

**J.-L. Gonzalez¹, N. Tapie², J. Guyomarch³, H. Budzinski²,
S. Van Ganse³ et M. Luglia⁴**

¹IFREMER Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Centre de Méditerranée,
Zone Portuaire de Brégaillon, BP 330, 83507 La Seyne/mer cedex

²LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxico-Chimie de l'Environnement", Université Bordeaux 1,
351 cours de la Libération, 33405 Talence.

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

⁴IMEP UMR CNRS 6116 & IRD 193, Université Paul Cézanne, Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme,
Laboratoire d'Ecologie Microbienne et de Biotechnologies, Service 452, Avenue Escadrille Normandie-Niémen,
13397 Marseille Cedex 20

Mars 2012 – RST.RBE/BE/CM/2012-01/TOULON

PROJET PEPS Guyane

**Evaluation de la contamination chimique des eaux
guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif.
Application et soutien à la mise en place de la DCE**

Campagne octobre 2009



Rapport final décembre 2010
Convention IRD / IFREMER N° réf 10/1218624/F

COORDINATION : IFREMER La Seyne/mer cedex.
J.L. Gonzalez - Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie"

Numéro d'identification du rapport : RST.RBE/BE/CM/2012-01/TOULON		date de publication : mars 2012 nombre de pages : 70	
Diffusion : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/>		bibliographie : Oui illustration(s) : Oui langue du rapport : FR	
Validé par : D. Guiral (IRD)			
Titre du Rapport : PROJET PEPS <i>Guyane</i> Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif. Application et soutien à la mise en place de la DCE			
Convention IRD/IFREMER N° réf 10/1218624/F Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>			
Auteurs principaux : J-L Gonzalez H. Budzinski, N. Tapie J. Guyomarch, S. Van Ganse M. Luglia		Organisme / Direction / Service, laboratoire Ifremer Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie", B.P.330 Z.P. de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer cedex LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxic-Chimie de l'Environnement", Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDRE 715 rue Alain Colas / CS 41836, 29218 BREST Cedex 2 IMEP Faculté des Sciences et Techniques de St-Jérôme, Laboratoire d'Ecologie Microbienne et de Biotechnologies, 452, Av Escadrille Normandie-Niemen, 13397 Marseille Cedex 20	
Cadre de la recherche : Convention IRD/IFREMER N° réf 10/1218624/F			
Objet de la convention : Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif			
Destinataires : IRD, DIREN Guyane, IFREMER			
Résumé : L'objectif principal était d'établir un bilan des améliorations et de la logistique nécessaire dans l'éventualité d'un recours à des échantillonneurs passifs pour l'évaluation des niveaux de contamination chimique des eaux dans le contexte hydrodynamique et biogéochimique de la Guyane. Dans ce sens, une action de formation à la mise en place des techniques d'échantillonnage passif et une campagne "terrain" (sur 10 sites) a été réalisée. Cette campagne a permis de fournir les premières mesures de concentrations de nombreux contaminants chimiques (métaux, composés organiques dans les eaux littorales guyanaises. En plus des techniques DGT et SBSE (déjà mises en œuvre en 2008), des échantillonneurs passifs pour les composés hydrophiles (POCIS) ont aussi été utilisés. Cette étude montre l'opérationnalité de ces systèmes qui permettent d'atteindre les limites de détection requises par la DCE et de mesurer des contaminants présents à l'état de trace et qui n'auraient pas pu être détectés par les méthodes classiques (notamment pour les composés organiques). Ces techniques "tout terrain" permettent aussi de réduire les coûts et d'améliorer la rapidité d'obtention des résultats, de faciliter la mise en œuvre. Ces techniques ont pu être transférées aux acteurs (préalablement formés) en charge de la surveillance de l'état de la contamination chimique des eaux. Les résultats ont contribué à la caractérisation des masses d'eau guyanaises par rapport à certains contaminants chimiques (métaux, composés organiques hydrophiles et hydrophobes) et mis en évidence de la présence, ou l'absence, de certains composés émergents sur lesquels il n'y avait encore aucune donnée. Les concentrations en métaux (DGT) des différentes masses d'eau indiquent que dans l'ensemble il n'y a pas d'anomalies particulières par rapport à des environnements où la contamination est avérée. Les résultats obtenus par la technique POCIS sont parmi les premiers disponibles en milieu marin côtier. Ils indiquent la présence à de faibles niveaux de concentrations, de substances comme les pesticides (diuron et terbuthylazine), de substances pharmaceutiques (caféine, théophylline, carbamazépine, terbutaline) et d'alkylphénols. La technique SBSE a permis de mettre en évidence la présence de certains composés à des concentrations très faibles. Des concentrations notables en endosulfan ont été mesurées à la station de Montsinéry grâce à cette technique.			
Mots-clés Guyane, DCE, Contaminants chimiques (métaux et organiques), échantillonneurs passifs, DGT, POCIS, SBSE			

1. Contexte.....	5
2. Objectifs de l'étude	6
3. Résultats attendus	7
4. Equipes intervenant dans le projet	8
5. Déroulement du projet.....	9
6. Les techniques d'échantillonnage passif	10
6.1. Intérêt.....	10
6.2. Techniques utilisées et contaminants chimiques mesurés	11
6.2.1. Les métaux – DGT (Diffusive Gradient in Thin film).....	11
6.2.2. Les contaminants hydrophiles – POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)	13
6.2.3. Les contaminants hydrophobes – SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)	15
7. Matériel et méthodes	16
7.1. Sites d'étude	16
7.2. Mise en place des DGT et des POCIS, récupération et conditionnement.....	20
7.3. Traitement et analyse des DGT et des POCIS.....	21
7.3.1. DGT	21
7.3.2. POCIS	22
7.4. Prélèvements SBSE, conditionnement et analyse	25
8. Résultats et discussion	26
8.1. Bilan des opérations de mise en place et récupération des échantillonneurs ...	26
8.2. Biosaisure des échantillonneurs	29
8.3. Taux de récupération des échantillonneurs.....	30
8.4. Résultats DGT	30
8.4.1. Validation des mesures	30
8.4.2. Concentrations DGT	31
8.5. Discussion des résultats DGT	31
8.6. Résultats POCIS.....	39
8.6.1. Pesticides	39
8.6.2. Alkylphénols	42
8.6.3. Substances pharmaceutiques	43
8.7. Discussion des résultats POCIS.....	45
8.8. Résultats SBSE	46
8.8.1. Teneurs en HAP	46



sommaire

8.8.2. Teneurs en PCB	48
8.8.3. Teneurs en pesticides	49
8.9. Discussion des résultats SBSE	51
8.10. Comparabilité des concentrations "Echantillonneurs passifs" par rapport aux concentrations "Techniques Classiques"	55
8.11. Comparaison des concentrations mesurées par rapport aux Normes de Qualité Environnementales (NQE).....	57
9. Conclusions	59
10. Recommandations.....	60
Références.....	65
ANNEXES : Journée de formation "Utilisation pratique des techniques d'échantillonnage passif "	70

1. CONTEXTE

La mise en place de la DCE en Guyane implique dans un premier temps de hiérarchiser l'impact des différentes pressions pouvant être responsables de la contamination chimique des eaux littorales. Cette évaluation préliminaire est nécessaire pour mettre en place les actions adéquates pour assurer, conformément aux exigences de la DCE, le bon état des masses d'eau à l'horizon 2015.

L'un des problèmes majeurs est lié aux difficultés techniques et logistiques inhérentes au contexte local pour la réalisation des échantillonnages, le traitement des échantillons et des analyses nécessaires pour la mesure des différents composés chimiques, souvent à l'état de traces dans une matrice complexe et ce notamment dans le cas de l'eau des côtes guyanaises caractérisée de plus par de très importantes charges particulaires.

