDD	ND
4,4'_DDD	1.0
2,4'_DDT	ND
4,4'_DDT	<0,8
somme	9.6





Suite tableau 7 :

**Masses d'eau côtières méditerranéennes**

Date prélèvement	27/03/09	23/03/09	28/03/09	28/03/09	29/03/09
	Banyuls	Port la Nouvelle	Agde	Sète	Grau du Roi
Pesticides (ng/L)					
Alpha_BHC	4.1	7.5	<0,3	<0,3	<0,3
beta_BHC	ND	ND	ND	ND	ND
gamma_BHC	ND	ND	ND	ND	ND
Delta_BHC	ND	7.5	2	0.70	ND
Diazinon	ND	3.2	<0,3	<0,3	<0,3
Endosulfan	ND	ND	1	0.71	<0,4
Aldrine	ND	ND	ND	<0,3	<0,3
Isodrine	ND	ND	ND	ND	ND
Dieldrine	ND	ND	ND	ND	ND
Endrine	ND	<0,8	ND	<0,8	<0,8
Alachlore	ND	<0,5	ND	0.94	<0,5
Atrazine	6.0	<1	ND	ND	ND
Metolachlore	ND	1.7	1	0.68	1.1
Metazachlore	10.5	ND	ND	ND	ND
Endosulfan sulfate	ND	<0,5	ND	<0,5	<0,5
2,4'_DDE	ND	<0,8	ND	ND	ND
4,4'_DDE	ND	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
2,4'_DDD	ND	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
4,4'_DDD	1.0	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
2,4'_DDT	ND	ND	ND	ND	ND
4,4'_DDT	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
somme	21.6	20.0	3.2	3.0	1.1
Date prélèvement	30/03/09	30/03/09	09/04/09	01/04/09	01/04/09
	Fos	Carry	Marseille Jetée	Marseille Grande Rade	Ile Plane
Pesticides (ng/L)					
Alpha_BHC	<0,3	6.4	0.5	ND	8.8
beta_BHC	ND	ND	ND	ND	ND
gamma_BHC	ND	ND	ND	ND	ND
Delta_BHC	<0,5	5.8	1.4	ND	5.2
Diazinon	<0,3	2.3	0.3	ND	3.0
Endosulfan	2.6	ND	ND	ND	ND
Aldrine	<0,3	ND	<0,3	ND	<0,3
Isodrine	ND	ND	<0,3	ND	ND
Dieldrine	ND	ND	ND	ND	ND
Endrine	<0,8	<0,8	<0,8	ND	<0,8
Alachlore	0.6	<0,5	<0,5	ND	<0,5
Atrazine	ND	ND	<1	1.6	ND
Metolachlore	0.6	0.8	0.8	ND	<0,5
Metazachlore	ND	ND	ND	3.2	ND
Endosulfan sulfate	<0,5	<0,5	<0,5	ND	<0,5
2,4'_DDE	ND	<0,8	ND	ND	ND
4,4'_DDE	<0,8	<0,8	<0,8	ND	<0,8
2,4'_DDD	<0,8	<0,8	<0,8	ND	<0,8
4,4'_DDD	<0,8	<0,8	<0,8	1.0	<0,8
2,4'_DDT	ND	ND	ND	ND	ND
4,4'_DDT	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
somme	3.8	15.2	3.0	5.7	17.1



Suite tableau 7 :

**Masses d'eau côtières méditerranéennes**

Date prélèvement	02/04/09	02/04/09	02/04/09	05/04/09	04/04/09
	Cassis	Embiez	Toulon*	Ile Levant	Pampelone
<b>Pesticides (ng/L)</b>					
Alpha_BHC	5.4	1.3	<0,3	6.8	4.1
beta_BHC	ND	ND	ND	ND	<0,3
gamma_BHC	ND	ND	ND	ND	ND
Delta_BHC	6.0	3.7	ND	5.8	5.5
Diazinon	1.9	ND	ND	2.6	ND
Endosulfan	1.4	<0,4	1.2	ND	1.1
Aldrine	<0,3	<0,3	<0,3	ND	<0,3
Isodrine	ND	<0,3	ND	ND	<0,3
Dieldrine	ND	ND	ND	ND	ND
Endrine	ND	<0,8	ND	ND	<0,8
Alachlore	0.9	<0,5	ND	1.1	<0,5
Atrazine	<1	ND	ND	ND	<1
Metolachlore	0.6	1.0	1.1	0.5	1.3
Metazachlore	ND	ND	ND	ND	ND
Endosulfan sulfate	<0,5	<0,5	0.7	<0,5	<0,5
2,4'_DDE	<0,8	<0,8	ND	ND	<0,8
4,4'_DDE	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
2,4'_DDD	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
4,4'_DDD	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
2,4'_DDT	ND	ND	ND	ND	ND
4,4'_DDT	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
<b>somme</b>	<b>16.2</b>	<b>6.0</b>	<b>3.0</b>	<b>16.8</b>	<b>12.0</b>

