

## RAPPORT FINAL

**Etude pilote préliminaire:** 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**



<sup>1</sup>Gonzalez J-L., <sup>2</sup>Tapie N., <sup>2</sup>Budzinski H., <sup>3</sup>Guyomarch J., <sup>3</sup>Crenn V., <sup>2</sup>Bretaudeau-Sanjuan J.

<sup>1</sup> IFREMER Département "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Centre de Méditerranée, Zone Portuaire de Brégaillon BP 330- 83507 La Seyne/mer cedex: Email : gonzalez@ifremer.fr.

<sup>2</sup> IFREMER Département "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Centre de Nantes, rue de l'île d'Yeu BP 21105-44311 Nantes cedex 03

<sup>3</sup> CEDRE Service Recherche & Développement, 715 rue Alain Colas / CS 41836, 29218 Brest Cedex

<sup>4</sup> LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxico-Chimie de l'Environnement", Université Bordeaux 1, 351 crs de la Libération, 33405 Talence.



## SOMMAIRE

Résumé p.4

1. Introduction p.6

2. Rappel du contexte p.6

3. Objectifs de l'étude p.6

4. Intérêt des techniques d'échantillonnage passif p.7

5. Contaminants chimiques mesurés et techniques utilisées p.8

5.1. Les métaux – DGT p.8

5.2. Les contaminants hydrophobes – SBSE p.9

5.3. Les contaminants hydrophiles p.9

6. Matériel et méthodes p.9

6.1. Sites d'étude p.9

6.2. Mise en place des DGT, récupération, conditionnement et analyse p.11

6.3. Prélèvements SBSE, conditionnement, extraction et analyse p.12

6.4. Prélèvements et analyse des composés hydrophiles p.13

6.5. Autres prélèvements p.16

7. Résultats et discussion p. 16

7.1. Bilan suite aux opérations de mise en place et récupération des échantillonneurs p. 16

7.2. Résultats DGT p. 17

7.3. Résultats SBSE ("prélèvements *in-situ*") p. 21

7.3.1. Teneurs en HAPs p. 21

7.3.2. Teneurs en PCBs p. 21

7.3.3. Teneurs en pesticides p. 21

7.4. Comparaison des mesures SBSE sur échantillons d'eau "brute" et filtrée p. 25

7.4.1. Teneur en HAPs p. 25

7.4.2. Teneurs en PCBs p. 25

7.4.3. Teneurs en pesticides p. 26

7.5. Composés hydrophiles (eau "brute" et filtrée) p. 27

7.5.1. Composés pharmaceutiques p. 27

7.5.2. Alkylphénols p. 28

7.5.3. Composés organiques volatils (VOC) p. 28

7.5.4. Phtalates p. 29

7.5.5. Chlorophénols p. 29

7.5.6. Pesticides p. 30

7.5.7. Comparaison des mesures réalisées sur les échantillons d'eau "brute" et filtrée p. 32

8. Conclusions et perspectives p. 36

9. Références p. 40

ANNEXE p. 42



Etude pilote préliminaire: 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 Octobre 2008

Convention IFREMER / DIREN Guyane contrat n°07/5 210 962/F

Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H. , Guyomarch J., Crenn V., Bretaudeau-Sanjuan J.

**Résumé:** L'objectif principal de cette première étude était d'évaluer, dans le contexte guyanais, l'opérationnalité de techniques d'échantillonnage et de faire une évaluation préliminaire de la contamination chimique de différentes masses d'eaux guyanaises (2 sites en eau de transition et 1 site en eau côtière). Deux types d'échantillonneurs passifs ont été mis en oeuvre: DGT (pour les métaux traces) et SBSE (pour les composés organiques hydrophobes). Les molécules hydrophiles ont été recherchées directement dans l'eau prélevée.

Les mesures DGT montrent que le site de l'estuaire de Kourou se caractérise, pour tous les métaux, par des concentrations plus importantes que celles déterminées dans les deux autres stations. S'agissant de mesures ponctuelles, réalisées lors d'une seule campagne, ces tendances restent à confirmer.

L'utilisation de la technique SBSE indique que les teneurs en composés individuels sont relativement faibles pour l'ensemble des molécules cibles, à l'exception de certains HAP légers, en particulier le naphthalène pour les sites de Kourou et de la bouée d'atterrissage. Les PCBs sont peu présents, et seul le congénère 52 a été quantifié sur le site de Kourou. Peu de pesticides ont été quantifiés (aldrine, dieldrine, endrine). Il est à noter que les teneurs sont relativement proches d'un site à l'autre.

La majorité des composés hydrophiles recherchés (les substances pharmaceutiques, les alkylphénols, les pesticides, les phtalates, les chlorophénols et les VOC) sont présents à l'état de traces lorsqu'ils sont détectés. Les masses d'eau étudiées semblent peut impactées par ces composés.

Cette étude a aussi permis une première sensibilisation du personnel local (DDE, CQEL) à l'utilisation de ces outils et de faire le point sur la logistique nécessaire sur place pour pouvoir mettre en oeuvre ce type de méthode.

**Mots clés:** Guyane, DCE, contamination chimique, masses d'eau, métaux traces, composés hydrophiles et hydrophobes, échantillonnage passif, DGT, SBSE.



## 1. Introduction

Cette étude préliminaire a été réalisée dans le cadre de la convention IFREMER / DIREN Guyane faisant suite à la lettre de commande d'une étude sur la mise en œuvre de la DCE en Guyane (Lettre-contrat n°07/5 210 962/F, novembre 2007).

L'objectif principal était d'évaluer, dans le contexte guyanais, l'opérationnalité des techniques d'échantillonnage passif (en terme de réduction des coûts et rapidité d'obtention des résultats) ainsi que de faire une évaluation préliminaire de la contamination chimique de différentes masses d'eaux guyanaises. Les contaminants recherchés font partie des grandes familles de substances prises en compte par la DCE (annexe 10, substances pertinentes de la Directive 76/464) et quelques unes des molécules d'intérêt local identifiées par enquête des services de la protection des végétaux (Annexe 1).

Dans ce but, 2 types d'échantillonneurs passifs ont été mis en oeuvre: DGT (pour les métaux traces) et SBSE (pour les composés organiques hydrophobes). Les molécules hydrophiles ont été recherchées directement dans l'eau prélevée dans les différents sites étudiés: 3 masses d'eau choisies parmi celles qui ont été retenues pour le contrôle de surveillance de la DCE (2 sites en eau de transition et 1 site en eau côtière).

Les résultats ont été obtenus dans le cadre d'une mission qui a pu être réalisée du 12 au 14 novembre 2008, grâce à l'accueil et au soutien logistique de la DDE et de la CQEL. Nous tenons particulièrement à remercier les équipages des navires des phares et balises "Palo Fini" et "Ti Caïenne" pour leur aide et leur professionnalisme.

## 2. Rappel du contexte

Dans le cadre de la mise en place de la DCE en Guyane, il faut dans un premier temps pouvoir hiérarchiser l'impact des différentes pressions potentiellement responsables de la "contamination" des eaux littorales, 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.

A l'heure actuelle, il n'existe que peu de données concernant la contamination chimique des eaux guyanaises, notamment en ce qui concerne les niveaux de concentration dans l'eau. L'acquisition de ces données permettraient de caractériser l'état de référence du volet "chimie" et donc le "bon état" des masses d'eau afin de pouvoir mettre en œuvre les suivis pérennes dans le cadre du contrôle de surveillance et du contrôle opérationnel.

## 3. Objectifs de l'étude

Le principal objectif de cette étude est de tester, pour des contaminants des annexes 9 et 10 de la DCE et certains contaminants pertinents dans le contexte guyanais, 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.

Plus spécifiquement, les objectifs sont :

- de caractériser des masses d'eau (de transition et côtières) grâce à une première évaluation des niveaux de concentration,
- de mettre en évidence la présence ou l'absence (à des niveaux détectables) de certains composés chimiques (substances émergentes) sur lesquels il n'y a encore aucune information,
- d'évaluer l'opérationnalité des systèmes 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 local.

#### 4. 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", la mise en oeuvre de méthodes d'extraction/concentration et d'analyse complexes (fig. 1). La plupart des approches classiques mesurent ponctuellement la concentration "totale" du contaminant (sous forme dissoute et/ou particulaire) et donnent assez peu d'indications sur sa spéciation, responsable de son devenir dans le milieu, 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".

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

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

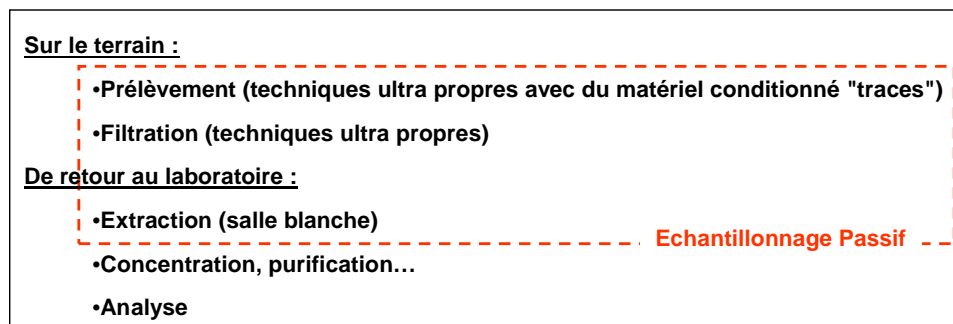


Figure 1 : Etapes nécessaires pour réaliser l'analyse les contaminants métalliques et organiques sous forme "dissoute" dans la masse d'eau: comparaison des techniques classiques" et de l'échantillonnage passif (ces étapes ont réalisées *in situ*).



## 5. Contaminants chimiques mesurés et techniques utilisées

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

### 5.1. Les métaux - DGT

La technique **DGT** (**D**iffusive **G**radient in **T**hin film) 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 (ISO17025) par le service des accréditations du Royaume Uni (UKAS).

Les DGT sont des dispositifs très 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).

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 est mesurée lors de la mise en place et lors de la récupération des dispositifs, notamment dans les milieux où l'on sait que les variations de température sont relativement faibles.

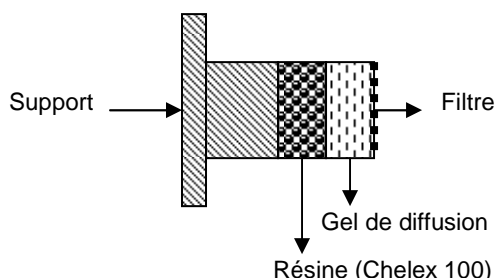


Figure 2 : Vue en coupe d'un dispositif DGT (les proportions ne sont pas respectées).

## 5.2. Les contaminants hydrophobes - SBSE

La **SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)** 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. 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" (en triplicat) 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 composés 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.

## 5.3. Les contaminants hydrophiles

Les molécules chimiques hydrophiles seront recherchées directement dans l'eau "brute" prélevée dans les différents sites. En fonction des possibilités d'ordre analytique, les molécules recherchées dans le cadre de cette étude préliminaire seront prioritairement une partie des molécules hydrophiles de l'annexe 10 de la DCE et quelques unes de celles qui ont été identifiées comme pouvant être préoccupantes pour les eaux guyanaises (Annexe 1). Les classes de contaminants ciblées sont les substances pharmaceutiques, les alkylphénols, les pesticides, les phtalates et les chlorophénols et les contaminants organiques volatils (VOC).

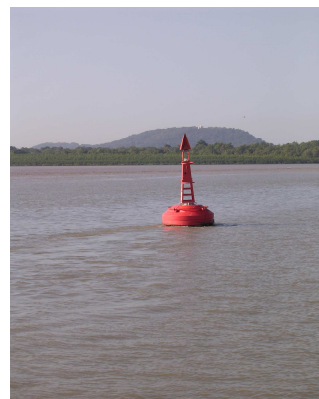
## 6. Matériel et méthodes

### 6.1. Sites d'étude

L'évaluation la contamination chimique a été réalisée sur 3 masses d'eau choisies parmi celles qui ont été retenues pour le contrôle de surveillance de la DCE, 2 sites en eau de transition et 1 site en eau côtière (fig. 3):

- ◆ Estuaire de Kourou à l'embouchure, au niveau de la balise K15
- ◆ Estuaire de Mahury à l'embouchure, au niveau de la balise D15
- ◆ eau côtière : dans la zone des îles Rémire au niveau de la balise d'atterrissage, en dehors de l'influence du panache.

L'emplacement des stations a été déterminé d'après les possibilités de mouillage des échantillonneurs passifs (DGT).



Estuaire du Mahury. Bouée D15

Balise d'atterrissage des îles Ramire

Estuaire de Kourou. Bouée K15

Figure 3: Sites de mouillage et prélèvement

Le 12 novembre, la mise en place des DGT et les prélèvements d'eau ont été réalisés pour les stations estuaire du Mahury et "balise d'atterrissage" (eau côtière) avec le bateau "Palo Fini". Le 13 novembre la station au débouché de l'Estuaire Kourou a été effectuée (mise en place DGT, prélèvement d'eau) grâce au navire "Ti Caienne". Le 14 novembre, l'ensemble des DGT a été récupéré avec le "Ti Caienne" à partir de Kourou.