Dans un tel contexte le recours aux techniques d'échantillonnage passif semble tout à fait pertinent car cette stratégie permet, pour certains composés, de les extraire et de les concentrer *in situ* réduisant ainsi une partie des difficultés, et du coût, liées aux opérations de prélèvement et d'analyse des contaminants à l'état de traces.

Cette proposition fait suite à la convention IFREMER / DIREN Guyane traitant d'une étude pilote sur la mise en œuvre de la DCE en Guyane (contrat n°07/5 210 962/F, novembre 2007). Cette première étude (c.f. Rapport final Gonzalez et al, 2009) avait pour objectif de faire une première évaluation, dans le contexte guyanais, de l'opérationnalité des techniques d'échantillonnage passif (en terme de réduction des coûts et rapidité d'obtention des résultats) ainsi que de réaliser les premières mesures de la contamination chimique de 3 masses d'eaux littorales. Les contaminants recherchés dans cette première étude font partie des substances pertinentes de la Directive et quelques unes des molécules d'intérêt local. Dans le cadre de cette première convention, 2 types de techniques d'échantillonnage passif avaient été mises en œuvre: DGT (pour les métaux traces) et SBSE (pour les composés organiques hydrophobes). Cette opération préliminaire avait 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 pour mettre en œuvre ce type de stratégie.

Dans le cadre de cette nouvelle convention, et avec l'ensemble des "acteurs de terrain potentiels", l'objectif principal sera d'établir un bilan des différents points à améliorer et de la logistique nécessaire dans l'éventualité d'un recours systématique à des échantillonneurs passifs pour l'évaluation des niveaux de contamination des eaux dans le contexte hydrodynamique et biogéochimique de la Guyane. Dans ce sens, une action de formation à la mise en place des techniques d'échantillonnage passif (c.f. Annexes) associée

à une campagne "terrain" (sur 10 sites) a été proposée (fig. 1). En plus des techniques DGT et SBSE, déjà mises en œuvre en 2009 des échantillonneurs passifs pour les composés hydrophiles (POCIS) seront aussi utilisés.

2. OBJECTIFS DE L'ETUDE

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 seront :

- de former les "acteurs terrain" à la l'utilisation pratique de certains échantillonneurs passifs (DGT, SBSE, DGT) c.f. Annexes ;
- 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 préalablement formé.

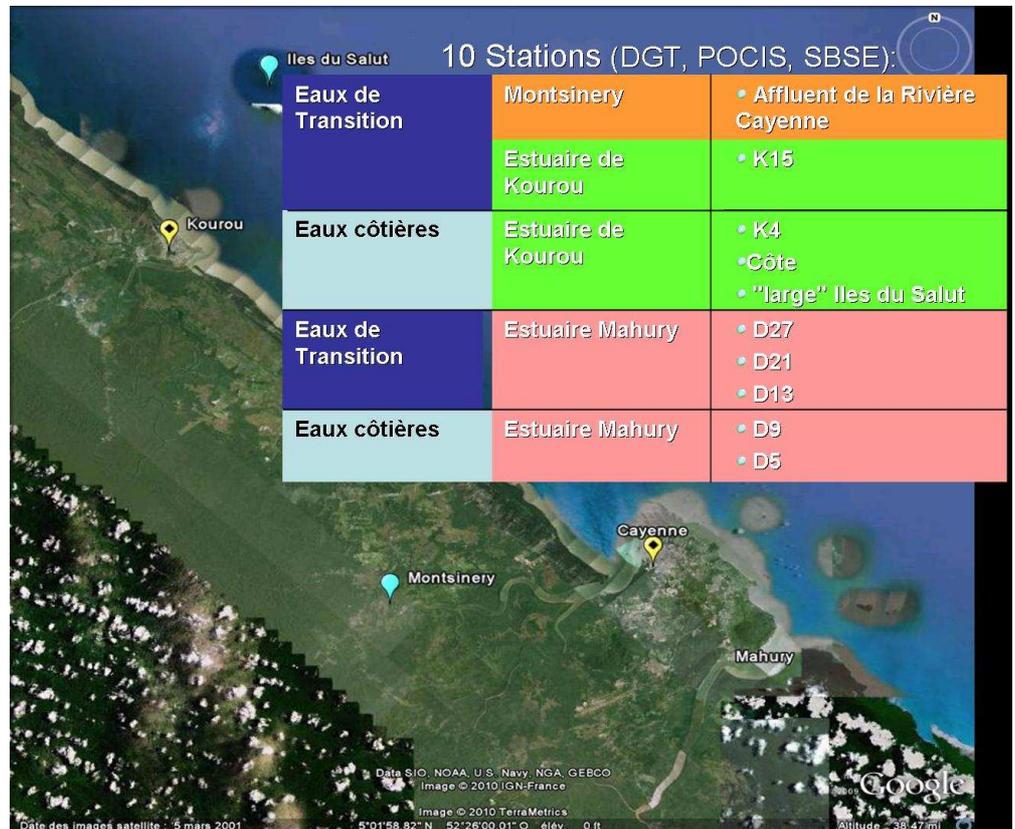


Figure 1 : Situation des stations (leur localisation est présentée dans la figure 6).

3. RESULTATS ATTENDUS

- formation des "acteurs terrain" à l'utilisation pratique de certains échantillonneurs passifs (DGT, SBSE et POCIS) c.f. Annexes,
- première évaluation sur 10 sites des niveaux de concentration des contaminants chimiques pour les masses d'eau de transition et côtières,
- mise en évidence de la présence ou de l'absence de certains composés chimiques (substances émergentes),
- recommandations concernant la logistique à mettre en place et les points à améliorer pour la mise en œuvre en routine de ces techniques.

4. Equipes intervenant dans le projet

Coordination, logistique, conditionnement DGT, analyses

IFREMER, B.P.330 Zone Portuaire de Brégaillon,
83507 La Seyne/mer Cedex
J.L. GONZALEZ – Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie"
Tél : 04.94.30.48.56 Fax : 04.94.30.44.17 (email : gonzalez@ifremer.fr)

Logistique, conditionnement échantillonneurs, analyses

SBSE :
CEDRE Service Recherche & Développement, 715 rue Alain Colas / CS 41836
29218 BREST Cedex 2
J. GUYOMARCH (email: Julien.Guyomarch@cedre.fr)
S. VAN GANSE

POCIS:
LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxicochimie de l'Environnement",
Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence
H. BUDZINSKI email: h.budzinski@ism.u-bordeaux1.fr
N. TAPIE email: n.tapie@ism.u-bordeaux1.fr

Logistique, campagnes terrain

IRD
Route de Montabo -BP 16597323 CAYENNE Cedex
M. LUGLIA, M. SARAZIN

DDE CQEL
Port du Dégrad des Cannes
97354 REMIRE MONTJOLY
S. ROUL, C. CARISTAN, A. SADIKALAY

IFREMER
Route de SUZINI BP 477
97300 CAYENNE
L. LAMPERT

DIREN Guyane
33 rue Félix Eboué - BP 380
97328 CAYENNE
L. RIERA



5. DEROULEMENT DU PROJET

Toutes les opérations ayant nécessité des moyens nautiques ont été réalisées grâce au personnel et aux moyens de la CQEL. Les opérations de laboratoire ont été réalisées dans les locaux de l'IRD (Laboratoire des Moyens Analytiques, LAMA).