Date prélèvement	04/04/09	04/04/09	04/04/09	03/04/09	03/04/09
	Frejus	Antibes	Antibes	Villefranche	Menton
<b>Pesticides (ng/L)</b>					
	Est	Sud	Nord	Rade	
Alpha_BHC	3.2	5.5	0.3	0.3	8.6
beta_BHC	ND	ND	ND	ND	ND
gamma_BHC	ND	ND	ND	ND	ND
Delta_BHC	ND	ND	1.5	2.9	6.7
Diazinon	ND	2.7	0.5	<0,3	2.8
Endosulfan	ND	ND	ND	ND	ND
Aldrine	ND	<0,3	ND	<0,3	<0,3
Isodrine	ND	<0,3	ND	<0,3	<0,3
Dieldrine	ND	ND	ND	ND	ND
Endrine	ND	<0,8	ND	<0,8	<0,8
Alachlore	ND	<0,5	ND	0.7	<0,5
Atrazine	8.6	ND	ND	ND	ND
Metolachlore	ND	<0,5	<0,5	0.7	0.9
Metazachlore	5.9	ND	ND	ND	ND
Endosulfan sulfate	ND	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
2,4'_DDE	ND	<0,8	ND	ND	ND
4,4'_DDE	ND	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
2,4'_DDD	ND	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
4,4'_DDD	1.0	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
2,4'_DDT	ND	ND	ND	ND	ND
4,4'_DDT	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
<b>somme</b>	<b>18.6</b>	<b>8.3</b>	<b>2.3</b>	<b>4.6</b>	<b>19.0</b>



Suite tableau 7 :

**Masses d'eau côtières corses**

Date prélèvement	11/03/09	12/03/09	07/03/09	09/03/09	07/09/09
	<b>Bonifacio</b>	<b>Figari Bruzzi</b>	<b>Saint Florent</b>	<b>Porto Vecchio</b>	<b>Rogliano</b>
<b>Pesticides (ng/L)</b>					
<b>Alpha_BHC</b>	ND	9.3	1.4	<0,3	0.4
<b>beta_BHC</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>gamma_BHC</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Delta_BHC</b>	ND	6.8	2.6	1.6	ND
<b>Diazinon</b>	ND	2.8	0.6	<0,3	4.5
<b>Endosulfan</b>	ND	ND	1.1	ND	1.7
<b>Aldrine</b>	ND	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
<b>Isodrine</b>	ND	<0,3	<0,3	ND	0.4
<b>Dieldrine</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Endrine</b>	ND	<0,8	<0,8	<0,8	ND
<b>Alachlore</b>	0.9	<0,5	1.0	0.6	0.7
<b>Atrazine</b>	8.0	ND	<1	ND	ND
<b>Metolachlore</b>	ND	1.6	0.9	<0,5	2.3
<b>Metazachlore</b>	4.7	ND	ND	ND	ND
<b>Endosulfan sulfate</b>	ND	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
<b>2,4'_DDE</b>	ND	ND	<0,8	ND	<0,8
<b>4,4'_DDE</b>	ND	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
<b>2,4'_DDD</b>	ND	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
<b>4,4'_DDD</b>	1.0	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
<b>2,4'_DDT</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>4,4'_DDT</b>	ND	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
<b>somme</b>	<b>14.5</b>	<b>20.4</b>	<b>7.6</b>	<b>2.1</b>	<b>9.9</b>