Les caractéristiques des différentes stations ainsi que les opérations réalisées ont indiquées dans les tableaux 1 et 2.

Tableau 1: Caractéristiques des stations

| Type de masse d'eau | Localisation                       | Profondeur (m) | Coordonnées GPS         | Code échantillon | Observations  |
|---------------------|------------------------------------|----------------|-------------------------|------------------|---|
| Transition          | Estuaire de Kourou balise K15      | 5              | 5°09 53 N<br>52°37 47 W | Ko               | Eaux turbides, très fort courant. Prélèvement à marée descendante |
| Transition          | Estuaire du Mahury balise D15      | 4              | 4°52 03 N<br>52°13 96 W | Ma               | Eaux turbides. Prélèvement à marée descendante                    |
| Côtière             | Balise d'atterrissage Iles Rémière | 10             |                         | Ba               | En dehors du panache turbide                                      |

Tableau 2: Opérations réalisées (P(m): profondeur d'immersion des DGT en mètres; T-S DGT, température et salinité lors de la mise en place et récupération DGT)

| Localisation                       | Echantillon | P (m) immersion | Mise en place et récupération DGT | T-S DGT                         | Prélèvement SBSE (surface) | Prélèvement pour hydrophiles (surface) |
|------------------------------------|-------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------|----------------------------|--|
| Estuaire de Kourou balise K15      | Ko          | 1-2 m           | 13/11/08 8H25<br>14/11/08 8H10    | 30.1°C – 29.7<br>29.5°C – 31.3  | 13/11/08                   | 13/11/08                               |
| Mahury balise D15                  | Ma          | 1-2 m           | 12/11/08 9H55<br>14/11/08 12H30   | 30°C – 27.1<br>30.4 °C – 28.3   | 12/11/08                   | 12/11/08                               |
| Balise d'atterrissage Iles Rémière | Ba          | 2-3 m           | 12/11/08 9H20<br>14/11/08 11H40   | 29.5°C – 31.2<br>28.9 °C – 31.6 | 12/11/08                   | 12/11/08                               |

## 6.2. Mise en place des DGT, récupération, conditionnement et analyse

A chaque station, un triplicat DGT a été immergé. Les lignes de mouillage ont été fixées sur les supports existants (bouées de balisage). Ces lignes sont constituées d'un lest non métallique (pierres dans un "sac -filet") et d'un bout (fig. 4).

Lors de chaque opération de mise en place et de récupération, la température de l'eau et la salinité ont été mesurées (tab. 2). Les profondeurs de d'immersion des échantillonneurs sont indiquées dans le tableau 2.

Tous les DGT ont pu être récupérés entre 24H et 48H après leur immersion (tab. 2). Après récupération, les DGT ont été rincés immédiatement à l'eau "ultra pure", replacés dans les boîtes de stockage propres puis conservés au frais jusqu'au retour en métropole (fig.5).

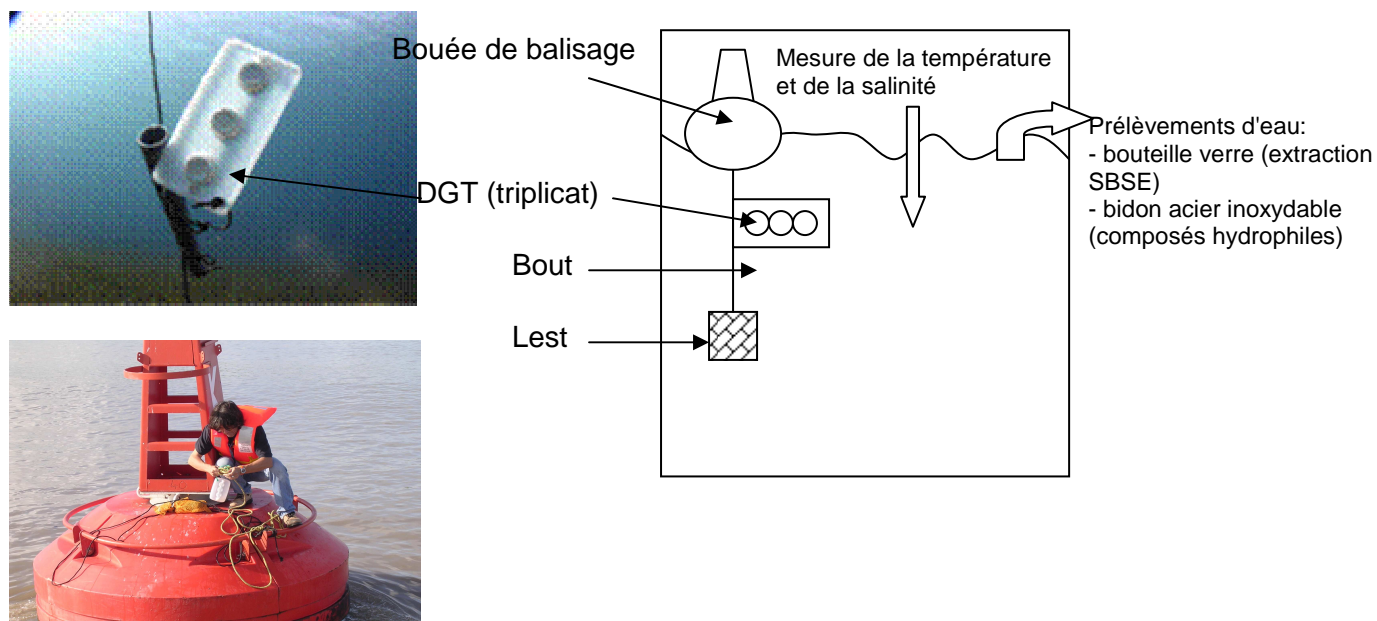


Figure 4: Schéma du dispositif de mouillage DGT et opérations réalisées sur chaque site



Figure 5: Triplicat DGT après récupération

De retour au laboratoire (en métropole), 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:

$$C_{DGT} = M \Delta g / t A D_m$$

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

La mesure en triplicat permet d'évaluer un écart-type sur la concentration en métal "labile" qui prene en compte la contamination potentielle des blancs (valeur à t =0), la répétabilité des DGT.

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

### 6.3. Prélèvements SBSE, conditionnement, extraction et analyse

Lors de la mise en place des DGT à chaque station, un prélèvement d'eau de surface a été réalisé pour l'extraction SBSE en triplicat. Les prélèvements sont réalisés manuellement à partir du bateau en prenant soin, pour éviter toute contamination liée à la coque ou au moteur, de prélever à l'avant de l'embarcation face au courant. Les prélèvements ont été réalisés directement 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).

Tous les échantillons d'eau, entre leur prélèvement et avant leur 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).

De retour en métropole, les échantillons ont été pris en charge par le CEDRE pour extraction SBSE et analyse. Cette méthode a permis de quantifier des composés organiques apolaires dissous: des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), des polychlorobiphényles (PCBs) et des pesticides.

Des extractions SBSE ont aussi été réalisées en triplicat sur des aliquotes d'eau "brute" et d'eau filtrée fournis par le LPTC (c.f. 6.4). Ainsi, des analyses SBSE ont été réalisées pour chaque site, sur 3 types d'échantillons différents (fig. 8):

- les "prélèvements *in-situ*",
- de l'eau "brute" (issue des prélèvements pour l'analyse des composés hydrophiles)
- de l'eau filtrée (issue des prélèvements pour l'analyse des composés hydrophiles)

Au laboratoire, les analyses étant réalisées en triplicat, chaque échantillon a été 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.

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 (fig.6). 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.



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 alors 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 doit être évité. Des gants latex non-poudrés sont utilisés pour l'ensemble de toutes ces opérations.

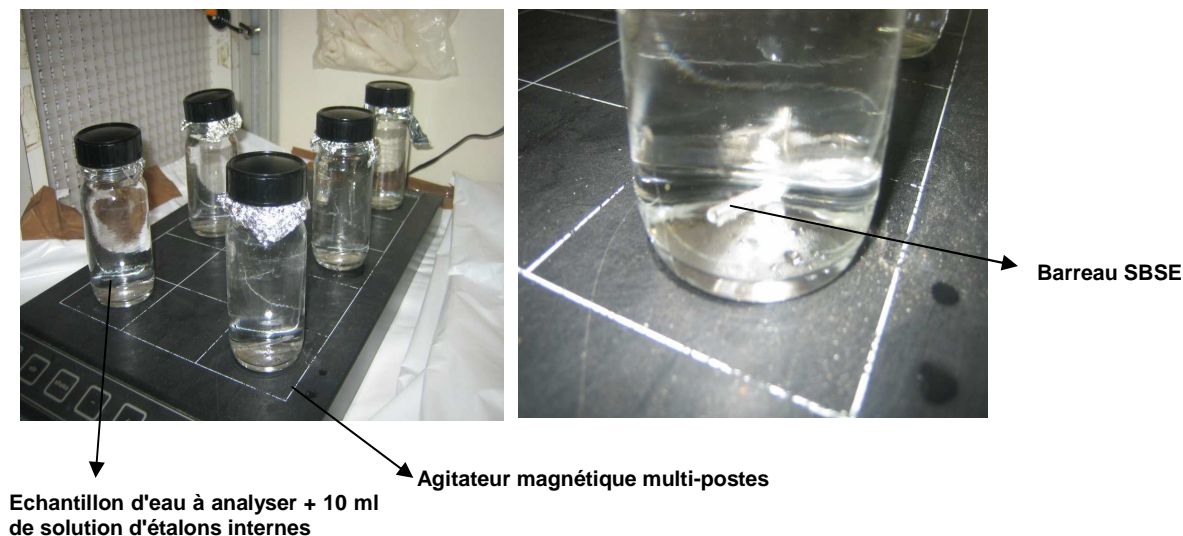


Figure 6: Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE

La désorption thermique des composés 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).

#### 6.4. Prélèvements et analyse des composés hydrophiles

Sur les trois sites, des prélèvements de 20 L d'eau "brute" ont été réalisés directement dans des bidons en acier inoxydable préalablement conditionnés (fig. 7). Les bidons ont ensuite été mis au frais avant expédition en métropole et prise en charge par le LPTC pour analyse (fig. 8).

A priori les échantillons ont été identifiés comme des échantillons pouvant présenter de faibles concentrations (ce qui a été confirmé à l'analyse). Il a donc été choisi d'appliquer des protocoles

de dosages spécifiques et non des méthodes d'analyse multi-résidus globales qui auraient entraîné des limites de détections supérieures aux niveaux présents dans les échantillons.

Le choix des composés analysés a été fait de façon à intégrer le maximum de composés DCE et d'intérêt local en réalisant un compromis entre nombre de composés, limite de détection et coût d'analyse.

Des analyses de composés spécifiques (glyphosate, fipronil...) à des limites de détection adaptées au type d'échantillon ciblé auraient nécessité des protocoles d'extraction spécifiques et donc une augmentation importante des coûts.

Dans cette étude, les classes de contaminants ciblées sont :

- ◆ **les substances pharmaceutiques (PHARM)** : caféine, carbamazépine, diazépam, amitriptyline, imipramine, doxépine, nordiazépam, aspirine, ibuprofène, paracétamol, gemfibrozil, terbutaline, salbutamol, naproxène, clenbutérol, kétoprofène, diclofénac
- ◆ **les alkylphénols (AKP)** : 4-nonylphénol (4 NP) , 4-ter-octylphénol (4 OP) , acide nonylphénoxy acétique (NP1EC), 4-nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), 4-nonylphénol diéthoxylé (NP2EO)
- ◆ **les pesticides** :
  - ◇ **Triazines (TRIAZ)** : atrazine désisopropyl, atrazine déséthyl, simazine, atrazine, cyromazine, propazine, terbuthylazine, prométhryne, terbuthryne, cyanazine, irgarol, pyméthrozone.
  - ◇ **Acétochlore (ACE)** : propachlor, diméthachlor, acétochlor, alachlore, s-métolachlor, métazachlor.
  - ◇ **Phénylurée (PUR)** : nicosulfuron, 124 dichlorodiphénylurée, 134 dichlorodiphénylurée (DCPU), chloresulfuron, linuron, diuron, métoxuron, 1343 dichlorodiphénylurée (DCPMU), chlorotoluron, isoproturon.
  - ◇ **Organophosphoré (OPP)** : dichlorvos, trichlorfon, chlorméphos, ethropophos, diméthoate, fénithroton, malathion, diazinon, chlorpirifos méthyl, tolclophos méthyl, chlorpyrifos, chlorfenvinphos, phosmet, phosalone, téméphos.
  - ◇ **Pyrethrinoides (PYR)** : bifenthrine, cyhalothrine, acrinathrine, perméthrine, cyfluthrine, cyperméthrine, fenvalérate, esfenvalérate, tau fluvalinate, deltaméthrine.
- ◆ **les phtalates (PHT)** : phtalate benzylbutyle (BBP), phtalate de dibutyle (DBP), phtalate dicyclohexyle (DCHP), phtalate diéthyle (DEP), phtalate di 2 éthylhexyle (DEHP), phtalate de dihexyle (DHP), phtalate diisodécylique (DIDP), phtalate di n octyle (DOP) phtalate diméthyle (DMP), phtalate de dipropyle (DPP), phtalate de dibenzyle (DBZP).
- ◆ **les chlorophénols (CHLOR)** : 2 chlorophénol, 2,5 dichlorophénol, 2,3 dichlorophénol, 2,4 dichlorophénol, 3+4 chlorophénol, 2,6 dichlorophénol, 2,3,5 trichlorophénol, 2,4,6 trichlorophénol, 2,4,5 trichlorophénol, 2,3,4 trichlorophénol, 2,3,6 trichlorophénol, 3,5 dichlorophénol, 3,4 dichlorophénol, 2,3,5,6 tetrachlorophénol, 2,3,4,5 tetrachlorophénol, 2,3,4,6 tetrachlorophénol, 3,4,5 trichlorophénol, pentachlorophénol.
- ◆ **les VOC** (composés organiques volatils): benzène, toluène, éthylbenzène, p+m xylène, o xylène, isopropylbenzène, n-propylbenzène, 1,2,4 triméthylbenzène, 1,3,5 triméthylbenzène, terbuthylbenzène, SEC buthylbenzène, 4 isopropyltoluène, butylbenzène, naphthalène.