		Bilan
Octobre 2009		
19	Journée formation: "théorie" + pratique labo + participation terrain (poses et récupérations) lors des jours suivants Voir Annexes	Organismes impliqués: CQEL-DDE IRD DIREN IFREMER Guyane SMPE PAG H2e
20	Pose DGT, POCIS, prélèvements SBSE	5 stations estuaire Mahury
21	Pose DGT, POCIS, prélèvements SBSE	4 stations estuaire de Kourou
22	Récupération DGTs Mahury	
23	Récupération DGTs Kourou	
25	Pose DGT, POCIS prélèvements SBSE	1 station Montsinéry (affluent de la rivière Cayenne)
27	Récupération DGT Montsinéry	
Novembre 2009		
10	Récupération POCIS Kourou, Mahury	1 seul POCIS (Iles du Salut) / 4 est récupéré pour Kourou Aucun POCIS récupéré sur l'estuaire du Mahury
16	Récupération POCIS Montsinéry	
Fin des opérations terrain		
Novembre-Avril 2010		Analyses
Avril-Juillet 2010		Synthèse des données, réunion de restitution (15 juillet)

6. LES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF

6.1. Intérêt

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

L'analyse par les techniques "classiques" repose sur l'utilisation de techniques d'échantillonnage "ultra-propres" et la mise en oeuvre de méthodes d'extraction/concentration et d'analyses complexes (fig. 2). La plupart des approches classiques mesurent ponctuellement la concentration "totale" du contaminant (sous forme dissoute ou particulaire) et donnent assez peu d'indications sur sa spéciation, responsable de son devenir, sa biodisponibilité et sa toxicité.

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

Par rapport aux techniques "classiques" (fig. 2), l'échantillonnage passif permet aussi de perturber au minimum la spéciation des contaminants échantillonnés (pas d'opérations de prélèvement d'eau, stockage, filtration) et présente l'avantage de pouvoir être mis en oeuvre rapidement par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé pour une utilisation correcte. Les opérations de mise en place et de récupération de ces systèmes nécessitent une intervention physique limitée, possible par du personnel formé pour ces opérations, et la suppression des besoins en sources d'énergie extérieure (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration...), en font des techniques d'échantillonnage "tout terrain". Il faut aussi noter l'intérêt environnemental de ces techniques qui permettent de réduire de façon importante (voire d'éliminer) les volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes classiques.

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

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

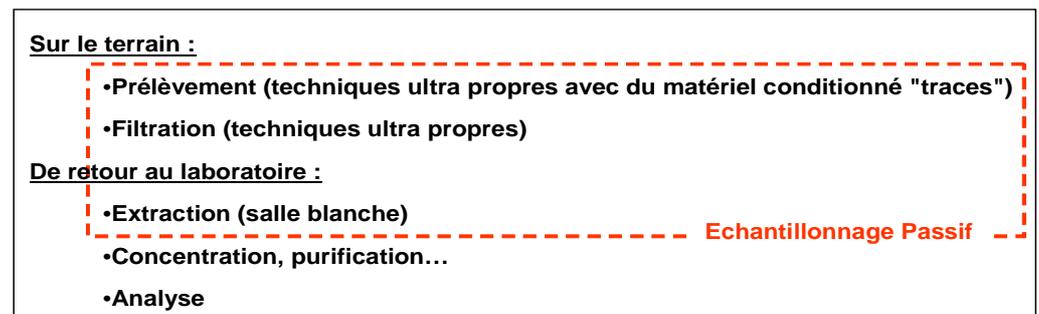


Figure 2 : Etapes nécessaires pour réaliser l'analyse les contaminants métalliques et organiques sous forme "dissoute" dans la masse d'eau : comparaison des techniques classiques" et de l'échantillonnage passif (ces étapes sont réalisées *in situ*).

6.2. Techniques utilisées et contaminants chimiques mesurés

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

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

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

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

Les DGT sont des dispositifs simples à mettre en œuvre. Ils accumulent (sur une résine Chelex100) les **cations métalliques dissous les plus "labiles"** (ions hydratés, complexes minéraux, « petits » complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion. Leur utilisation a montré que cette approche est applicable pour de nombreux éléments métalliques (Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

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

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

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. 3). Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, la température et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine.

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

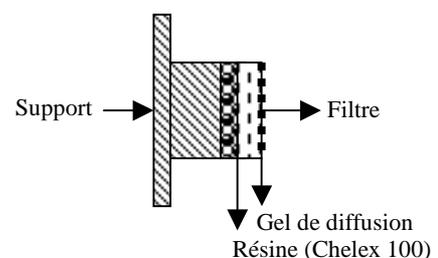


Figure 3 : DGT et vue en coupe d'un dispositif DGT (les proportions ne sont pas respectées).

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

Les molécules hydrophiles ($\text{Log}K_{ow} < 3$) ciblées dans cette étude (herbicides, pharmaceutiques, alkylphénols) ont été échantillonnées in situ grâce à des échantillonneurs de type POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler). Les POCIS font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance d'autres pays: E.U. (notamment par différentes agences fédérales: USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service) pour la surveillance de **contaminants organiques hydrophiles**; Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides).

Ils ont été conçus pour l'échantillonnage intégratif des composés organiques hydrophiles. Ils permettent de détecter leur présence (analyse qualitative) et permettent, après "calibration" en laboratoire, et quand les quantités détectées le permettent, d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition de 3 à 5 semaines (analyse quantitative).

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

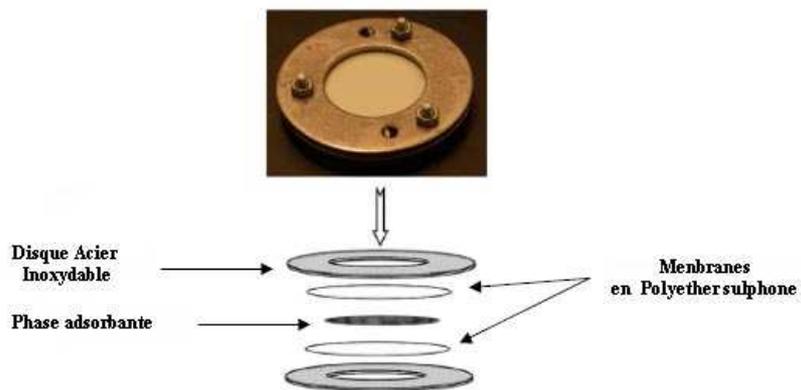


Figure 4 : Vue éclatée d'un POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler).

S'ils peuvent être utilisés tels quels en analyse qualitative (présence/absence), le taux d'échantillonnage de ces dispositifs (R_s) est l'un des paramètres requis pour passer à l'analyse quantitative et évaluer la concentration "moyenne" dans l'eau au cours de la période d'exposition. Ce paramètre est contrôlé par les conditions hydrodynamiques, biologiques (par

ex : fouling) et physico-chimiques lors de l'exposition (température et salinité), ainsi que les propriétés intrinsèques des composés dont on veut connaître la concentration. L'évaluation de ce paramètre est nécessaire pour pouvoir évaluer la concentration moyenne d'un composé donné sous forme dissoute. Ces systèmes nécessitent donc d'être "calibrés" expérimentalement en conditions de laboratoire "contrôlées".

Au cours de l'immersion, la température et la salinité de l'eau doivent être connus car ces paramètres peuvent influencer le Rs de certaines molécules.

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

Pour chaque station, 3 POCIS ont été utilisés (les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE sont indiqués en gras) :

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

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

- 1 POCIS pour l'analyse des substances pharmaceutiques (antalgiques, anti-épileptiques, anti-dépresseurs...) :

Pharmaceutiques : alprazolam (alp), amitriptiline (ami), aspirine (asp), bromazepam (bro), caféine (caf), carbamazépine (car), clenbuterol (cle), diazepam (dzp), diclofenac (dic), doxépine (dox), fluoxétine (flu), gemfibrozil (gem), ibuprofène (ibu), imipramine (imi), ketoprofène (ket),

naproxene (nap), nordiazepam (ndz), paracetamol (par), salbutamol (sal), terbutaline (ter), théophylline (the).