Date prélèvement	07/03/09	08/03/09	13/03/09	12/03/09	08/09/09
	<b>Bastia</b>	<b>Santa Giulia</b>	<b>Cargèse*</b>	<b>Ajaccio Sud</b>	<b>Poggio Mezzana*</b>
<b>Pesticides (ng/L)</b>	<b>Sud</b>				
<b>Alpha_BHC</b>	1.6	ND	<0,3	2.5	1.7
<b>beta_BHC</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>gamma_BHC</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Delta_BHC</b>	ND	ND	ND	ND	1.6
<b>Diazinon</b>	ND	ND	ND	1.9	ND
<b>Endosulfan</b>	ND	2.3	2.6	<0,4	4.1
<b>Aldrine</b>	ND	0.9	1.7	<0,3	0.5
<b>Isodrine</b>	ND	ND	ND	ND	0.4
<b>Dieldrine</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Endrine</b>	ND	ND	ND	ND	<0,8
<b>Alachlore</b>	ND	1.5	1.2	0.5	1.8
<b>Atrazine</b>	3.2	3.1	ND	ND	ND
<b>Metolachlore</b>	0.6	1.0	1.2	0.5	2.4
<b>Metazachlore</b>	6.8	8.0	ND	ND	ND
<b>Endosulfan sulfate</b>	ND	0.7	0.9	ND	0.7
<b>2,4'_DDE</b>	ND	ND	<0,8	ND	<0,8
<b>4,4'_DDE</b>	ND	ND	<0,8	<0,8	<0,8
<b>2,4'_DDD</b>	ND	ND	<0,8	<0,8	<0,8
<b>4,4'_DDD</b>	1.0	1.0	<0,8	<0,8	<0,8
<b>2,4'_DDT</b>	ND	ND	ND	ND	ND
<b>4,4'_DDT</b>	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
<b>somme</b>	<b>13.1</b>	<b>18.4</b>	<b>7.6</b>	<b>5.5</b>	<b>13.1</b>



Suite tableau 7 :

**Masses d'eau côtières corses**

Date prélèvement	13/03/09 Revellata	07/03/09 Canari	08/03/09 Santa Manza
<b>Pesticides (ng/L)</b>			
Alpha_BHC	<0,3	7.1	<0,3
beta_BHC	ND	ND	ND
gamma_BHC	ND	ND	ND
Delta_BHC	<0,5	3.3	<0,5
Diazinon	0.9	4.8	ND
Endosulfan	0.8	ND	1.4
Aldrine	<0,3	<0,3	<0,3
Isodrine	<0,3	<0,3	ND
Dieldrine	ND	ND	ND
Endrine	<0,8	ND	<0,8
Alachlore	1.4	0.7	0.7
Atrazine	ND	ND	<1
Metolachlore	1.6	1.5	0.6
Metazachlore	ND	ND	ND
Endosulfan sulfate	6.1	<0,5	<0,5
2,4'_DDE	<0,8	<0,8	ND
4,4'_DDE	<0,8	<0,8	<0,8
2,4'_DDD	<0,8	<0,8	<0,8
4,4'_DDD	<0,8	<0,8	<0,8
2,4'_DDT	ND	ND	ND
4,4'_DDT	<0,8	<0,8	<0,8
<b>somme</b>	<b>10.8</b>	<b>17.4</b>	<b>2.7</b>