Figure 7: Prélèvement d'eau pour analyse des composés hydrophiles (bidon inox)

Une fois réceptionnée au laboratoire, une partie de l'eau "brute" de chaque station a été filtrée sur filtre GGF en fibre de verre préalablement pyrolysé à 450 °C (0,7 µm de diamètre de pores). Deux types de fractions pour chaque point ont été analysés, la fraction "brute" (non filtrée) et la fraction filtrée (fig. 8). Les méthodes d'extraction et de quantification utilisées sont listées dans le tableau 3.

Tableau 3 : Synthèse des méthodes d'extraction et de quantification utilisées pour le dosage des contaminants organiques.

| Classe de composés | Quantité extraite | Mode d'extraction | Mode d'analyse | Type de quantification |
|--------------------|-------------------|-------------------|----------------|------------------------|
| AKP                | 300 mL            | SPE               | LC/MS          | Quantitatif            |
| PHARM              | 100 mL            | SPE               | LC/MS/MS       | Quantitatif            |
| PUR                | 1L                | SPE               | LC/MS/MS       | Quantitatif            |
| PYR                | 1L                | SPE               | LC/MS/MS       | Quantitatif            |
| ACE                | 1L                | Liq/Liq           | GC/MS          | Quantitatif            |
| OPP                | 1L                | Liq/Liq           | GC/MS          | Quantitatif            |
| TRIAZ              | 1L                | Liq/Liq           | GC/MS          | Quantitatif            |
| VOC                | 20mL              | SPME              | GC/MS          | Quantitatif            |
| BTEX               | 20mL              | SPME              | GC/MS          | Quantitatif            |
| CHLOR              | 20 mL             | SPME              | GC/MS          | Quantitatif            |
| PHT                | 20 mL             | SPME              | GC/MS          | Quantitatif            |

Sur la figure 8 sont représentés les différents échantillonnages et traitement réalisés, ainsi que les analyses, pour chaque site.



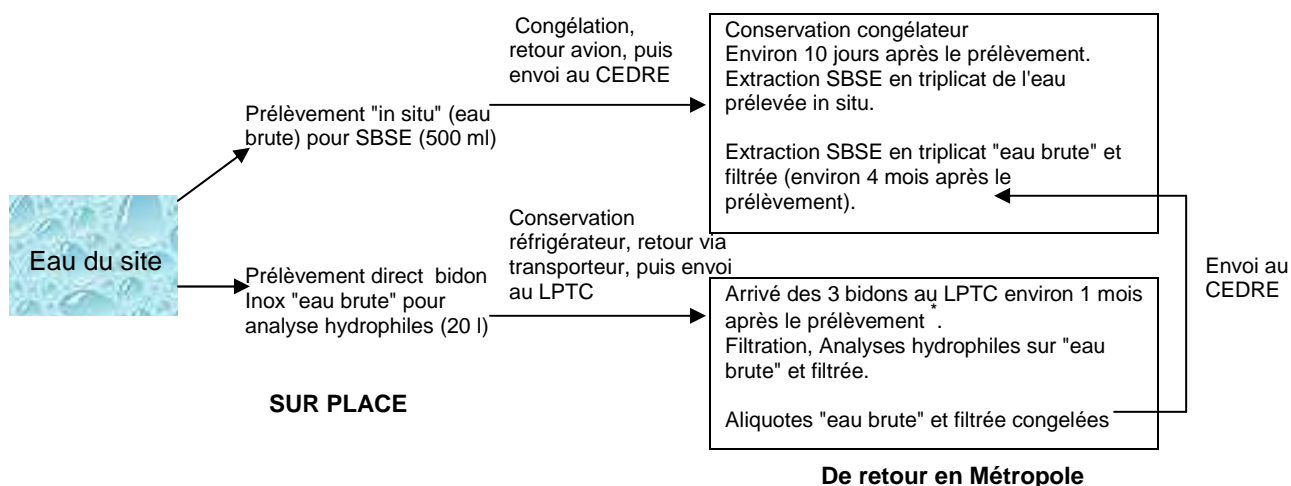


Figure 8: Prélèvements et traitement des échantillons avant analyses (SBSE et hydrophiles). \* Un des bidons a été "oublié" par le transporteur, il est arrivé beaucoup plus tard que les autres et conservé à "température ambiante".

## 6.5. Autres prélèvements

Sur les mêmes sites, la CQEL a réalisé des prélèvements pour la détermination de différents paramètres (physico-chimie, bactéries, MES).

## 7. Résultats et discussion

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

Sur certains sites (notamment en zone estuarienne), du fait courants pouvant être très importants, des mouillages spécifiques (lests beaucoup plus lourds) devront être mis en place, notamment dans le cas où des POCIS seraient utilisés. Cette contrainte risque de rendre les opérations de mise à l'eau et de récupération plus difficiles.

Tous les dispositifs DGT ont pu être récupérés du fait d'un temps d'immersion court (de l'ordre de 2 jours) et du fait que les systèmes ont pu être fixés sur des bouées de balisage existantes, ce qui facilite aussi le repérage des sites de mouillage. Dans la mesure du possible et en fonction des sites, ce mode de mouillage devra être poursuivi.

Un minimum de moyens matériels, et de laboratoire, devront pouvoir être accessibles facilement sur place: sonde multi-paramètres, congélateurs et réfrigérateurs, laboratoire "propre" pour conditionnement DGT, POCIS et extraction SBSE avant envoi.

L'un des problèmes majeurs concerne le prélèvement de grands volumes d'eau ainsi que leur stockage dans de bonnes conditions avant analyse.

De plus, se pose la question de la représentativité d'analyses sur échantillons d'eau "brute" très turbide (cas fréquents en Guyane). En ce sens, une comparaison des résultats sur les fractions d'eau "brute" et eau-filtrée a été réalisée pour les composés hydrophobes et hydrophiles. La nécessité de devoir filtrer les échantillons avant analyse impliquerait une filtration sur place de grands volumes d'eau (matériel ad hoc, conditionnement...), ce qui n'évitera pas de devoir quand même envoyer de grands volumes d'eau en métropole (faute des moyens analytiques sur place), ce qui coûte cher et peut présenter certains risques sur la "bonne conservation" des échantillons et le transport (suite à notre mission, sur les 3 bidons qui devaient être expédiés un a "été" oublié sur place et retrouvé après un certain temps).

## 7.2. Résultats DGT

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

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

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

Dans le tableau 4, les coefficients de variation indiquent que c'est pour **Ag**, **Cr**, et **Pb** qu'il y a la plus grande variabilité des concentrations d'une station à une autre. Cette variabilité est visible sur la figure 9 qui rassemble, pour chaque élément métallique les concentrations DGT, mesurées aux différentes stations.

Tableau 4: Concentrations DGT ( $C_{DGT}$ ) moyennes pour l'ensemble des stations et variabilité des concentrations mesurées. Les moyennes et coefficients de variation ont été calculés après élimination des mesures "anormales".

|                              | <b>Ag</b> | <b>Cd</b> | <b>Co</b> | <b>Cr</b> | <b>Cu</b> | <b>Ni</b> | <b>Pb</b> | <b>Zn</b> |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Moyenne (ng/l)               | 2         | 13        | 38        | 137       | 1074      | 580       | 861       | 3*        |
| Coefficient de variation (%) | 127       | 24        | 29        | 84        | 60        | 50        | 85        | 66        |

\*concentration en µg/l

La comparaison des  $C_{DGT}$  moyennes mesurées à chaque station (tab. 5 et fig. 9) montre que le site de l'estuaire de Kourou se caractérise, pour tous les métaux, par des concentrations plus importantes que celles déterminées dans les deux autres stations. A part dans le cas de **Cd** et **Co**, les concentrations mesurées dans ce site sont largement plus élevées. Dans les sites "Mahury" et "Bouée d'atterrissage", pour la plupart des métaux les  $C_{DGT}$  sont du même ordre, sauf pour **Cr**, **Cu** et **Ni** dont les concentrations ont plus importantes au niveau du site "Bouée d'atterrissage".

Tableau 5: Concentrations DGT ( $C_{DGT}$ ) moyennes en ng/l (\*concentration en µg/l) mesurées à chaque station

|                                   | <b>Ag</b> | <b>Cd</b> | <b>Co</b> | <b>Cr</b> | <b>Cu</b> | <b>Ni</b> | <b>Pb</b> | <b>Zn</b> |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Estuaire du Mahury D15            | 0.3       | 11        | 36        | 37        | 552       | 358       | 404       | 1.4*      |
| Balise d'atterrissage Iles Rémire | 0.3       | 12        | 27        | 103       | 769       | 470       | 472       | 1.7*      |
| Estuaire de Kourou K15            | 4.4       | 15        | 46        | 288       | 1902      | 912       | 1705      | 5.3*      |

Afin d'évaluer l'importance des  $C_{DGT}$  mesurées sur ces différents sites, les concentrations peuvent être comparées à des mesures DGT réalisées dans différentes masses d'eau côtières, plus ou moins soumises à des contaminations d'origine naturelle ou anthropique (tab. 6). Cette comparaison montre que:

- En ce qui concerne le **cobalt**, les concentrations mesurées sur les sites "Mahury" et "Kourou" sont du même ordre que celles déterminées à Porto-Torres (site à proximité d'un complexe portuaire).
- Pour le **cuivre**, la  $C_{DGT}$  mesurée à Kourou est très largement supérieure aux valeurs déterminées dans différents environnements, notamment par rapport à des sites (Thau, baie du Lazaret) où la contamination de bivalves (huîtres et moules) par cet élément a été mise évidence par le RNO.
- Que le site de Kourou se caractérise par des  $C_{DGT}$  en **nickel** importantes, supérieures à celles qui ont été mesurées dans la lagune de Bages, mais très inférieures à celles

mesurées à proximité d'un rejet sous-marin de résidus issus de l'exploitation d'une mine d'or (tab. 6).

- Les trois stations s'individualisent nettement par des  $C_{DGT}$  en **plomb** très largement supérieures (notamment en ce qui concerne le site de Kourou) à celles qui ont été mesurées dans des sites comme la baie du Lazaret, une zone impactée par les activités minières (Calassetta) ou Porto Torres qui se caractérisent par des  $C_{DGT}$  en Pb élevées par rapport aux autres masses d'eau.
- Pour les **autres éléments**, les  $C_{DGT}$  sont inférieures, ou du même ordre, que la plupart des concentrations déterminées dans différents environnements méditerranéens.

Ces résultats ponctuels sont les premiers obtenus dans les eaux guyanaises et des données complémentaires sont nécessaires pour confirmer certaines tendances. A notre connaissance, et à titre de comparaison, il n'existe pas de données publiées concernant la concentration des métaux étudiés sous forme "dissoute" dans les masses d'eaux suivies.

Les très fortes concentrations en Pb pour les 3 sites pourraient aussi, en dehors d'une contamination avérée et à vérifier du milieu, être le résultat d'une contamination des résines (lors de la mise en place ou du traitement) mais il est à noter qu'il ne semble pas y avoir eu pour les autres métaux de contamination systématique de l'ensemble des DGT utilisés pour les 3 sites. En ce qui concerne les teneurs en Cu et Ni, très élevées sur le site "Kourou", tout comme pour Pb une contamination des résines pourrait être invoquée, mais en ce qui concerne ces deux éléments, uniquement pour les 3 DGT utilisés sur ce site et pour ces éléments, ce qui semble relativement peu probable.

Une autre source de contamination possible pourrait être associée à une partie des composants métalliques des bouées à partir desquelles les mouillages DGT ont été fixés et d'après les résultats, la bouée de Kourou serait la plus "contaminante", ce qui semble aussi assez peu probable.