- 1 POCIS pour l'analyse des alkylphénols (détergents et produits d'entretien) :

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

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

La technique **SBSE** permet d'extraire et concentrer des **composés organiques hydrophobes**. Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur 0,5 à 1 mm (en fonction des applications) recouvre un barreau d'agitation aimanté ("twister") de 20 mm de long plongé dans l'échantillon d'eau à analyser (fig. 5). Après la phase d'extraction (en batch) qui dure quelques heures dans un volume d'échantillon de l'ordre de 100 ml, l'analyse des composés est faite "en direct" à partir du barreau, par thermo-désorption et analyse par GC-MS.

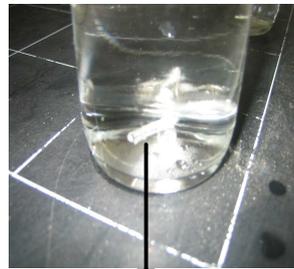
La SBSE, utilisée de façon "conventionnelle", permet d'extraire des composés de polarité moyenne ($\log K_{ow} > 3$) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection inférieures au ng/l. Les composés ciblés sont les polluants organiques persistants (HAP, substances prioritaires de la DCE ainsi que les PCB) et les dix pesticides de l'Annexe X de la DCE. En ce qui concerne son application pour les eaux marines, cette approche a déjà été validée et publiée par l'Ifremer et le CEDRE (Roy *et al*, 2005).

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

Les principaux composés qui seront dosés par cette technique sont :

- les HAP dont ceux des listes de la DCE :
 - substances prioritaires: anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(k)fluoranthène, fluoranthène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, naphthalène ;
 - substances pertinentes de la directive 76/464: benzo(a)anthracène, chrysène, dibenzo(a,h)anthracène, fluorène, phénanthrène, pyrène.

- Les PCB : congénères 7, 28, 52, 35, 101, 105, 118, 135, 138, 153, 156, 169, 180.
- Les pesticides organo-chlorés dont l'endosulfan, les isomères de l'hexachlorocyclohexane, le para-para-DDT, l'aldrine, la dieldrine, l'endrine et l'isodrine qui font partie des substances préoccupantes pour la DCE.



Barreau SBSE

Figure 5 : Barreau SBSE dans un échantillon d'eau.

7. MATERIEL ET METHODES

7.1. Sites d'étude

Les sites de mesure qui ont été choisis font partie des stations faisant l'objet d'analyses dans le cadre du programme de l'IRD pour la caractérisation physico-chimique et biologique des masses d'eaux côtières et de transition :

- pour la masse d'eau côtière :
 - Les 4 stations du programme IRD (Iles du Salut et Ilet le Père).
 - Les 4 bouées du chenal du Mahury faisant l'objet d'une étude des potentialités d'une espèce autochtone *Crassostrea rhizophorae* en tant qu'espèce bio-accumulatrice.
- pour les eaux de transition :
 - La répétition de la station de l'estuaire du Kourou déjà instrumentée par l'Ifremer en 2008 (balise K15).
 - Le site d'implantation naturelle de la population de *C. rhizophorae* sur l'un des affluents de la Rivière de Cayenne à proximité de la ville de Montsinery.

Au total 10 stations ont fait l'objet de la mise en place d'échantillonneurs passifs (DGT, POCIS) et de prélèvements d'eau pour la réalisation d'échantillonnage/extraction par la technique SBSE.

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

Les stations ont été réalisées grâce aux bateaux de la DDE Phares et Balises: "Parassi" et "Palô fini".

La localisation des différentes stations est présentée sur le tableau 1 et la figure 6. Les caractéristiques ainsi que les opérations réalisées sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 1 : Caractéristiques des stations réalisées au cours de la campagne 2009.

	Stations		Localisation	
			Ouest	Nord
Eaux côtières	îles du Salut (Kourou)	Large	52° 35' 54"	5° 17' 00"
		Côte	52° 36' 6.6"	5° 13' 34.2"
	Kourou "côte"	K4	52° 37' 7.1"	5° 10' 27.7"
	Mahury "large"	D 5	52° 11' 46.7"	04° 54' 48.6"
	Mahury "côte"	D 9	52° 12' 47.9"	04°53' 34.9"
Eaux de Transition	Estuaire de Kourou	K15 (station 2008)	52° 37' 28.35"	05°09' 27.74"
	Estuaire du Mahury	D13	52° 13' 40.7"	04°52' 31.1"
	Estuaire du Mahury	D21	52° 14' 55.5"	04°51' 10.6"
	Estuaire du Mahury	D27	52° 16' 06.7"	04°51' 02.6"
	Montsinéry (affluent de la rivière de Cayenne)	Référence	52°29' 24.29"	4°53'37.83"



Figure 6 : Localisation des stations réalisées au cours de la campagne 2009 (les stations réalisées en 2008 sont aussi indiquées, en bleu celles effectuées en 2008 uniquement).

Tableau 2 : Opérations réalisées sur chacune des stations (P: profondeur lors de l'immersion, entre parenthèses: profondeur d'immersion des échantillonneurs par rapport au fond; Tps I DGT, Tps I POCIS, T-S DGT, T-S POCIS, T-S SBSE: respectivement temps d'immersion, température et salinité lors de la mise en place et récupération DGT, POCIS et température et salinité lors du prélèvement SBSE).

Station	Code	P (fond)	Mise en place et récupération DGT	Tps I DGT (j)	T-S DGT	Mise en place et récupération POCIS	Tps I POCIS (j)	T-S POCIS	Prélèvement SBSE	T-S SBSE
<i>Kourou Large</i>	K Large	9 (3)	21/10/09		27.9°C 34.2	21/10/09		27.9° C 34.2	21/10/09	27.9° C 34.2
			23/10/09	2	27.5°C 35.4	10/11/09	20	28°C 35		
<i>Kourou Côte</i>	K Cote	10 (3)	21/10/09		28.5°C 33.8	21/10/09		28.5° C 33.8	21/10/09	28.5° C 33.8
			23/10/09	2	28.5°C 34.6	PERDU				
<i>Mahury Large</i>	D 5	6 (3)	20/10/09		28.2°C 33	20/10/09		28.2° C 33	20/10/09	28.2° C 33
			22/10/09	2	27.9°C 33.3	PERDU				
<i>Kourou Côte</i>	K 4	4 (3)	21/10/09		29.2°C 33.7	21/10/09		29.2° C 33.7	21/10/09	29.2° C 33.7
			23/10/09	2	29.7°C 33.9	PERDU				
	K 15	7 (3)	21/10/09		29.1°C 33	21/10/09		29.1° C 33	21/10/09	29.1° C 33
			23/10/09	2	29.3°C 32.1	PERDU				
<i>Mahury Côte</i>	D 9	4 (3)	20/10/09		28.9°C 33.3	20/10/09		28.9° C 33.3	20/10/09	28.9° C 33.3
			22/10/09	2	28.3°C 32.4	PERDU				
<i>Estuaire du Mahury</i>	D 13	3 (2)	20/10/09		28.7°C 33.4	20/10/09		28.7° C 33.4	20/10/09	28.7° C 33.4
			22/10/09	2	29.8°C 31	PERDU				
	D 21	5 (3)	20/10/09		29.4°C 32.2	20/10/09		29.4° C 32.2	20/10/09	29.4° C 32.2
			22/10/09	2	29°C 31.4	PERDU				
D27	7 (3)	20/10/09		29.7°C 30.8	20/10/09		29.7° C 30.8	20/10/09	29.7° C 30.8	
		22/10/09	2	29.8°C 31.6	PERDU					
<i>Montsinéry</i>	Mont	1 (0.5)	25/10/09		29.5°C 33	25/10/09		29.5° C 33	25/10/09	29.5° C 33
			27/10/09	2	29°C	16/11/09	22	31°C 37		

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

A chaque station, un triplicat DGT et un triplicat POCIS ont été immergés. Deux lignes de mouillage différentes ont été prévues pour ces deux types d'échantillonneurs passifs (fig. 7). Ces lignes sont constituées d'un lest non métallique (corps mort en béton-ciment), d'un bout et d'une bouée de surface.