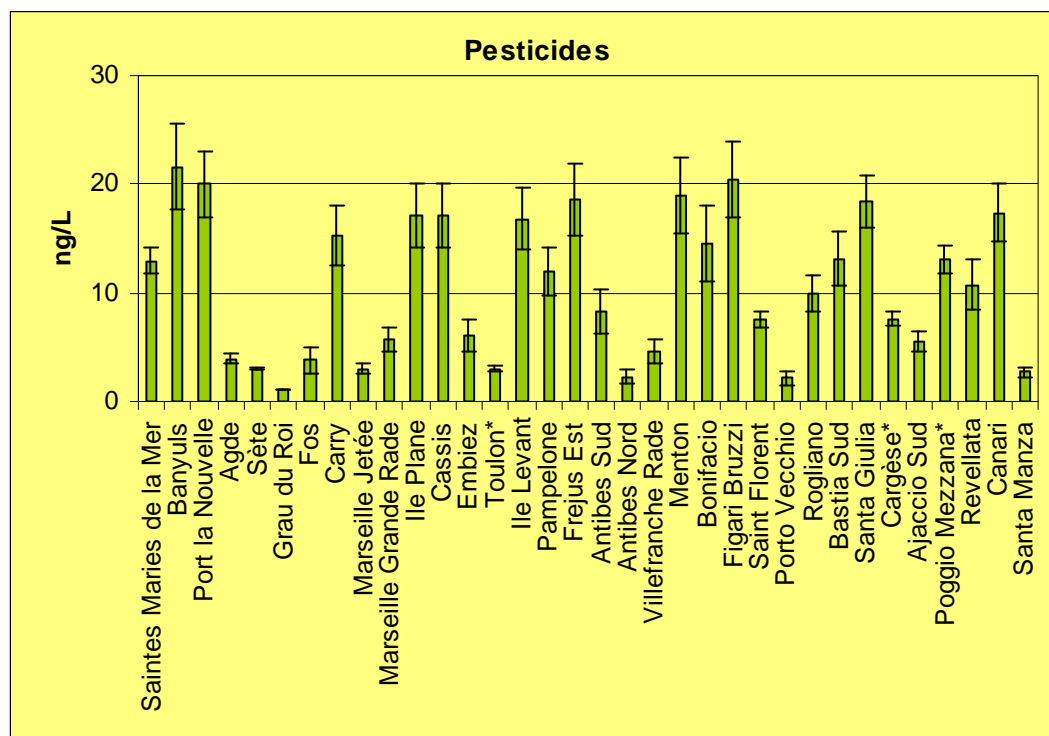


Figure 12 : Somme des Pesticides. Concentrations (ng/l) mesurées par SBSE à chaque station.



## 5. Conclusions

Les données acquises grâce aux techniques d'échantillonnage passif lors de la campagne DCE 2009 ont contribué à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants chimiques (métaux, composés organiques hydrophiles et hydrophobes) sur lesquels aucune information n'était jusqu'à présent disponible, notamment en ce qui concerne les concentrations dans l'eau. Ces résultats permettent aussi de compléter les données acquises en 2008 et permettent de disposer des premières évaluations des niveaux de contamination des masses d'eau prospectées. 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 composés émergents. Les 3 techniques mises en oeuvre ont permis de mesurer les concentrations (ou l'absence) dans la masse d'eau de 17 des composés de la liste des 41 substances prioritaires de la DCE (Annexes IX et X de la dite directive) avec des LD suffisantes (sauf dans le cas de l'endosulfan). Il est à noter que les techniques utilisées permettent de mesurer d'autres composés qui n'ont pas été recherchés dans le cadre de cette étude (produits pharmaceutiques par exemple) ou qui ont été recherchés mais n'ont pas été retrouvés (herbicides, biocides).

Les concentrations DGT 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. 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 les  $C_{DGT}$  sont très largement inférieures aux NQE-MA.

Les données acquises grâce aux POCIS mettent en évidence la présence à de très faibles niveaux de concentration, de pesticides hydrophiles : l'atrazine, la simazine, la terbuthylazine, la carbendazime et la DEA. Aucun des 2 composés (l'atrazine, la simazine) faisant partie de la liste des substances prioritaires ne présente des concentrations supérieures aux NQE.

Les analyses par SBSE ont permis 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 des problèmes de contamination potentielle. Ces premiers résultats qui devront être confirmés indiquent que pratiquement la moitié des masses d'eau prospectées dépassent les concentrations en hexachlorocyclohexane fixées par la DCE. En ce qui concerne l'insecticide endosulfan, de nombreuses stations dépassent aussi le seuil NQE (0.5 ng/l), mais la limite de détection de la méthode (0.4 ng/l) est encore trop élevée pour une application "réglementaire".



## 6. Références

Alvarez D.A., Huckins J.N., Petty J.D., Jones Lepp Tammy, Stuer Lauridsen F., Getting T., Goddard J.P., Gravel A. (2007) *Comprehensive Analytical Chemistry* 48. Editor: Greenwood R., Mills G., Vrana B. Passive sampling in environmental monitoring. Chapt 8.

Andral B., Derolez V. (2007). Directive Cadre Eau. Mise en œuvre du contrôle de surveillance. Résultats de la campagne 2006. District "Rhône et côtières méditerranéens". RST.DOP/LER-PAC/07-28. 193p.