Les balises étant placées (en ce qui concerne les points "estuaire") dans des zones très turbides, elles pourraient être des "pièges à particules fines" qui se fixeraient sur un biofilm développé à leur surface et représenteraient une source de contamination possible (les particules "piégées" à Kourou seraient plus riches en métaux par rapport aux autres sites ?). Les données acquises ne permettent pas non plus de vérifier cette hypothèse.

Dans le cadre d'une autre campagne de mesure, des mouillages DGT pourraient être fixés sur les balises (ce qui est la solution la plus pratique) et placés "à proximité" afin de vérifier une contamination éventuelle des DGT par les matériaux des balises.

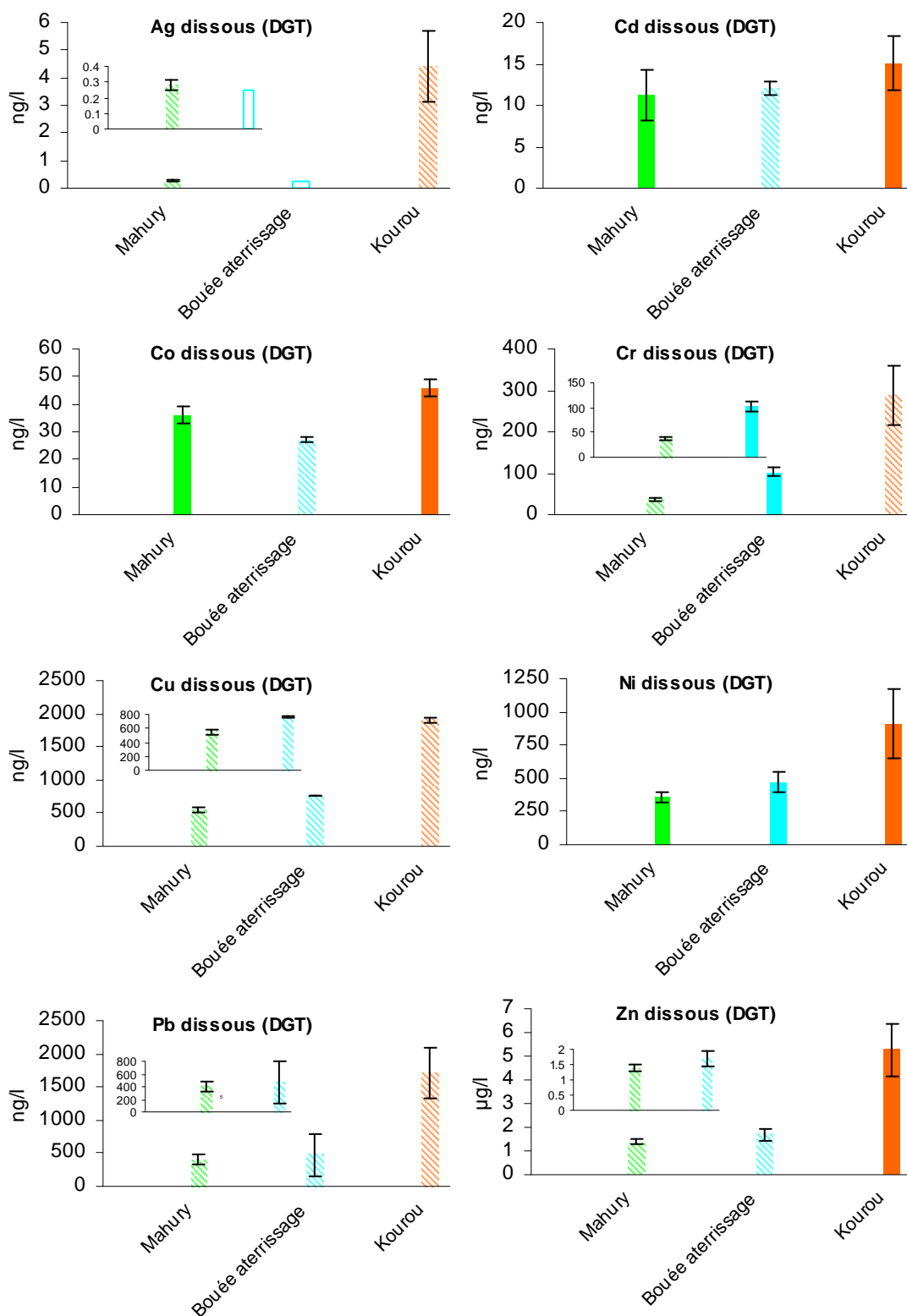


Figure 9: Concentration "DGT" moyennes mesurées aux différentes stations. Les concentrations DGT correspondent à la moyenne des 3 DGT (barres pleines: les barres d'erreurs représentent l'écart type), ou de 2 DGT (barres hachurées: les barres d'erreurs représentent l'écart entre la valeur maxi (ou mini) mesurée et la moyenne), ou dans certains cas, à la concentration calculée à partir d'un seul DGT exploitable (barres vides).

Tableau 6: 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) Sherwood et al, in press.

| $C_{DGT}$          | Site   | Référence |
|--------------------|--|-----------|
| <b>Ag</b>          |  |           |
| 2 à 16 ng/l        | Lagune de Thau   | 1, 2      |
| 0.5 à 8 ng/l       | Rade de Marseille  | 3, 4, 5   |
| 5 à 9 ng/l         | Rade de Toulon   | 6         |
| 9 à 11 ng/l        | Baie de Calvi (Corse)  | 6         |
| 5 à 12 ng/l        | Baie de Canari (Corse)   | 6         |
| 3 à 37 ng/l        | Porto-Torres (Sardaigne)   | 6         |
| 4 à 6 ng/l         | Rosignano (Livourne)   | 6         |
| <b>Cd</b>          |  |           |
| 63 à 65 ng/l       | Lagune de Bages  | 3         |
| 8 à 13 ng/l        | Lagune de Thau   | 1, 2      |
| 2 à 8 ng/l         | Rade de Marseille  | 3, 4, 5   |
| 10 à 30 ng/l       | Baie du Lazaret (Toulon)   | 7, 3      |
| 4 à 10 ng/l        | Rade de Toulon   | 6         |
| 4 à 14 ng/l        | Baie de Calvi (Corse)  | 6         |
| 5 à 16 ng/l        | Baie de Canari (Corse)   | 6         |
| 10 à 35 ng/l (moy) | Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)  | 8         |
| 3 à 13 ng/l        | Porto-Torres (Sardaigne)   | 6         |
| 4 à 8 ng/l         | Rosignano (Livourne)   | 6         |
| 12.4 à 18.8 ng/l   | Eaux littorales libanaises (influence usines)  | 9         |
| 5.8 à 7.2 ng/l     | Eaux littorales libanaises (site peu anthropisé)   |           |
| 200 ng/l (max)     | Valeur maximale mesurée à proximité d'un rejet sous-marin de résidus issus de l'exploitation d'une mine d'or (Nouvelle-Guinée) | 10        |
| <b>Co</b>          |  |           |
| 17 à 21 ng/l       | Lagune de Thau   | 1, 2      |
| 8 à 22 ng/l        | Rade de Marseille  | 3, 4, 5   |
| 7 à 8 ng/l         | Rade de Toulon   | 6         |
| 6 à 7 ng/l         | Baie de Calvi (Corse)  | 6         |
| 11 à 17 ng/l       | Baie de Canari (Corse)   | 6         |
| 9 à 40 ng/l        | Porto-Torres (Sardaigne)   | 6         |
| 6 à 11 ng/l        | Rosignano (Livourne)   | 6         |
| <b>Cr</b>          |  |           |
| 50 à 662 ng/l      | Lagune de Thau   | 1, 2      |
| 70 à 280 ng/l      | Rade de Marseille  | 3, 4, 5   |
| 22 à 208 ng/l      | Rade de Toulon   | 6         |
| 17 à 97 ng/l       | Baie de Calvi (Corse)  | 6         |
| 55 à 418 ng/l      | Baie de Canari (Corse)   | 6         |
| 243 à 368 ng/l     | Porto-Torres (Sardaigne)   | 6         |
| 599 à 633 ng/l     | Rosignano (Livourne)   | 6         |
| 2500 ng/l (max)    | Valeur maximale mesurée à proximité d'un rejet sous-marin de résidus issus de l'exploitation d'une mine d'or (Nouvelle-Guinée) | 10        |
| <b>Cu</b>          |  |           |
| 550 ng/l (moy)     | Lagune de Bages  | 3         |
| 28 à 710 ng/l      | Lagune de Thau   | 1, 2      |
| 5 à 170 ng/l       | Rade de Marseille  | 3, 4, 5   |
| 330 à 530 ng/l     | Baie du Lazaret (Toulon)   | 7, 3      |
| 67 à 208 ng/l      | Rade de Toulon   | 6         |
| 53 à 130 ng/l      | Baie de Calvi (Corse)  | 6         |
| 110 à 362 ng/l     | Baie de Canari (Corse)   | 6         |
| 9 à 38 ng/l (moy)  | Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)  | 8         |
| 85 à 452 ng/l      | Porto-Torres (Sardaigne)   | 6         |
| 138 à 149 ng/l     | Rosignano (Livourne)   | 6         |

| <b>Ni</b>           |  |         |
|---------------------|--|---------|
| 1510 ng/l (moy)     | Lagune de Bages  | 3       |
| 109 à 291 ng/l      | Lagune de Thau   | 1, 2    |
| 240 à 360 ng/l      | Baie du Lazaret (Toulon)   | 7, 3    |
| 134 à 790 ng/l      | Rade de Toulon   | 6       |
| 250 à 400 ng/l      | Rade de Marseille  | 3, 4, 5 |
| 159 à 533 ng/l      | Baie de Calvi (Corse)  | 6       |
| 110 à 1398 ng/l     | Baie de Canari (Corse)   | 6       |
| 55 à 65 ng/l (moy)  | Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)  | 8       |
| 207 à 463 ng/l      | Porto-Torres (Sardaigne)   | 6       |
| 192 à 201 ng/l      | Rosignano (Livourne)   | 6       |
| 3600 ng/l           | Valeur maximale mesurée à proximité d'un rejet sous-marin de résidus issus de l'exploitation d'une mine d'or (Nouvelle-Guinée) | 10      |
| <b>Pb</b>           |  |         |
| 15 à 76 ng/l        | Lagune de Bages  | 3       |
| 4 à 39 ng/l         | Lagune de Thau   | 1, 2    |
| 20 à 100 ng/l       | Rade de Marseille  | 3, 4, 5 |
| 50 à 260 ng/l       | Baie du Lazaret (Toulon)   | 7, 3    |
| 31 à 83 ng/l        | Rade de Toulon   | 6       |
| 25 à 75 ng/l        | Baie de Calvi (Corse)  | 6       |
| 20 à 150 ng/l       | Baie de Canari (Corse)   | 6       |
| 50 à 147 ng/l (moy) | Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)  | 8       |
| 50 à 165 ng/l       | Porto-Torres (Sardaigne)   | 6       |
| 33 à 43 ng/l        | Rosignano (Livourne)   | 6       |
| 12.9 à 20.9 ng/l    | Eaux littorales libanaises (influence usines)  | 9       |
| 7.6 à 12.2 ng/l     | Eaux littorales libanaises (site peu anthropisé)   |         |
| <b>Zn</b>           |  |         |
| 8 µg/l (moy)        | Lagune de Bages  | 3       |
| 0.3 à 2 µg/l        | Lagune de Thau   | 1, 2    |
| 1 à 2 µg/l          | Rade de Marseille  | 3, 4, 5 |
| 2 à 25 µg/l         | Baie du Lazaret (Toulon)   | 7, 3    |

### 7.3. Résultats SBSE ("prélèvements *in-situ*")

#### 7.3.1. Teneurs en HAPs

L'ensemble des concentrations en HAPs pour les différents points de prélèvements est présenté tableau 7.

Il apparaît, que pour l'ensemble des échantillons, les teneurs sont relativement faibles. Seul le naphthalène est quantifié à des niveaux significatifs, et uniquement pour les points de prélèvements de Kourou et de la bouée d'atterrissage.

Les autres HAPs sont présents seulement pour certaines analyses, ce qui met en évidence des différences entre les sites étudiés.

#### 7.3.2. Teneurs en PCBs

L'ensemble des teneurs en PCBs pour les différentes stations est présenté tableau 8.

Les PCBs sont faiblement présents dans la totalité des échantillons. Seul le congénère 52 a pu être quantifié sur le site de Kourou.

#### 7.3.3. Teneurs en pesticides

Les mesures en pesticides réalisées pour les trois sites sont présentées dans le tableau 9.

Peu de pesticides ont pu être quantifiés (aldrine, dieldrine, endrine) mais ils l'ont été à chaque fois sur l'ensemble des sites. Il est à noter que les teneurs sont relativement proches d'un site à l'autre.