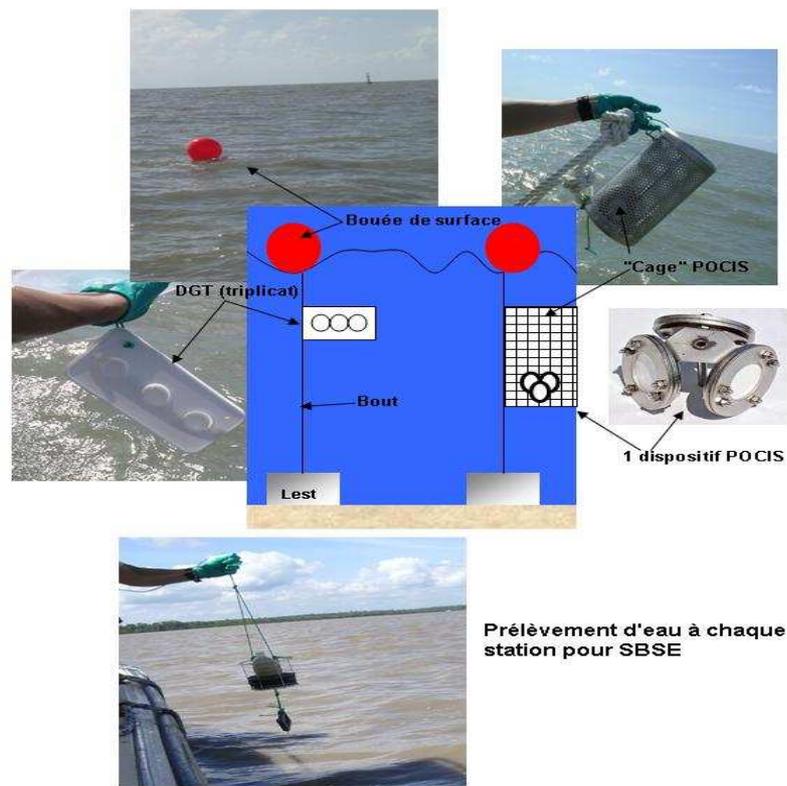


Figure 7 : Mise en place des échantillonneurs passifs (DGT et POCIS). Prélèvements d'eau pour la technique SBSE.

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

Les DGT ont été récupérés environ 2 jours après leur immersion (Tab. 2). Lors de la récupération, les DGT ont été rincés immédiatement à l'eau "ultra pure", replacés dans les boîtes de stockage propres puis conservés dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire (fig. 8).



Figure 8 : Récupération des DGT: rinçage et conditionnement avant retour au laboratoire.

Les POCIS, qui n'ont pas été perdus (vandalisés pour la plupart), ont été récupérés entre 20 et 22 jours après leur immersion (Tab. 2).

Après récupération, le triplicat POCIS a été retiré de la cage, rincé avec de l'eau ultra-pure et enveloppé dans du papier aluminium pyrolysé. L'ensemble a été placé dans des sacs en plastique et stocké dans une glacière en attendant le retour au laboratoire. Les POCIS ont ensuite été placés dès que possible au congélateur en attendant leur expédition vers la métropole.

7.3. Traitement et analyse des DGT et des POCIS

7.3.1. DGT

De retour au laboratoire (IRD), les DGT ont été traités, sur place, dans les conditions requises pour l'analyse d'éléments traces. L'ouverture des DGT, la récupération des résines a été réalisée à l'abri d'éventuelles contaminations. La résine de chaque DGT a été retirée, placée dans un tube en polyéthylène "propre" et éluée (pendant au moins 24h avant analyse) avec 1.8 ml d'acide nitrique suprapur 1M. Tout le matériel utilisé avait été préalablement

conditionné, qualité "éléments traces". De retour en métropole, l'éluat a été analysé par ICP-MS pour déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques accumulés dans la résine.

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

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

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

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

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

7.3.2. POCIS

Sur les trois POCIS placés à chaque station (fig. 7) : un POCIS est dédié à l'analyse des pesticides, un autre à l'analyse des substances pharmaceutiques et le dernier à celle des alkyphénols. Après exposition dans le milieu, les échantillonneurs ont été réceptionnés, congelés au laboratoire et stockés à -20°C dans l'attente des analyses.

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

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

La quantification des composés d'intérêt est réalisée par étalonnage interne. Les étalons internes (diuron d6, alachlore d13, atrazine d5, terbuthylazine d5, simazine d10, ibuprofen d3, naproxen d3, gemfibrozil d6, ketoprofene d3, diclofenac d4, hexazinone d6) sont introduits par gravimétrie dans les flacons d'élution. Les composés d'intérêt sont élués de la phase successivement par 10 ml de méthanol, puis 10 ml d'un mélange méthanol / dichlorométhane (v/v : 50/50), puis 10 ml de DCM. Les extraits sont récupérés dans les flacons d'élution contenant les étalons internes.

- Analyse des pesticides :

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

L'extrait obtenu après élution du POCIS est séparé en trois aliquotes :

- une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C).
- une aliquote pour l'analyse des phénylurées (nicosulfuron, 124 dichlorodiphénylurée, 134 dichlorodiphénylurée, chloresulfuron, linuron, diuron, metoxuron, 1343 dichlorodiphénylurée, chlorotoluron, isoproturon). Cette aliquote est reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise par du méthanol (centaine de µl). Elle est ensuite injectée en UPLC/MS/MS pour l'analyse.
- une aliquote pour l'analyse des autres pesticides. Cette troisième aliquote est reconcentrée sous flux d'azote et reprise par de l'acétate d'éthyle (centaine de µl). Il est ensuite analysé par GC/MS. Des protocoles spécifiques d'analyses en GC/MS ont été développés pour chaque classe de pesticides (triazine, chloroacétanilide, pyréthrinoides, organophosphorés, et autres).

- Analyse des substances pharmaceutiques :

L'extrait obtenu après élution du POCIS est séparé en trois aliquotes :

- une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C).
- une aliquote "esi-". Cette aliquote est reconcentrée sous flux d'azote et reprise dans l'acétonitrile (une centaine de µl) puis analysée par RRLC/MS/MS (ESI-). Les molécules pharmaceutiques analysées par cette technique sont: l'aspirine, l'ibuprofene, le naproxene, le gemfibrozil, le ketoprofene et le diclofenac.
- une aliquote "esi+". Cette aliquote est reconcentrée sous flux d'azote et reprise un mélange eau/acétonitrile (centaine de µl) pour une analyse par RRLC/MS/MS (ESI +). Les molécules pharmaceutiques analysées par cette technique sont: le bromazepam, le clenbuterol, le

nordiazepam, le salbutamol, la carbamazépine, la terbutaline, la caféine, la théophylline, la fluoxétine, le paracétamol, l'alprazolam, le diazepam, l'imipramine, la doxépine et l'amitriptiline.

- Analyse des alkylphénols:

L'extrait obtenu après élution du POCIS est séparé en deux aliquotes :

- une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C).
- une aliquote pour analyse. Cette aliquote est reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise dans du méthanol (une centaine de µl) pour l'analyse des alkylphénols par UPLC/MS/MS.