Andral B., Orsoni V. (2007). Directive Cadre Eau. Mise en œuvre du contrôle de surveillance. Résultats de la campagne 2006. District "Corse". RST.DOP/LER-PAC/07-29. 144p.

Andral B., Sargian P. (2010a). Directive Cadre Eau – District "Rhône et côtières méditerranéens" Contrôles de surveillance/opérationnel (Campagne DCE 2009). RST.DOP/LER-PAC/10-19. 127p.

Andral B., Sargian P. (2010b) Directive Cadre Eau – District "Corse" Contrôles de surveillance/opérationnel (Campagne DCE 2009). RST.DOP/LER-PAC/10-20. 97p.

Arditsoglou A. and Voutsas D. (2008). Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Pollution*, 156, 316-324.

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.

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.



Docekalová 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.

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). 1<sup>st</sup> 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., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., Crenn V., Bretaudeau-Sanjuan J. (2009a). Première évaluation des niveaux de contamination chimique des



eaux littorales guyanaises dans le cadre de la préparation du volet "chimie" du contrôle de surveillance DCE - campagne Novembre 2008. Rapport final, Convention Ifremer / DIREN Guyane contrat n° 07/5 210 962/F, 42 p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2009b). 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.

Gonzalez J-L., Turquet J., Cambert H., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J. et Andral B. (2009c). Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises : Campagnes Octobre 2008, Février 2009, PROJET PEPS La Réunion (Pré étude : Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique), Rapport d'avancement. Juin 2009. 21p.

Gonzalez J-L., Turquet J., Cambert H., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J. et Andral B. (2010).Projet PEPS La Réunion (Pré-étude : Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique) : Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises. Rapport final, Convention Ifremer/DIREN n°07/1216859/TF. 89p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., Van Ganse S. et Luglia M. (à paraître) Projet PEPS Guyane Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif. Application et soutien à la mise en place de la DCE : Campagne Octobre 2009.

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.

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. (2011 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.

Petty, J. D., Huckins, J. N., Alvarez, D. A. (2002). Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water. US Patent, 6,478,961 November 12, 2002.

Petty, J. D., Huckins, J. N., Alvarez, D. A., Brumbaugh, W. G., Cranor, W. L., Gale, R. W., Rastall, A. C., Jones-Lepp, T. L., Leiker, T. J., Rostad, C. E., Furlong, E. T. (2004). A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere*, 54 (6), 695-705.

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 *Parmoera 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. and 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. and 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.



## 7. Annexe

Normes de qualité environnementale (NQE ; unité [ $\mu\text{g/l}$ ]) pour les substances prioritaires et certains autres polluants d'après la directive 2008/105/CE (Annexes IX et X de la DCE).

Numéro	Nom de la substance prioritaire	Numéro CAS <sup>(1)</sup>	NQE-MA <sup>(2)</sup>	NQE-CMA <sup>(3)</sup>
(1)	Alachlore	15972-60-8	0,3	0,7
(2)	Anthracène	120-12-7	0,1	0,4
(3)	Atrazine	1912-24-9	0,6	2,0
(4)	Benzène	71-43-2	8	50
(5)	Diphényléthers bromés <sup>(4)</sup>	32534-81-9	0,0002	s.o.
(6)	Cadmium et ses composés (suivant les dureté de l'eau) <sup>(5)</sup>	7440-43-9	0,2	≤ 0,45 (classe 1) 0,45 (classe 2) 0,6 (classe 3) 0,9 (classe 4) 1,5 (classe 5)
(6 bis)	Tétrachlorure de carbone <sup>(6)</sup>	56-23-5	12	s.o.
(7)	Chloroalcanes C10-C13	85535-84-8	0,4	1,4
(8)	Chlorfenvinphos	470-90-6	0,1	0,3
(9)	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	2921-88-2	0,03	0,1
(9 bis)	Pesticides cyclodiènes: Aldrine <sup>(6)</sup> Dieldrine <sup>(6)</sup> Endrine <sup>(6)</sup> Isodrine <sup>(6)</sup>	309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6	$\Sigma = 0,005$	s.o.
(9 ter)	DDT total <sup>(6)(7)</sup>	s.o.	0,025	s.o.
	para-para-DDT <sup>(7)</sup>	50-29-3	0,01	s.o.
(10)	1,2-dichloroéthane	107-06-2	10	s.o.
(11)	Dichlorométhane	75-09-2	20	s.o.
(12)	Di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP)	17-81-7	1,3	s.o.
(13)	Diuron	330-54-1	0,2	1,8
(14)	Endosulfan	115-29-7	0,0005	0,004
(15)	Fluoranthène	206-44-0	0,1	1
(16)	Hexachlorobenzène	118-74-1	0,01 <sup>(8)</sup>	0,05
(17)	Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,1 <sup>(8)</sup>	0,6
(18)	Hexachlorocyclohexane	608-73-1	0,002	0,02
(19)	Isoproturon	34123-59-6	0,3	1
(20)	Plomb et ses composés	7439-92-1	7,2	s.o.
(21)	Mercure et ses composés	7439-97-6	0,05 <sup>(8)</sup>	0,07
(22)	Naphthalène	91-20-3	1,2	s.o.
(23)	Nickel et ses composés	7440-02-0	20	s.o.
(24)	Nonylphénol (4-nonylphénol)	104-40-5	0,3	2,0