Tableau 7: Concentrations des HAPs en ng/l (moyenne des triplicats). La concentration en naphthalène du point D15 correspond à la moyenne de 2 valeurs. ND correspond à "Non Détecté", ce qui indique que le composé a été recherché mais le pic, même s'il est présent, est trop faible pour être significatif. La mention <0.5 correspond à un pic significatif, donc à un composé présent, mais pas encore suffisamment abondant pour faire de la quantification.

| Composés                | Estuaire de Kourou K15 | Estuaire du Mahury D15 | Balise d'atterrissage Iles Rémire |
|-------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Naphtalène              | <b>34,8</b>            | <b>6,0</b>             | <b>71,6</b>                       |
| Benzothiophène          | ND                     | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Biphényl                | <b>1,2</b>             | < 0,5                  | <b>3,1</b>                        |
| Acénaphtylène           | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Acénaphène              | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Fluorène                | <b>0,6</b>             | < 0,5                  | <b>2,4</b>                        |
| Dibenzothiophène        | <b>7,4</b>             | < 0,5                  | <b>9,2</b>                        |
| Phénantrène             | <b>0,9</b>             | < 0,5                  | <b>8,1</b>                        |
| Anthracène              | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Fluoranthène            | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Pyrène                  | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Benzo[a]anthracène      | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Chrysène                | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Benzo[b]fluoranthène    | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Benzo[k]fluoranthène    | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Benzo[e]pyrène          | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Benzo[a]pyrène          | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Pérylène                | <b>7,6</b>             | <b>1,1</b>             | < 0,5                             |
| Indéno(1,2,3,-cd)pyrène | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |
| Dibenzo(a,h)anthracène  | < 0,5                  | < 0,5                  | < 0,5                             |

Tableau 8: Concentrations des PCBs en ng/l (moyenne des triplicats). ND correspond à "Non Détecté", ce qui indique que le composé a été recherché mais le pic, même s'il est présent, est trop faible pour être significatif. La mention <0.5 correspond à un pic significatif, donc à un composé présent, mais pas encore suffisamment abondant pour faire de la quantification.

| Composés | Estuaire de Kourou<br>K15 | Estuaire du Mahury<br>D15 | Balise d'atterrissage<br>Iles Rémire |
|----------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| PCB_7    | ND                        | ND                        | ND                                   |
| PCB_28   | ND                        | ND                        | ND                                   |
| PCB_52   | <b>21,0</b>               | < 0,5                     | < 0,5                                |
| PCB_35   | ND                        | ND                        | ND                                   |
| PCB_101  | ND                        | < 0,5                     | < 0,5                                |
| PCB_135  | < 0,5                     | ND                        | ND                                   |
| PCB_105  | < 0,5                     | < 0,5                     | < 0,5                                |
| PCB_138  | < 0,5                     | < 0,5                     | < 0,5                                |
| PCB_118  | < 0,5                     | < 0,5                     | ND                                   |
| PCB_153  | < 0,5                     | < 0,5                     | < 0,5                                |
| PCB_156  | < 0,5                     | < 0,5                     | < 0,5                                |
| PCB_180  | < 0,5                     | < 0,5                     | < 0,5                                |
| PCB_169  | < 0,5                     | < 0,5                     | < 0,5                                |



Tableau 9: Concentrations des pesticides en ng/l (moyenne des triplicats). ND correspond à "Non Détecté", ce qui indique que le composé a été recherché mais le pic, même s'il est présent, est trop faible pour être significatif. La mention <0.5 correspond à un pic significatif, donc à un composé présent, mais pas encore suffisamment abondant pour faire de la quantification.

| Composés           | Estuaire de Kourou<br>K15 | Estuaire du Mahury<br>D15 | Balise d'atterrissage<br>Iles Rémire |
|--------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------------|
| Alpha_BHC          | < 0,5                     | < 0,5                     | < 0,5                                |
| Beta_et_gamma_BHC  | ND                        | < 0,5                     | < 0,5                                |
| Delta_BHC          | ND                        | ND                        | ND                                   |
| Aldrine            | <b>1,5</b>                | <b>0,9</b>                | <b>1,2</b>                           |
| Endosulfan         | ND                        | ND                        | ND                                   |
| Isodrine           | ND                        | ND                        | ND                                   |
| Dieldrine          | <b>1,5</b>                | <b>2,1</b>                | <b>1,4</b>                           |
| Endrine            | <b>15,2</b>               | <b>20,7</b>               | <b>4,9</b>                           |
| Alachlore          | ND                        | ND                        | ND                                   |
| Atrazine           | ND                        | ND                        | ND                                   |
| Metolachlore       | ND                        | ND                        | ND                                   |
| Metazachlore       | ND                        | ND                        | ND                                   |
| Endosulfan sulfate | ND                        | ND                        | ND                                   |
| Hexazinone         | ND                        | ND                        | ND                                   |
| 2,4'-DDE           | ND                        | ND                        | ND                                   |
| 4,4'-DDE           | ND                        | ND                        | ND                                   |
| 2,4'-DDD           | ND                        | ND                        | ND                                   |
| 4,4'-DDD           | ND                        | ND                        | ND                                   |
| 2,4'-DDT           | ND                        | ND                        | ND                                   |
| 4,4'-DDT           | ND                        | ND                        | ND                                   |

#### 7.4. Comparaison des mesures SBSE sur échantillons d'eau "brute" et filtrée

Les concentrations des différents composés mesurés dans des aliquotes des "prélèvements bidon" d'eau "brute" et d'eau filtrée sont présentées dans les tableaux 10, 11 et 12. C'est sur ce même type d'échantillons que les mesures de composés hydrophiles ont été réalisées.

##### 7.4.1. Teneur en HAPs

Les concentrations en HAPs mesurées dans les différents échantillons sont présentées dans le tableau 10. Il apparaît que, pour un même site de prélèvement, les teneurs en HAPs sont significativement plus importantes dans l'échantillon non filtré (à l'exception du naphtalène qui présente de plus fortes variabilités). Parmi les HAPs légers, seul le naphtalène est quantifié à des niveaux significatifs pour l'ensemble des points de prélèvement. Les mesures montrent aussi des concentrations significatives en HAPs de haut poids moléculaire pour l'ensemble des échantillons, particulièrement dans l'estuaire du Mahury.

Tableau 10 : Concentrations des HAPs en ng/l (moyenne des triplicats) mesurées dans les échantillons eau "brute" et eau filtrée. Une calibration externe a été utilisée pour déterminer les concentrations en naphtalène pour palier la faible réponse du naphtalène-d8.

| Composés                | Estuaire de Kourou K15 eau filtrée | Estuaire de Kourou K15 eau brute | Estuaire du Mahury D15 eau filtrée | Estuaire du Mahury D15 eau brute | Balise d'atterrissage Iles Rémire eau filtrée | Balise d'atterrissage Iles Rémire eau brute |
|-------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---|---|
| Naphtalène              | <b>78</b>                          | <b>54</b>                        | <b>74</b>                          | <b>101</b>                       | <b>68</b>                                     | <b>61</b>                                   |
| Benzothiophène          | <b>1,5</b>                         | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | <b>1,0</b>                                    | < 0,5                                       |
| Biphényl                | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Acénaphtylène           | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | <b>0,9</b>                                    | < 0,5                                       |
| Acénaphène              | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Fluorène                | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Dibenzothiophène        | < 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                                       |
| Anthracène              | < 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                                       |
| Pyrène                  | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Benzo[a]anthracène      | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | <b>3,3</b>                       | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Chrysène                | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | <b>3,3</b>                       | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Benzo[b]fluoranthène    | < 0,5                              | <b>2,8</b>                       | <b>7,1</b>                         | <b>31</b>                        | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Benzo[k]fluoranthène    | < 0,5                              | <b>2,8</b>                       | <b>7,8</b>                         | <b>32</b>                        | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Benzo[e]pyrène          | <b>1,4</b>                         | <b>5,8</b>                       | <b>12</b>                          | <b>40</b>                        | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Benzo[a]pyrène          | <b>1,4</b>                         | <b>6,5</b>                       | <b>13</b>                          | <b>42</b>                        | < 0,5   | < 0,5                                       |
| Pérylène                | <b>2,2</b>                         | <b>8,8</b>                       | <b>16</b>                          | <b>47</b>                        | < 0,5   | <b>0,5</b>                                  |
| Indéno(1,2,3,-cd)pyrène | <b>20</b>                          | <b>46</b>                        | <b>41</b>                          | <b>54</b>                        | <b>6,7</b>                                    | <b>9,3</b>                                  |
| Dibenzo(a,h)anthracène  | <b>22</b>                          | <b>48</b>                        | <b>41</b>                          | <b>53</b>                        | <b>7,0</b>                                    | <b>9,8</b>                                  |
| Benzo(g,h,i)pérylène    | <b>25</b>                          | <b>54</b>                        | <b>44</b>                          | <b>55</b>                        | <b>9,7</b>                                    | <b>13</b>                                   |

##### 7.4.2. Teneurs en PCBs

L'ensemble des concentrations en PCBs est présenté dans le tableau 11. Les PCBs sont faiblement présents dans la totalité des échantillons. Seul le congénère 7 a pu être relevé sur deux sites de prélèvements (Kourou et Mahury). Les PCBs 153, 156, 169 et 180 ont pu être uniquement quantifiés dans l'estuaire de Mahury.

Tableau 11 : Concentrations de PCBs en ng/l (moyenne des triplicats) mesurées dans les échantillons eau "brute" et eau filtrée. ND correspond à "Non Détecté", ce qui indique que le composé a été recherché mais le pic, même s'il est présent, est trop faible pour être significatif. La mention <0.5 correspond à un pic significatif, donc à un composé présent, mais pas encore suffisamment abondant pour faire de la quantification.

| Composés | Estuaire de Kourou K15 eau filtrée | Estuaire de Kourou K15 eau brute | Estuaire du Mahury D15 eau filtrée | Estuaire du Mahury D15 eau brute | Balise d'atterrissage Iles Rémire eau filtrée | Balise d'atterrissage Iles Rémire eau brute |
|----------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---|---|
| PCB 7    | < 0,5                              | <b>1,0</b>                       | < 0,5                              | <b>0,5</b>                       | < 0,5   | < 0,5                                       |
| PCB 28   | ND                                 | ND                               | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | < 0,5                                       |
| PCB 52   | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | < 0,5                                       |
| PCB 35   | ND                                 | ND                               | ND                                 | < 0,5                            | ND  | ND  |
| PCB 101  | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | < 0,5                                       |
| PCB 135  | ND                                 | ND                               | ND                                 | < 0,5                            | ND  | ND  |
| PCB 105  | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | ND  |
| PCB 138  | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5                              | < 0,5                            | < 0,5   | < 0,5                                       |
| PCB 118  | < 0,5                              | ND                               | < 0,5                              | < 0,5                            | ND  | ND  |
| PCB 153  | < 0,5                              | ND                               | < 0,5                              | <b>0,9</b>                       | ND  | ND  |
| PCB 156  | ND                                 | < 0,5                            | < 0,5                              | <b>3,3</b>                       | ND  | ND  |
| PCB 180  | ND                                 | < 0,5                            | < 0,5                              | <b>4,0</b>                       | ND  | ND  |
| PCB 169  | < 0,5                              | < 0,5                            | <b>1,2</b>                         | <b>9,4</b>                       | ND  | ND  |

Il est à noter que pour le PCB 52, sa concentration est mesurable (21 ng/l) dans l'eau "prélevée in-situ" (tab. 8), alors qu'il est en dessous de la limite de détection dans l'eau "brute" et filtrée. Cette différence peut s'expliquer par la conservation des échantillons, et des possibilités de dégradation de certains composés lors du stockage et/ou de la préparation des échantillons. Les résultats "in-situ" ont été obtenus relativement rapidement après le prélèvement, tandis que les extractions SBSE eau "brute" et filtrée n'ont été réalisées que plusieurs mois après le prélèvement (fig. 8).

#### 7.4.3. Teneurs en pesticides

Les concentrations en pesticides mesurées dans les échantillons eau "brute" et eau filtrée des trois sites sont présentées dans le tableau 12. Les échantillons d'eau filtrée se caractérisent par une absence de pesticides. Seuls certains des organochlorés ont pu être quantifiés à de faibles teneurs dans les échantillons eau "brute" de l'estuaire de Kourou ( $\gamma$ -BHC) et celui de Mahury ( $\alpha$ -BHC, aldrine et les isomères de la DDE, DDD et DDT).

De la même façon que dans le cas du PCB 52, des pesticides (aldrine, dieldrine, endrine) sont détectés dans "l'eau in situ" (tab. 9) et ne le sont pas dans les échantillons eau "brute" et filtrée. A l'inverse, d'autres composés (isomères de la DDE, DDD et DDT) sont mesurés dans l'eau "brute" la station Mahury (tab. 12) alors qu'ils ne sont pas détectés dans les autres fractions (tab. 9 et 12).