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

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

Où

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

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

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

t : Temps en jours

Le R_s étant fonction des conditions d'exposition (température, salinité, courantologie/turbulence du milieu...), sa caractérisation est difficile d'autant quelle doit se faire pour chaque molécule et qu'elle demande d'importants moyens expérimentaux pour être correctement appréciée. Aussi toutes les molécules recherchées dans cette étude ne disposent pas de données de R_s permettant d'approcher les concentrations moyennes de l'eau environnante lors de la période d'exposition des POCIS. Des R_s ont été estimés pour certaines substances pharmaceutiques (Togola et Budzinski, 2007; Budzinski *et al*, 2009) et certains pesticides (Mazzella *et al*, 2007; Belles, 2009). Ces données permettront de présenter pour ces molécules une évaluation de leur concentration moyenne dans l'eau avec la réserve que les R_s utilisés sont ceux disponibles à l'heure actuelle, mais pas forcément les plus proches des conditions d'exposition réelles, rencontrées lors de l'étude.

7.4. Prélèvements SBSE, conditionnement et analyse

A chaque station (Tab. 2), lors des opérations de mise à l'eau des DGT et POCIS, un prélèvement d'eau de 500 ml a été réalisé. Les prélèvements sont été effectués manuellement (fig. 7) avec des flacons en verre préalablement traités (verrerie propre passée au four 4 heures à 450°C de préférence, ou à défaut, nettoyée et rincée avec du méthanol pour analyse, et conservée dans du papier aluminium pyrolysé). En attendant le retour au laboratoire, l'échantillon est placé immédiatement à l'abri de la lumière dans une glacière.

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

Tous les échantillons d'eau, entre le prélèvement et la phase d'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).

En attendant la phase d'extraction, les échantillons sont conservés congelés.

Quelques heures après le prélèvement, un barreau SBSE a été introduit dans chacun des triplicats en utilisant une pince inox conditionnée (conditions de nettoyage identiques à la verrerie). Les flacons sont refermés en plaçant une nouvelle feuille d'aluminium pyrolysée entre l'ouverture et le bouchon (afin d'éviter le contact entre l'échantillon et le plastique du bouchon). Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur magnétique multi-postes (fig. 9). La phase d'extraction (agitation) dure 16 heures (vitesse de rotation de 500 tours/minute), elle est réalisée à l'abri de la lumière.

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

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

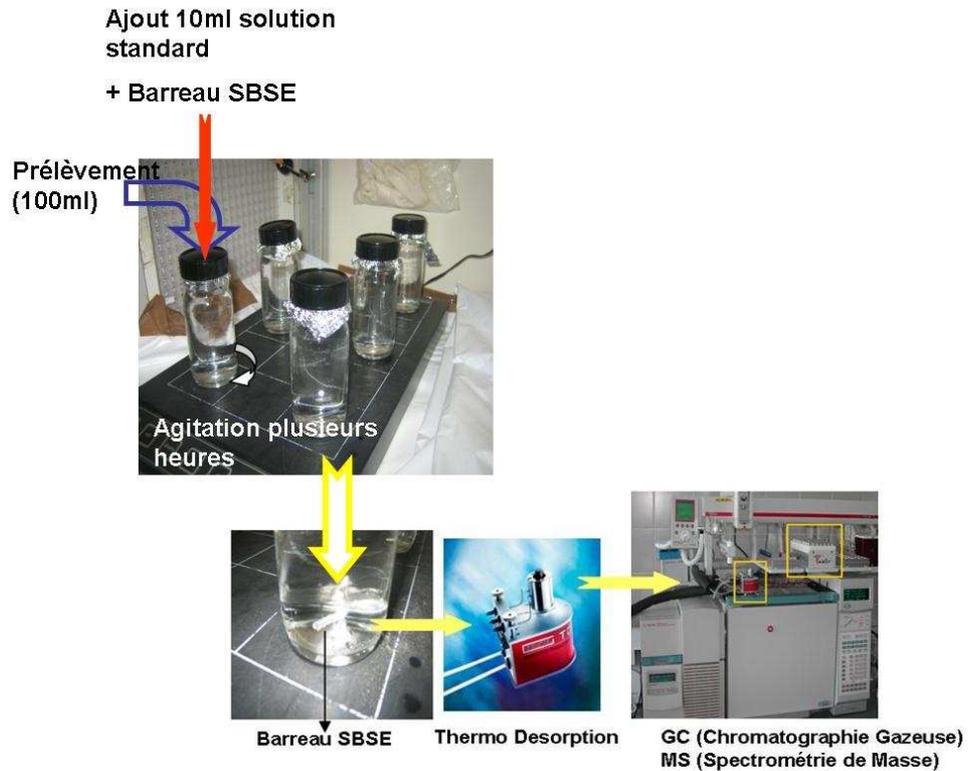


Figure 9 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE.

8. RESULTATS ET DISCUSSION

8.1. Bilan des opérations de mise en place et récupération des échantillonneurs

La pose de l'ensemble des échantillonneurs sur les 9 stations a pu être réalisée dans un délai de 2 jours (la pose à Montsinéry a été faite 5 jours après). A la différence de ce qui avait été fait en 2008, pour chaque station, les DGT les POCIS ont été immergés sur des lignes de mouillage différentes et n'ont pas été fixés sur les balises existantes pour éviter les problèmes de récupération (enroulement de la ligne autour de la chaîne des balises, notamment en zone estuarienne du fait des très forts courants et de leurs inversions) ainsi qu'une éventuelle contamination (Gonzalez *et al*, 2009a).

Tous les DGT ont pu être relevés et conditionnés pour analyse en 2 jours (hormis la station Montsinéry réalisée 5 jours après). Ainsi, en moins d'une semaine, les SBSE et les DGT ont été conditionnés (fig. 10) pour les analyses qui pourront être effectuées dès le retour en métropole. Il est à noter le volume et le poids que représentent ces échantillons prêts pour l'analyse, ce qui illustre l'intérêt de ces techniques pour réduire les problèmes de logistique et les coûts de transport. L'ensemble de ces échantillons représente l'équivalent de plus de 200 litres d'eau qu'il aurait fallu envoyer en métropole, pour les opérations de filtration et d'extraction/concentration en laboratoire avant analyse, sans aucune garantie sur les conditions de transport et la représentativité de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse.



Figure 10 : Echantillons DGT et SBSE (10 stations) prêts pour l'analyse.

Le déploiement des échantillonneurs n'a pas posé de difficulté technique particulière. Les embarcations utilisées étaient parfaitement adaptées à l'opération.

Les échantillonneurs POCIS nécessitant une immersion d'au moins 20 jours, les opérations de récupération ont démarré le 10 novembre (tab. 2). Sur les 10, seuls 2 mouillages ont pu être récupérés (Kourou "large" et Montsinéry). Ce taux de perte important est en grande partie lié au vandalisme (fig. 11) et au passage de bateaux (hélices, déplacement accidentel de la ligne de mouillage...).



Figure 11 : Ligne de mouillage POCIS après récupération: la cage POCIS a été subtilisée.

Le bilan des opérations de mises en place réalisées en 2008 (Gonzalez *et al*, 2009a), en 2009 et en 2010 (campagne de juillet) confirme l'opérationnalité des systèmes d'échantillonnage passif utilisés (DGT, POCIS, SBSE) en terme de facilité de mise en œuvre (par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé) et de rapidité d'obtention des résultats.

La principale difficulté à résoudre est d'augmenter le taux de récupération des échantillonneurs, notamment des POCIS qui nécessitent de rester plus longtemps immergés ce qui augmente leur probabilité de perte (accidentelle ou vandalisme). Une solution doit être trouvée en évitant d'utiliser des moyens "lourds" (plongeurs, mouillages largables...) qui réduiraient leur opérationnalité et augmenteraient le coût de ces opérations. L'expérience acquise à la Réunion sur le même type d'opération et à plus grande échelle (Gonzalez *et al*, 2010) montre qu'une adaptation des mouillages aux conditions locales (conditions hydrodynamiques, vandalisme...) est possible et qu'un taux de récupération proche de 100% peut être atteint.