Numéro	Nom de la substance prioritaire	Numéro CAS <sup>(1)</sup>	NQE-MA <sup>(2)</sup>	NQE-CMA <sup>(3)</sup>
(25)	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol))	140-66-9	0,01	s.o.
(26)	Pentachlorobenzène	608-93-5	0,0007	s.o.
(27)	Pentachlorophénol	87-86-5	0,4	1
(28)	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) <sup>(9)</sup>	s.o.	s.o.	s.o.
	Benzo(a)pyrène	50-32-8	0,05	0,1
	Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	$\Sigma = 0,03$	s.o.
	Benzo(k)fluoranthène	207-08-9		
	Benzo(g,h,i)perylène	191-24-2	$\Sigma = 0,002$	s.o.
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	193-39-5			
(29)	Simazine	122-34-9	1	4
(29 bis)	Tétrachloroéthylène <sup>(6)</sup>	127-18-4	10	s.o.
(29 ter)	Trichloroéthylène <sup>(6)</sup>	79-01-6	10	s.o.
(30)	Composés du tributylétain (tributylétain-cation)	36643-28-4	0,0002	0,0015
(31)	Trichlorobenzènes	12002-48-1	0,4	s.o.
(32)	Trichlorométhane	67-66-3	2,5	s.o.
(33)	Trifluraline	1582-09-8	0,03	s.o.

(1) CAS: Chemical Abstracts Service,

(2) Ce paramètre est la NQE exprimée en valeur moyenne annuelle (NQE-MA). Sauf indication contraire, il s'applique à la concentration totale de tous les isomères.

(3) Ce paramètre est la norme de qualité environnementale exprimée en concentration maximale admissible (NQE-CMA). Lorsque les NQE-CMA sont indiquées comme étant "sans objet (s.o.)", les valeurs retenues pour les

NQE-MA sont considérées comme assurant une protection contre les pics de pollution à court terme dans les rejets continus, dans la mesure où elles sont nettement inférieures à celles définies sur la base de la toxicité aiguë.

(4) Pour le groupe de substances prioritaires "diphényléthers bromés (n°5), une NQE n'est établie que pour les numéros des congénères 28, 47, 99, 100, 153 et 154.

(5) Pour le cadmium et ses composés (n°6), les valeurs retenues pour les NQE varient en fonction de la dureté de l'eau telle que définie suivant les 5 classes:

classe 1: < 40 mgCaCO<sub>3</sub>/l, classe 2: 40 à 50 mgCaCO<sub>3</sub>/l, classe 3: 50 à <100 mgCaCO<sub>3</sub>/l, classe 4: 100 à <200 mgCaCO<sub>3</sub>/l, classe 5: > 200 mgCaCO<sub>3</sub>/l.

(6) Cette substance n'est pas prioritaire mais un des autres polluants pour lesquels les NQE sont identiques à celles définies dans la législation qui s'appliquait avant le 13 janvier 2009.

(7) Le DDT total comprend la somme de 5 isomères

(8) Si les états membres n'appliquent pas les NQE pour le biote, ils instaurent des NQE plus strictes pour l'eau afin de garantir un niveau de protection identique à celui assuré par les NQE applicables au biote fixées dans la DCE.

(9) Pour le groupe HAP (n°28), chacune des différentes NQE est applicable.