Comme indiqué précédemment, la comparaison des résultats obtenus sur les différentes fractions peut être difficile du fait des différences de conservation, car il y a eu deux séries d'analyses, et deux types de préparation d'échantillons ont été appliquées (fig. 8). Ainsi, les résultats sur l'eau non filtrée peuvent être supérieurs car la filtration peut induire une perte de composés, mais cet écart peut également s'expliquer par une extraction partielle, en l'absence de filtration, des molécules initialement fixées sur les particules.

Tableau 12 : Concentrations de pesticides en ng/l (moyenne des triplicats) mesurées dans les échantillons eau "brute" et eau filtrée. ND correspond à "Non Détecté", ce qui indique que le composé a été recherché mais le pic, même s'il est présent, est trop faible pour être significatif. La mention <0.5 correspond à un pic significatif, donc à un composé présent, mais pas encore suffisamment abondant pour faire de la quantification.

| Composés           | Estuaire de Kourou K15 eau filtrée | Estuaire de Kourou K15 eau brute | Estuaire du Mahury D15 eau filtrée | Estuaire du Mahury D15 eau brute | Balise d'atterrissage Iles Rémire eau filtrée | Balise d'atterrissage Iles Rémire eau brute |
|--------------------|------------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|---|---|
| α-BHC              | ND                                 | ND                               | ND                                 | <b>1,6</b>                       | ND  | ND  |
| β-BHC              | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| γ-BHC              | ND                                 | <b>2,2</b>                       | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| δ-BHC              | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Aldrine            | ND                                 | ND                               | ND                                 | <b>1,9</b>                       | ND  | ND  |
| Endosulfan         | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Isodrine           | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Dieldrine          | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Endrine            | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Alachlore          | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Atrazine           | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Metolachlore       | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Metazachlore       | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| Endosulfan sulfate | ND                                 | ND                               | ND                                 | ND                               | ND  | ND  |
| 2,4'-DDE           | ND                                 | ND                               | ND                                 | <b>1,3</b>                       | ND  | ND  |
| 4,4'-DDE           | ND                                 | ND                               | ND                                 | <b>1,5</b>                       | ND  | ND  |
| 2,4'-DDD           | ND                                 | ND                               | ND                                 | <b>2,0</b>                       | ND  | ND  |
| 4,4'-DDD           | ND                                 | ND                               | ND                                 | <b>4,2</b>                       | ND  | ND  |
| 2,4'-DDT           | ND                                 | ND                               | ND                                 | <b>1,8</b>                       | ND  | ND  |
| 4,4'-DDT           | ND                                 | ND                               | ND                                 | <b>4,5</b>                       | ND  | ND  |

## 7.5. Composés hydrophiles (eau "brute" et filtrée)

Les mesures en composés hydrophiles (pesticides, pharmaceutiques, alkylphénols, VOC, chlorophénols, phtalates) ont été réalisées sur les 3 points, sur les eaux "brutes" et les eaux filtrées. Les résultats sont présentés dans les tableaux 13 à 18. Globalement pour l'ensemble des composés analysés, les concentrations retrouvées sont faibles.

### 7.5.1. Composés pharmaceutiques

Pour les composés pharmaceutiques seule la caféine a été détectée sur tous les points à des concentrations variant de 18 à 45 ng/l (tab. 13).

Tableau 13 : Concentrations en substances pharmaceutiques (ng/l)

|       |               | Estuaire de Kourou K15 |      | Balise d'atterrissage Iles Rémire |      | Estuaire du Mahury D15 |      |
|-------|---------------|------------------------|------|-----------------------------------|------|------------------------|------|
|       |               | Filtré                 | Brut | Filtré                            | Brut | Filtré                 | Brut |
|       |               | ng/l                   | ng/l | ng/l                              | ng/l | ng/l                   | ng/l |
| PHARM | cafeine       | 18                     | 44   | 22                                | 45   | 44                     | 45   |
| PHARM | carbamazepine | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | diazepam      | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | nordiazepam   | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | amitriptyline | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | doxepine      | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | imipramine    | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | ibuprofene    | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | paracetamol   | 18                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | ketoprofene   | <1                     | <5   | <1                                | <5   | <1                     | <5   |
| PHARM | naproxène     | <1                     | <5   | <1                                | <5   | <1                     | <5   |
| PHARM | aspirine      | -                      | <5   | -                                 | <5   | -                      | <5   |
| PHARM | diclofenac    | <1                     | <5   | <1                                | <5   | <1                     | <5   |
| PHARM | oemfibrozil   | <1                     | <5   | <1                                | <5   | <1                     | <5   |
| PHARM | clenbuterol   | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | salbutamol    | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | terbutaline   | <1                     | <1   | 1                                 | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | théophylline  | <10                    | <10  | <10                               | <10  | <10                    | <10  |
| PHARM | alprazolam    | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | bromazépam    | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PHARM | fluoxétine    | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |

### 7.5.2. Alkylphénols

Pour les alkylphénols, seul 4 NP a été détecté sur tous les points à des concentrations variant de 36 à 78 ng/l. Le NP1EC a été détecté dans la fraction filtrée des échantillons prélevés au niveau de la balise d'atterrissage des îles Rémire et de l'estuaire du Mahury (tab. 14).

Tableau 14: Concentrations en Alkylphénols (ng/l)

|     |       | Estuaire de Kourou K15 |      | Balise d'atterrissage Iles Rémire |      | Estuaire du Mahury D15 |      |
|-----|-------|------------------------|------|-----------------------------------|------|------------------------|------|
|     |       | Filtré                 | Brut | Filtré                            | Brut | Filtré                 | Brut |
|     |       | ng/l                   | ng/l | ng/l                              | ng/l | ng/l                   | ng/l |
| AKP | 4 NP  | 59,8                   | 36,9 | 54,4                              | 45,2 | 78,4                   | 50,1 |
| AKP | NP1EC | < 1                    | < 1  | 14,6                              | < 1  | 11,0                   | < 1  |
| AKP | OP    | < 10                   | < 10 | < 10                              | < 10 | < 10                   | < 10 |
| AKP | NP1EO | < 10                   | < 10 | < 10                              | < 10 | < 10                   | < 10 |
| AKP | NP2EO | < 10                   | < 10 | < 10                              | < 10 | < 10                   | < 10 |

### 7.5.3. Composés organiques volatils (VOC)

Les VOC ont été détectés à l'état de traces sur l'ensemble des échantillons analysés (tab. 15). Le composé le plus présent est l'isopropylbenzène, sa concentration varie de 2 à 10 ng/l.

Tableau 15 : Concentrations en VOC (ng/l)

|     |                        | Estuaire de Kourou K15 |           | Balise d'atterrissage Iles Rémire |           | Estuaire du Mahury D15 |           |
|-----|------------------------|------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
|     |                        | Filtré ng/l            | Brut ng/l | Filtré ng/l                       | Brut ng/l | Filtré ng/l            | Brut ng/l |
| VOC | Benzène                | < 0,2                  | < 0,2     | < 0,2                             | < 0,2     | < 0,2                  | < 0,2     |
| VOC | Toluène                | 0,3                    | 0,2       | 0,6                               | 0,4       | 0,1                    | < 0,2     |
| VOC | Ethylbenzène           | 0,4                    | 0,2       | 0,2                               | 0,2       | 0,2                    | 0,2       |
| VOC | p+m xylène             | 0,5                    | 0,2       | 0,3                               | 0,3       | 0,2                    | 0,2       |
| VOC | o xylène               | 0,6                    | 0,2       | 0,3                               | 0,3       | 0,3                    | 0,2       |
| VOC | isopropylbenzène       | 9,2                    | 6,1       | 5,7                               | 6,3       | 5,6                    | 1,9       |
| VOC | n-propylbenzène        | 0,4                    | 0,2       | 0,3                               | 0,3       | 0,3                    | 0,3       |
| VOC | 1,2,4 triméthylbenzène | 1,1                    | 0,7       | 0,6                               | 0,7       | 0,6                    | 0,8       |
| VOC | 1,3,5 triméthylbenzène | 1,7                    | 0,7       | 1,1                               | 1,0       | 1,0                    | 0,8       |
| VOC | terbutylbenzène        | 0,7                    | 0,3       | 0,5                               | 0,4       | 0,4                    | 0,4       |
| VOC | sec butylbenzène       | 0,9                    | 0,8       | 0,9                               | 0,7       | 0,7                    | 0,7       |
| VOC | 4 isopropyltoluène     | 0,6                    | 0,5       | 0,6                               | 0,5       | 0,4                    | 0,4       |
| VOC | Butylbenzène           | < 0,2                  | < 0,2     | < 0,2                             | < 0,2     | < 0,2                  | < 0,2     |

#### 7.5.4. Phtalates

Globalement les phtalates ont été détectés à l'état de traces (quelques ng/l), seul le DEHP (phtalate di 2 éthylhexyle) présente des concentrations significatives de l'ordre de la centaine de ng/l (tab. 16).

Tableau 16 : Concentrations en phtalates (ng/l)

|     |        | Estuaire de Kourou K15 |           | Balise d'atterrissage Iles Rémire |           | Estuaire du Mahury D15 |           |
|-----|--------|------------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|------------------------|-----------|
|     |        | Filtré ng/l            | Brut ng/l | Filtré ng/l                       | Brut ng/l | Filtré ng/l            | Brut ng/l |
| PHT | DMP    | <1                     | <1        | <1                                | <1        | <1                     | <1        |
| PHT | DEP    | 36,2                   | <1        | <1                                | <1        | <1                     | <1        |
| PHT | DiPP   | <1                     | <1        | <1                                | <1        | <1                     | <1        |
| PHT | DPP    | <1                     | <1        | <1                                | <1        | 1,2                    | <1        |
| PHT | DBP    | 14,1                   | 3,7       | 7,9                               | 8,3       | 9,6                    | 7,1       |
| PHT | DHP    | <1                     | <1        | <1                                | <1        | <1                     | <1        |
| PHT | BBP    | 5,6                    | 2,3       | 5,9                               | 5,5       | 4,7                    | 4,3       |
| PHT | DCHP   | 22,0                   | 22,2      | 6,8                               | 3,0       | 4,5                    | 39,1      |
| PHT | DEHP   | 447,0                  | 402,0     | 180,0                             | 215,0     | 245,0                  | 528,0     |
| PHT | DOP    | <1                     | <1        | <1                                | <1        | <1                     | <1        |
| PHT | "DBZP" | <1                     | <1        | <1                                | <1        | <1                     | <1        |

#### 7.5.5. Chlorophénols

Les chlorophénols ont également été détectés à l'état de traces, à des concentrations de l'ordre du ng/l (tab. 17). Les composés les plus présents sont le 3 et le 4 chlorophénol, le 2,3,5,6 tétrachlorophénol, le 2,3,4,5 tétrachlorophénol, le 2,3,4,6 tétrachlorophénol et le pentachlorophénol.

Tableau 17 : Concentrations en chlorophénols (ng/l)

|                                 | Estuaire de Kourou K15 |              | Balise d'atterrissage Iles Rémire |              | Estuaire du Mahury D15 |              |
|---------------------------------|------------------------|--------------|-----------------------------------|--------------|------------------------|--------------|
|                                 | Filtré<br>ng/l         | Brut<br>ng/l | Filtré<br>ng/l                    | Brut<br>ng/l | Filtré<br>ng/l         | Brut<br>ng/l |
| CHLOR 2 chlorophénol            | <1                     | <1           | <1                                | <1           | <1                     | <1           |
| CHLOR 2,5 dichlorophénol        | <1                     | <1           | <1                                | <1           | <1                     | <1           |
| CHLOR 2,3 dichlorophénol        | <1                     | <1           | 2,8                               | 1,3          | <1                     | <1           |
| CHLOR 2,4 dichlorophénol        | <1                     | <1           | 1,8                               | <1           | 1,5                    | <1           |
| CHLOR 3+4 chlorophénol          | 3,3                    | 8,8          | 9,8                               | 18,4         | <1                     | 15,8         |
| CHLOR 2,6 dichlorophénol        | <1                     | <1           | 1,9                               | <1           | <1                     | <1           |
| CHLOR 2,3,5 trichlorophénol     | <1                     | <1           | 3,8                               | 1,2          | <1                     | <1           |
| CHLOR 2,4,6 trichlorophénol     | 0,9                    | 1,2          | 3,4                               | 1,7          | 1,6                    | 1,4          |
| CHLOR 2,4,5 trichlorophénol     | <1                     | <1           | 4,7                               | 2,0          | 1,9                    | 1,4          |
| CHLOR 2,3,4 trichlorophénol     | <1                     | <1           | 3,6                               | 1,3          | 1,4                    | 1,1          |
| CHLOR 2,3,6 trichlorophénol     | <1                     | <1           | 2,3                               | 1,1          | 1,0                    | 0,8          |
| CHLOR 3,5 dichlorophénol        | <1                     | <1           | 13,6                              | <1           | <1                     | <1           |
| CHLOR 3,4 dichlorophénol        | 9,3                    | <1           | 14,8                              | <1           | 8,4                    | 8,4          |
| CHLOR 2,3,5,6 tetrachlorophénol | 1,3                    | 1,2          | 7,6                               | 2,8          | 1,6                    | 1,7          |
| CHLOR 2,3,4,5 tetrachlorophénol | 2,6                    | 1,9          | 11,2                              | 4,5          | 3,0                    | 3,1          |
| CHLOR 2,3,4,6 tetrachlorophénol | 2,3                    | 1,6          | 7,1                               | 3,5          | 1,9                    | 2,0          |
| CHLOR 3,4,5 trichlorophénol     | <1                     | <1           | <1                                | <1           | <1                     | <1           |
| CHLOR pentachlorophénol         | 3,1                    | 3,8          | 16,6                              | 8,8          | 6,4                    | 5,5          |

### 7.5.6. Pesticides

Sur l'ensemble des pesticides analysés (tab. 18), seuls quelques uns ont été détectés à l'état de traces: l'atrazine déséthyle, l'atrazine, la terbuthylazine, la promethryn, le diméthoate, le chlorsulfuron, le linuron, le diuron, le metoxuron, le DCPMU, chlorotoluron, isoproturon, permethrine, Les niveaux mesurés sont faibles, l'origine des pesticides peut être agricole et/ou domestique diffuse, mais ils peuvent être également issus des stations d'épuration.