De plus, l'expérience acquise lors de la campagne de juillet 2010 a mis en évidence qu'il fallait aussi pouvoir mettre en place des mouillages dans des zones estuariennes, caractérisées par de très forts courants, et pouvoir les fixer à des supports très divers et non adaptés (pile de pont, structure métallique, piquet...) dans des zones pouvant être relativement fréquentées. Une solution est proposée (fig. 12). Cette solution permettrait de réduire de façon importante la visibilité des mouillages, d'éliminer les sources de contamination potentielle des échantillonneurs (par le support de fixation du mouillage) et de faciliter les opérations de récupération. De plus, ce type de mouillage peut être utilisé dans de très nombreuses situations (conditions de type 2008 et 2009 : mouillages fixés à des bouées de balisage ou à proximité

de ces balises; conditions de la campagne de juillet 2010 : fixation à des piles de ponts, structures métalliques...) et dans des conditions hydrodynamiques très fortes.

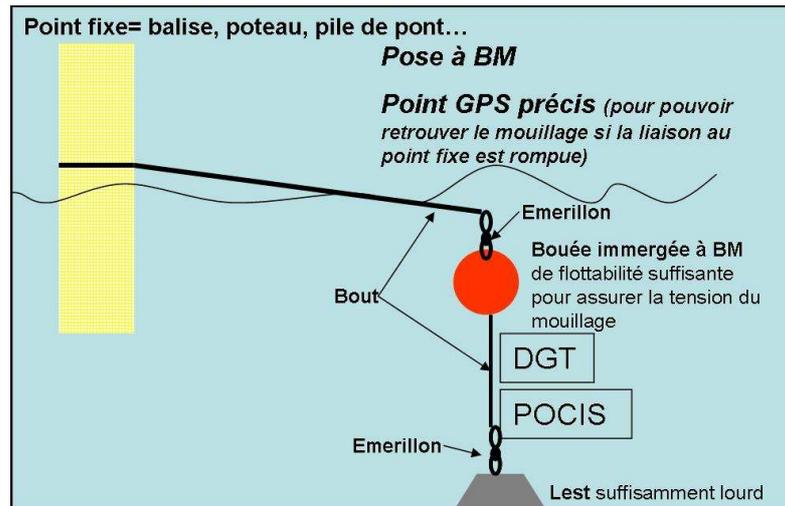


Figure 12 : Proposition de mouillage pour les opérations à venir.

Il semble aussi préférable de faire un "marquage" de la bouée indiquant "Expérience en cours, ne pas toucher, Organisme, n° de téléphone à contacter..." afin d'éviter les relèves intempestives "sans mauvaises intentions" et de faciliter la récupération du matériel perdu ou déplacé par erreur.

8.2. Biosalissure des échantillonneurs

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

Dans le cas des échantillonneurs nécessitant des temps d'exposition longs (notamment dans le cas des POCIS) le taux d'échantillonnage (RS) peut varier de façon plus ou moins importante au cours du temps à cause des biosalissures. Les effets au bout d'une période d'une vingtaine de jours sont parfaitement visibles, aussi bien au niveau des cages que des échantillonneurs eux-mêmes.

Dans le cas des DGT, du fait des temps d'immersion beaucoup plus faibles (de l'ordre de 2 jours), cet effet n'est pas notable.

8.3. Taux de récupération des échantillonneurs

Campagne d'octobre 2009 :

- DGT: 100 %
- SBSE: 100 % des prélèvements ont pu être réalisés
- POCIS: 20 % (2/10: seuls les mouillages Kourou "large" et Montsinéry ont pu être récupérés)

8.4. Résultats DGT

8.4.1. Validation des mesures

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

Au sein de chaque triplicat, certaines mesures "anormales" (fortes valeurs liées à de possibles contaminations des résines ou concentrations inférieures aux limites de détection) n'ont pas été prises en compte dans le calcul des concentrations en métal "labile" dissous. Ainsi, pour certaines stations et certains métaux, les mesures n'ont pu être traitées "en triplicat" (l'écart type ne pouvant être calculé). Dans ce cas, la concentration calculée correspond à la moyenne des 2 valeurs restantes (ou une seule mesure quand 2 mesures du triplicat ont du être supprimées).

Les pourcentages de mesures éliminées sont présentés dans la figure 13.

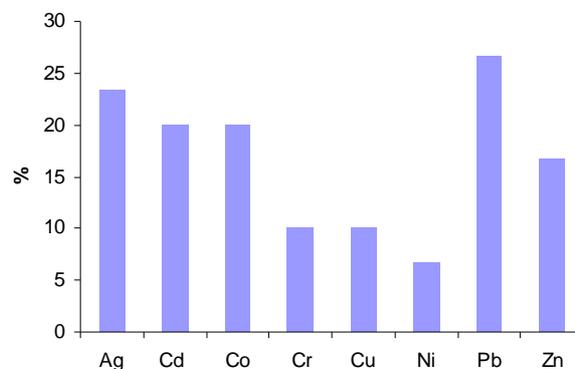


Figure 13 : Pourcentage de mesures DGT éliminées (au total 30 mesures DGT ont été réalisées, ce qui correspond aux 10 stations en triplicat).

La principale cause de non prise en compte de certaines données est liée à des mesures anormalement faibles (pouvant résulter d'une capacité de concentration de certaines résines réduite, d'un faible rendement de l'extraction lors de la phase d'élution; problème lors de l'analyse...) ou à des mesures anormalement élevées (contamination des résines).

8.4.2. Concentrations DGT

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

Dans le tableau 3, sont présentées les concentrations DGT (C_{DGT}) moyennes mesurées (moyenne de toutes les stations) ainsi que la variabilité des concentrations pour chaque élément.

Les coefficients de variation (déviations standard) indiquent que c'est pour Co, Pb et Zn que la variabilité est la plus importante. Ni se caractérise par une faible variation des concentrations d'une station à l'autre.

8.5. Discussion des résultats DGT

La comparaison des concentrations (Tab 3. et fig. 14), par rapport à la moyenne de toutes les mesures réalisées lors de la campagne 2009 (Tab. 3), montre que pour l'ensemble des métaux, il y a assez peu de stations qui s'individualisent par des C_{DGT} largement supérieures à la moyenne, mis à part Montsinéry pour Co, Ni et Zn.

Pour la plupart des éléments, les concentrations sont du même ordre dans les eaux du Mahury et de Kourou, avec une tendance à être plus élevées en moyenne dans les eaux du Mahury. Dans ces deux estuaires, il n'y a que pour: Cd (Kourou); Co, Cr et Pb (Mahury); Zn (Kourou) que l'on peut noter une diminution amont-aval des C_{DGT} . Cette diminution pouvant être le résultat du mélange amont-aval des eaux douces (plus contaminées) par les eaux marines (moins contaminées). Mais du fait que les mesures DGT sont intégrées dans le temps (immersion de l'ordre de 2 jours), les concentrations à chaque station sont des "moyennes" intégrant les variations de la salinité sur deux jours. En fonction des stations, ces variations peuvent être plus ou moins importantes et peuvent représenter un facteur de variabilité temporelle des concentrations en contaminants non négligeable.

Pour l'ensemble des métaux (sauf Ag) les concentrations moyennes sont plus élevées dans les eaux de transition (Tab. 3). Les différences entre les masses d'eaux côtières et de transition sont relativement faibles, elles sont notables (pas plus de 20 à 30% de différence) pour Co, Cr, Pb et Zn.

Tableau 3 : Concentrations DGT moyennes mesurées lors de la campagne 2009 et variabilité des mesures (exprimée en pourcentage de la déviation standard : DS %). Les moyennes et coefficients de variation ont été calculés après élimination des mesures "anormales" [n : nombre de mesures utilisées]. Pour chaque station, les concentrations pour chaque élément correspondent à la moyenne :

- de 3 DGT (la valeur entre parenthèses correspond à l'écart type),
- de 2 DGT (la valeur en italiques correspond à l'écart entre la valeur maxi (ou mini) mesurée et la moyenne l'écart type)
- ou à la concentration calculée à partir d'un seul DGT (pour ces mesures il n'y a pas de valeurs entre parenthèses).