Pour les composés extraits par les méthodes classiques et par SBSE (Alachlore et Atrazine, Metolachlore, Metazachlor) les données obtenues sont globalement similaires (tab. 19). Il est à noter que l'extraction par SBSE a été réalisée sur des échantillons collectés directement dans les flacons d'extraction et extraits rapidement dès le retour en métropole. Il est à noter que les mêmes composés n'ont pas pu être analysés par les deux techniques, la SBSE permet d'échantillonner préférentiellement les composés hydrophobes, les techniques "classiques" LLE et SPE ont permis d'extraire les composés plus hydrophiles ainsi que quelques hydrophobes (pyréthrinoides par exemple).

Tableau 18 : Concentration en pesticides (ng/l)

|       |                       | Estuaire de Kourou K15 |      | Balise d'atterrissage Iles Rémire |      | Estuaire du Mahury D15 |      |
|-------|-----------------------|------------------------|------|-----------------------------------|------|------------------------|------|
|       |                       | Filtré                 | Brut | Filtré                            | Brut | Filtré                 | Brut |
|       |                       | ng/l                   | ng/l | ng/l                              | ng/l | ng/l                   | ng/l |
| TRIAZ | atrazine desisopropyl | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| TRIAZ | atrazine déséthyl     | <1                     | <1   | 3,9                               | <1   | 1,4                    | <1   |
| TRIAZ | simazine              | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| TRIAZ | atrazine              | <1                     | <1   | 3,5                               | <1   | <1                     | 7,0  |
| TRIAZ | cyromazine            | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| TRIAZ | propazine             | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| TRIAZ | terbuthylazine        | <1                     | <1   | 0,2                               | <1   | 1,0                    | <1   |
| TRIAZ | promethryn            | 2,3                    | 1,9  | <1                                | 1,1  | 2,7                    | 2,0  |
| TRIAZ | terbuthryn            | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| TRIAZ | cyanazine             | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| TRIAZ | irgarol               | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | 1,3  |
| TRIAZ | pymethroline          | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | dichlorvos            | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | trichlorfon           | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | chlormephos           | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | ethoprophos           | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | diméthoate            | 9,7                    | 13,6 | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | fenitrothion          | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | malathion             | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | diazinon              | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | chlorpirifos méthyl   | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | tolclophos méthyl     | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | chlorpyrifos          | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | chlorfenvinphos       | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | phosmet               | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | phosalone             | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| OPP   | temephos              | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PUR   | nicosulfuron          | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PUR   | 124                   | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PUR   | dichlorodiphénylurée  | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PUR   | DCEPU                 | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PUR   | chlorsulfuron         | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | 2,0  |
| PUR   | linuron               | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | 1,0  |
| PUR   | diuron                | <1                     | <1   | 1,5                               | <1   | 1,5                    | 3,0  |
| PUR   | metoxuron             | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | 1,5  |
| PUR   | DCEPMU                | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | 2,4  |
| PUR   | chlorotoluron         | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | 1,8  |
| PUR   | isoproturon           | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | 2,5  |
| PYR   | bifenthrine           | <1                     | <1   | 1,2                               | <1   | <1                     | <1   |
| PYR   | cyhalothrine          | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PYR   | acrinathrine          | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PYR   | perméthrine           | 1,4                    | 1,6  | 2,0                               | 1,0  | <1                     | 7,4  |
| PYR   | cyfluthrine           | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PYR   | cyperméthrine         | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PYR   | fenvalérate           | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PYR   | esfenvalérate         | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PYR   | tau fluvalinate       | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| PYR   | deltaméthrine         | 7,8                    | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| ACE   | propachlor            | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| ACE   | diméthachlor          | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| ACE   | acetochlor            | <1                     | <1   | 1,7                               | <1   | <1                     | <1   |
| ACE   | alachlore             | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| ACE   | s-metolachlor         | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |
| ACE   | metazachlor           | <1                     | <1   | <1                                | <1   | <1                     | <1   |



Tableau 19 : Comparaison des concentrations obtenues par SBSE et par les méthodes classiques. (ng/l)

|               | Estuaire de Kourou K15 |              |              | Balise d'atterrissage Iles Rémire |              |              | Estuaire du Mahury D15 |              |              |
|---------------|------------------------|--------------|--------------|-----------------------------------|--------------|--------------|------------------------|--------------|--------------|
|               | Filtré<br>ng/l         | Brut<br>ng/l | SBSE<br>ng/l | Filtré<br>Ng/l                    | Brut<br>ng/l | SBSE<br>ng/l | Filtré<br>ng/l         | Brut<br>ng/l | SBSE<br>ng/l |
| atrazine      | <1                     | <1           | 1,5          | 3,5                               | <1           | 1,2          | <1                     | 7,0          | 0,9          |
| alachlore     | <1                     | <1           | nd           | <1                                | <1           | nd           | <1                     | <1           | nd           |
| s-metolachlor | <1                     | <1           | nd           | <1                                | <1           | nd           | <1                     | <1           | nd           |
| metazachlor   | <1                     | <1           | nd           | <1                                | <1           | nd           | <1                     | <1           | nd           |

### 7.5.7. Comparaison des mesures réalisées sur les échantillons d'eau "brute" et filtrée

Ces premiers résultats n'indiquent pas de différence significative entre la fraction filtrée et la fraction "brute", du fait notamment que les concentrations mesurées sont faibles et ce qui permet difficilement de conclure. Seules les concentrations en alkylphénols (tab. 14), et en chlorophénols (tab. 17) montrent des différences significatives (concentrations dépassant quelques ng/l). Les concentrations dans la fraction filtrée sont plus importantes (de quelques ng/l) que celle mesurées dans la fraction "brute". Ceci pourrait s'expliquer par deux hypothèses: soit le fait de filtrer l'échantillon permet, en éliminant la phase particulaire, de diminuer les effets de matrice, ce qui augmente la sensibilité; soit le fait de filtrer entraîne une contamination de l'échantillon concernant ces composés. A l'inverse, les concentrations en caféine (tab. 13) sont plus élevées dans la fraction non filtrée. Dans ce cas, on ne peut exclure une inférence matricielle ou une perte de composé par filtration. Ces hypothèses demandent évidemment à être confirmées sur des eaux plus concentrées en contaminants.

Des différences de concentrations sont également notables sur les phtalates (tab. 16), et plus particulièrement le DEPH, une contamination possible de l'échantillon lors du transport et de la préparation peut en être responsable

Pour la majorité des composés détectés de façon significative, les valeurs mesurées sont faibles, très largement inférieures aux NQE disponibles (tab. 20).

A titre de comparaison, le tableau 21 présente les concentrations minimales et maximales mesurées avec des POCIS dans le cadre d'une étude (Convention IFREMER/AERMC) réalisée le long de la façade méditerranéenne française (résultats en cours de publication). La caféine est présente à des concentrations comparables à celles mesurées en Méditerranée.

Tableau 20 : NQE (Norme de qualité environnemental)

|               |   | NQE (ng/l) |
|---------------|---|------------|
| AKP           | 4-nonylphénol                                 | 300        |
| AKP           | 4-octylphénol                                 | 100        |
| Phénylurée    | diuron  | 200        |
| Phénylurée    | linuron                                       | 1 000      |
| VOC           | 1,1 dichloroethane                            | 92 000     |
| VOC           | 1,1,1 trichloroethane                         | 26 000     |
| VOC           | 1,1,2 trichloethane                           | 300 000    |
| VOC           | 1,2,3trichlorobenzene+ 1,2,4,trichlorobenzene | 400        |
| VOC           | 1,3 dichlorobenzene                           | 10 000     |
| VOC           | 1,2 dichlorobenzene                           | 10 000     |
| VOC           | 1,4 dichlorobenzene                           | 20 000     |
| VOC           | naphtalene                                    | 1200       |
| BTEX          | toluene                                       | 74 000     |
| BTEX          | ethylbenzene                                  | 20 000     |
| Chlorophenols | 2-chlorophenol                                | 6 000      |
| Chlorophenols | 2,4 dichlorophenol                            | 10 000     |
| Chlorophenols | 3+4 chlorophenol                              | 8 000      |
| Chlorophenols | 2,4,6 trichlorophenol                         | 4 100      |
| Chlorophenols | 2,4,5 trichlorophenol                         | 10 000     |
| Chlorophenols | pentachlorophenol                             | 2 000      |

Tableau 2 : Concentrations minimales et maximales mesurées par POCIS en méditerranée le long des cotes françaises (Convention IFREMER/AERMC) le long de la façade méditerranéenne française (résultats en cours de publication).

|              |                           | min<br>ng.L <sup>-1</sup> | max<br>ng.L <sup>-1</sup> |
|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Pesticides   | Atrazine desisopropyl     | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Atrazine désethyl         | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Simazine                  | 0,2                       | 0,8                       |
| Pesticides   | Atrazine                  | 0,2                       | 1,6                       |
| Pesticides   | Cyromazine                | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Propazine                 | 0,1                       | 1,5                       |
| Pesticides   | Terbutylazine             | 0,3                       | 2,1                       |
| Pesticides   | Promethryn                | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Terbuthryn                | 0,4                       | 0,6                       |
| Pesticides   | Cyanazine                 | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Irgarol                   | 0,4                       | 1,7                       |
| Pesticides   | Pymethroline              | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Propachlor                | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Dimethachlor              | 0,5                       | 0,5                       |
| Pesticides   | Acetochlor                | 0,2                       | 0,2                       |
| Pesticides   | Alachlore                 | 0,2                       | 0,7                       |
| Pesticides   | S-Metolachlor             | 0,2                       | 6,9                       |
| Pesticides   | Metazachlor               | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Nicosulfuron              | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | 124 dichlorodiphenylurée  | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | 134 dichlorodiphenylurée  | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Chlorsulfuron             | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Linuron                   | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Diuron                    | nd                        | 6,6                       |
| Pesticides   | Metoxuron                 | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | 1343 dichlorodiphenylurée | nd                        | nd                        |
| Pesticides   | Chlorotoluron             | nd                        | 0,1                       |
| Pesticides   | Isoproturon               | nd                        | 0,8                       |
| Alkylphenols | NP1EO                     | 0,0                       | 40,5                      |
| Alkylphenols | NP2EO                     | 1,3                       | 8,1                       |
| Alkylphenols | NP1EC                     | nd                        | 2,0                       |
| Alkylphenols | BPA                       | nd                        | 12,8                      |
| Alkylphenols | 4-NP                      | 2,3                       | 32,0                      |
| Alkylphenols | 4 -t-OP                   | 1,0                       | 15,8                      |
| Médicament   | Bromazepam                | nd                        | 0,2                       |
| Médicament   | Clenbuterol               | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Nordiazepam               | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Salbutamol                | 0,1                       | 0,1                       |
| Médicament   | Carbamazépine             | nd                        | 12,2                      |
| Médicament   | Terbutaline               | nd                        | 0,3                       |
| Médicament   | Cafeine                   | 7,7                       | 32,6                      |
| Médicament   | Théophylline              | 1,1                       | 4,7                       |
| Médicament   | Fluoxetine                | 0,1                       | 0,1                       |
| Médicament   | Paracetamol               | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Alprazolam                | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Diazepam                  | 0,1                       | 0,3                       |
| Médicament   | Imipramine                | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Doxepine                  | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Amitriptiline             | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Aspirine                  | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Ibuprofene                | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Naproxene                 | nd                        | nd                        |
| Médicament   | Gemfibrozil               | 0,3                       | 5,0                       |
| Médicament   | Ketoprofene               | 0,5                       | 3,5                       |
| Médicament   | Diclofenac                | 0,1                       | 1,2                       |



## 8. Conclusions et perspectives

Cette étude préliminaire est une contribution au choix des méthodes "alternatives" et complémentaires utilisables dans le cadre de l'application de la DCE en Guyane. Elle souligne l'opérationnalité des systèmes d'échantillonnage passif utilisés (DGT, SBSE) en terme de facilité de mise en œuvre et de rapidité d'obtention des résultats. Les 3 stations ont pu être échantillonnées en 3 jours, les premiers résultats (métaux traces) ont été obtenus 3 semaines après la fin de la campagne.

Cette opération a aussi permis une première sensibilisation du personnel local (DDE, CQEL) à l'utilisation de ces outils et de faire le point sur la logistique nécessaire sur place pour pouvoir mettre en œuvre ce type de méthode.

Un bilan pourra être fait au cours de l'année 2009 avec l'ensemble des "acteurs potentiels", ce qui permettrait de discuter des différents points à améliorer dans le cadre d'une éventuelle poursuite. Dans ce sens, une campagne "terrain + formation" sur 4 sites est prévue en 2009 (dans le cadre d'une la convention entre l'IRD et la DIREN). En plus des techniques DGT et SBSE, des échantillonneurs passifs pour les composés hydrophiles (POCIS) devraient aussi être mis en œuvre.

Les résultats obtenus ont permis de faire une évaluation préliminaire de la contamination chimique de trois masses d'eaux guyanaises (2 masses d'eau de transition et 1 masse d'eau côtière) choisies parmi celles qui ont été retenues pour le contrôle de surveillance de la DCE.

La comparaison des  $C_{DGT}$  mesurées à chaque station a mis en évidence que le site de l'estuaire de Kourou se caractérise, pour tous les métaux, par des concentrations plus importantes que celles déterminées dans les deux autres stations. Ce site s'individualise nettement par des  $C_{DGT}$  importantes en Cu, Ni et Pb. S'agissant de mesures ponctuelles, réalisées lors d'une seule campagne, ces tendances restent à confirmer. Les fortes concentrations mesurées peuvent aussi avoir, en dehors d'une contamination avérée et à vérifier du milieu, d'autres origines: contamination des résines (lors de la mise en place ou du traitement), contamination par les matériaux des balises... Dans le cadre d'une autre campagne, ces valeurs pourront être vérifiées et comparées par rapport à d'autres sites non échantillonnés lors de cette première campagne. Cela pourra aussi être l'occasion de fixer des mouillages DGT sur les balises (ce qui est la solution la plus pratique) et de placer des mouillages "à proximité" afin de vérifier une contamination éventuelle des DGT par les matériaux des balises.

Les données acquises par la technique SBSE montrent des teneurs en composés individuels relativement faibles pour l'ensemble des molécules cibles, à l'exception de certains HAP légers, en particulier le naphtalène pour les sites de Kourou et de la bouée d'atterrissage.

Les PCBs sont peu présents, et seul le congénère 52 a été quantifié sur le site de Kourou.

Enfin, peu de pesticides ont été quantifiés (aldrine, dieldrine, endrine). Il est à noter que les teneurs sont relativement proches d'un site à l'autre.

Dans le cadre de cette étude, des mesures de concentrations par SBSE ont été effectuées, pour les mêmes sites de prélèvement, à la fois sur de l'eau "brute" et sur de l'eau filtrée. La comparaison de ces premiers résultats montre que les concentrations des molécules ciblées sont plus élevées dans les échantillons eau "brute" par rapport à l'eau filtrée. Ces écarts peuvent provenir des molécules hydrophobes fixées sur les particules (eau "brute") qui peuvent être partiellement désorbées (de la phase particulaire) lors de l'extraction SBSE. Ce processus pourrait être d'autant plus important que la concentration en particules des eaux est élevée.

La majorité des composés hydrophiles recherchés (les substances pharmaceutiques, les alkyphénols, les pesticides, les phtalates, les chlorophénols et les VOC) sont présents à l'état de traces lorsqu'ils sont détectés. Les zones étudiées semblent peut impactées par ces composés.

Quelques unes des substances (phytosanitaires) susceptibles d'être retrouvées dans les eaux guyanaises (annexe 1) ont été analysées. Pour la majorité, les concentrations retrouvées sont inférieures aux limites de détection. Il n'y a que le diuron que l'on retrouve au niveau du Mahury (quelques ng/l).

Il est possible de rechercher d'autres composés de l'annexe 1, mais cela nécessite une phase de développement analytique car la plupart de ces substances ne sont pas analysés en routine au LPTC. Dans le cadre de cette étude préliminaire, le surcoût du projet aurait été important.

Concernant la mise en place du suivi de la contamination des masses d'eaux, certains problèmes d'ordre logistique doivent être résolus en fonction des choix qui seront faits par la suite, notamment dans le cas des prélèvements ponctuels pour les composés hydrophiles: conditions de conservation et stockage après prélèvement, laboratoire local pouvant assurer les analyses requises ? ou nécessité d'envoyer en métropole (conditions d'expédition à définir).

De plus, en ce qui concerne les analyses à réaliser sur ces échantillons, les masses d'eau littorales guyanaises pouvant être très turbides, il convient de réfléchir sur la représentativité des résultats (aussi bien pour les composés hydrophiles qu'hydrophobes) obtenus sur une eau "brute" très riche en MES. Il est à noter que les problèmes à résoudre (matériel nécessaire, conditions requises, formation du personnel, temps nécessaire...) seront beaucoup plus importants s'il apparaît qu'il est nécessaire de filtrer ce type d'échantillon.

L'analyse des composés hydrophiles sur l'eau "brute" et l'eau filtrée des 3 échantillons montre que dans l'ensemble il n'y a pas de différence significative entre la fraction filtrée et la fraction "brute", du fait notamment que les concentrations mesurées sont faibles et permettent difficilement de conclure. Seules les concentrations de quelques composés présentent des différences notables entre la fraction "brute" et filtrée. Différentes hypothèses pourraient expliquer ces différences, et doivent être vérifiées: effet de matrice; processus de dégradation de la matière organique lors du stockage des échantillons "bruts"; contamination des échantillons lors des opérations, de filtration ou de préparation avant analyse...

Pour limiter une partie de ces problèmes, il est envisageable de prélever et de conditionner directement les échantillons sur le terrain dans des flacons de SPME, afin de prévenir au maximum les problèmes de contamination des échantillons (pour les composés analysables par SPME).

Ces problèmes méthodologiques liés au prélèvement et au traitement des échantillons d'eau, démontrent également l'intérêt de l'échantillonnage passif qui permet de s'affranchir de ces étapes.

En ce qui concerne la filtration des échantillons, cette opération a tout d'abord un intérêt pratique, notamment pour les extractions par SPE, en effet à titre d'exemple pour extraire les pesticides phénylurées de la fraction filtrée de Kourou, une seule cartouche SPE est nécessaire, alors que pour la fraction "brute" 7 cartouches ont été nécessaires. La filtration des échantillons semble également limiter les interférences matricielles surtout dans le cas d'extraction liquide/liquide ou d'extractions par SPE. Ceci semble moins vrai avec des techniques du type SPME. De plus, pour les analyses réalisées par les méthodes "classiques", il faut noter que les échantillons d'eau ont été stockés "non filtrés" pendant un temps relativement important et dans des conditions "non contrôlées" (un bidon a même été "perdu" puis retrouvé avant envoi) avant retour en métropole. Il est très probable que lors de cette phase de stockage et de transport, les échantillons, en particulier les plus turbides, aient subi des modifications de répartition entre la phase dissoute et particulaire, liées notamment à des processus de dégradation bactérienne ou autres.

La comparaison des résultats SBSE obtenus sur les échantillons "prélèvements *in-situ*" (cf 7.3) et sur les échantillons eau "brute" et eau filtrée (cf 7.4) montre des différences significatives dans les valeurs de concentrations pour l'ensemble des familles chimiques de polluants étudiés. Les teneurs étant systématiquement plus élevées pour la seconde série de prélèvements, une contamination des échantillons eau "brute" / eau filtrée peut être suspectée. Mais il est aussi à noter (fig. 8), que le "vécu" des échantillons ayant servi aux mesures SBSE est très différent, ce

qui laisse supposer des biais (conservation différentes, dégradation de certains composés, contamination...) rendant les comparaisons difficiles.

En résumé, concernant la pertinence de faire les analyses sur les eaux "brutes" ou filtrées, les analyses sur les eaux "brutes" n'étant réalisées qu'après retour en métropole, ce qui implique un certain temps de stockage et de transport dans des conditions non adaptées, différents artefacts peuvent apparaître (notamment pour des eaux très chargées en particules): désorption de certains composés, dégradation bactérienne de la matière organique...

L'analyse sur une fraction filtrée, s'il s'agit de la fraction "brute" filtrée après retour en métropole, ne résout pas les problèmes et peut aussi être source d'autres inconvénients (contamination possible lors des opérations de filtration, filtration de grands volumes d'eau turbide...). La filtration des échantillons sur place (avant envoi en métropole pour analyse) nécessite impérativement une logistique et des conditions ad hoc.

Suite au retour d'expérience sur 2 projets actuellement en cours de finalisation, et qui portent sur l'utilisation potentielle des échantillonneurs passifs dans le cadre de la mise en place de la DCE: utilisation de DGT et POCIS sur les 20 masses d'eau de la façade méditerranéenne (convention IFREMER/ AERMC); utilisation de DGT, POCIS et SBSE dans les masses d'eau réunionnaises (convention IFREMER/DIREN La Réunion), une démarche similaire pourrait être envisagée dans le contexte guyanais. Cette démarche pourrait être initiée à travers une campagne (éventuellement lors de la campagne "terrain + formation" prévue en 2009) de mise en place des techniques d'échantillonnage passif sur l'ensemble des masses d'eau littorales guyanaises, ce qui permettrait une première "image" des niveaux de contamination des eaux. La mise en place de cette action doit obligatoirement reposer sur une organisation de la logistique (moyens nautiques, organisation de la campagne, stockage et conditionnement d'une partie du matériel nécessaire...) au niveau local et une formation du personnel sur place, ce qui permettrait de pérenniser ce type d'approche à moyen terme.





## 9. Références

Davison W. and Zhang H. (1994) In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-548.

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. (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 J.L. (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.

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.

Roy G., Vuillemin R. and Guyomarch J. (2005) On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by Stir Bar Sorptive Extraction and Thermal Desorption GC-MS, *Talanta*, 66, 540-546.

Sherwood J.E., Barnett D., Barnett N.W., Dover K., Howitt J., Kew P. and Mondon J. (in press) Deployment of DGT units in marine waters to assess the environmental risk from a deep sea tailings outfall. *Analytica Chimica Acta*.

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.

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.



**Annexe : Inventaire des produits phytosanitaires susceptibles d'être retrouvés dans les eaux guyanaises.** Cette liste a été fournie par le Service de la Protection des Végétaux (DAF Guyane). Elle a été établie par recoupement des études des pratiques agricoles menées en 2000 et 2006, d'enquêtes auprès des revendeurs et de résultats d'analyses effectuées issues du réseau de suivi AEP de la DASS. Cette liste prend en compte la rémanence des molécules utilisées par le passé.

| FONGICIDES + autres  | INSECTICIDES         | HERBICIDES               |
|----------------------|----------------------|--------------------------|
|                      | Abamectin            | 2,4 D                    |
|                      | Alphaméthrine        | 2,4 MCPA                 |
| <b>Azoxystrobine</b> |                      | Butraline                |
| <b>Bifenthrine</b>   |                      | Carbetamide              |
| Bromuconazol         | Buprofézine          | Chlorprophame            |
| Bupirimate           | Carbofuran           | Chlortal                 |
| Chlorothalonil       | Chlorpyrifos ethyl   | Dicamba (sels de sodium) |
| Hexaconazol          | <b>Cyperméthrine</b> | Diquat                   |
| Hydroxyde de cuivre  | <b>Cyromazine</b>    | Diuron                   |
| Iprodione            | Deltamethrine        | Ethofumesate             |
| Mancozebe            | Dianazon             | Fluazifop p,butyl        |
| Manebe               | Dichlorvos           | <b>Flurtamone</b>        |
|                      | Dicofol              | Glufosinate ammonium     |
|                      | Endosulfan           | Glyphosate (AMPA)        |
|                      | Ethoprophos          | Metamitron               |
|                      | Fenbutatin oxyde     | N-Phosphonométhylglycine |
|                      | Fipronil             | Oryzalin                 |
|                      | Hexythiazox          | Paraquat                 |
|                      | Huiles de pétrole    |                          |
|                      | Imidachlopride       |                          |
|                      | Lambda cyhalothrine  |                          |
|                      | Métaldéhyde          |                          |
| <b>Métam sodium</b>  |                      |                          |
| Myclobutanil         | Methidathion         |                          |
| Phosethyl aluminium  | Methomyl             |                          |
| Propamocarbe HCL     | Myclobutanil         |                          |
| Thiophanate methyl   | Parathion ethyl      |                          |
| Thirame              | Phosetyl aluminium   |                          |
|                      | Pymetrozine          |                          |
|                      | Rotenone             |                          |

En grisé, les substances de la liste nationale des substances prises en compte par la DCE (substances prioritaires + directive 76/464 + pesticides) à rechercher dans l'eau uniquement