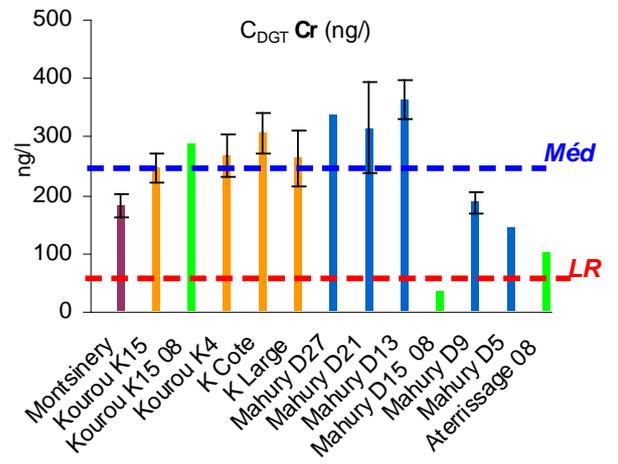
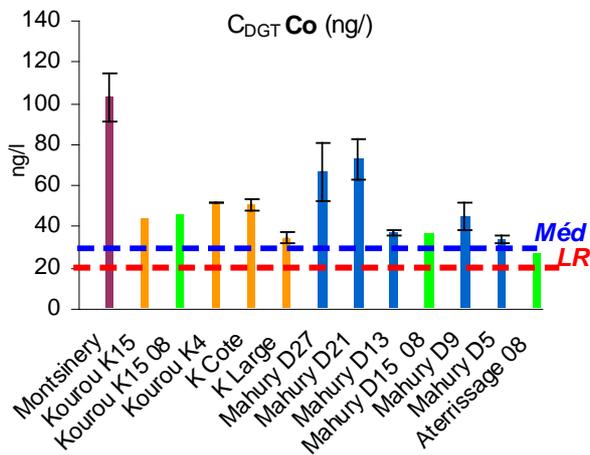
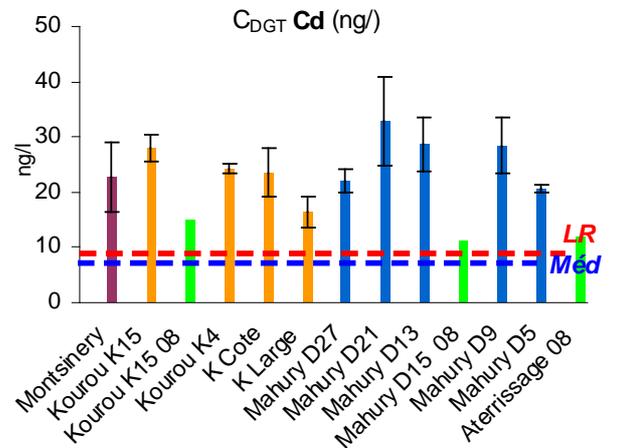
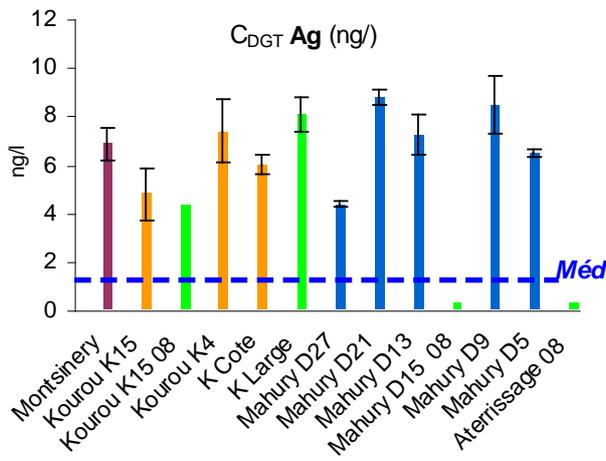
		Ag ng/l	Cd ng/l	Co ng/l	Cr ng/l	Cu ng/l	Ni ng/l	Pb ng/l	Zn µg/l
Eaux de Transition	Montsinery	7 (0.68)	23(6.22)	103(11.6)	183(20.31)	337(16.81)	610(43.39)	61(11.9)	1.6(0.12)
	Kourou K15	5(1.07)	28(2.5)	44	247(24.81)	371(58.4)	425(46.04)	45	1.1(0.1)
	Mahury D27	4(0.13)	22(2.16)	66(14.2)	336	369(56.75)	437(5.87)	86(16.17)	1.4(0.38)
	Mahury D21	9(0.31)	33(8.04)	73(9.91)	316(78.56)	467(42.94)	470(14.56)	75(7.12)	1.5(0.25)
	Mahury D13	7(0.81)	29(4.99)	37(1.45)	364(33.96)	353(47.15)	384(49.22)	31(0.24)	1.5(0.05)
	Moyenne	6	27	65	289	380	465	60	1.4
Eaux Côtières	Kourou K4	7(1.32)	24(0.92)	52(0.29)	268(36.62)	338(12.82)	413(49.98)	50(5.35)	1.0(0.03)
	K Cote	6(0.40)	24(5.52)	51(2.89)	307(34.05)	305(47.64)	392(14.72)	53(8.72)	0.8(0.32)
	K Large	8(0.71)	16(2.86)	35(3.06)	264(48.5)	239(19.59)	355(10.80)	31(3.74)	0.6(0.08)
	Mahury D9	8(1.19)	28(5.06)	45(6.7)	187(19.81)	489(80.07)	397(35.78)	58(2.64)	1.3(0.16)
	Mahury D5	7(0.14)	21(0.64)	34(2.09)	147	467(65.07)	360(32.22)	51	1.2(0.002)
	Moyenne	7	23	43	234	368	383	48	1.0
Moyenne de toutes les stations		7	25	54	262	374	424	54	1.2
	DS %	23	26	41	29	24	19	35	31
	n	23	24	24	26	27	28	22	25
	% DGT éliminés	23	20	20	13	10	7	27	17

La comparaison par rapport aux mesures de 2008, sur la même station (K15) ou à proximité (D15 et bouée d'atterrissage), indique que pour la majorité des éléments il n'y pas de différences importantes, sauf dans le cas de Cu, Ni, Pb et Zn qui se caractérisent par des C_{DGT} beaucoup plus élevées en 2008 (notamment à la bouée K15) ce qui pourrait confirmer la possible contamination des DGT par les bouées (chaînes) sur lesquelles les dispositifs avaient été fixés en 2008 (Gonzalez *et al*, 2009a).

Il n'y a pas à l'heure actuelle de mesures de "bruit de fond" (notamment pour des eaux de transition) disponibles pour situer celles qui ont été réalisées par rapport à ce "bruit de fond". De plus, il faudrait que ces mesures soient effectuées en utilisant la même méthode opérationnelle pour pouvoir être comparables (c.f.8.10). Néanmoins, le grand nombre de données obtenues par la technique DGT dans des environnements très différents (Tab. 4) permet d'évaluer l'importance des C_{DGT} . Ces concentrations peuvent être comparées à celles qui ont été réalisées dans les eaux méditerranéennes et réunionnaises (concentrations moyennes présentées sur la figure 14) et dans différentes masses d'eau côtières (Tab. 4), plus ou moins soumises à des contaminations d'origine naturelle ou anthropique.

Cette comparaison montre que :

- Pour l'**argent**, les concentrations sont largement supérieures aux concentrations moyennes des eaux méditerranéennes (fig. 14) mais sont du même ordre que les concentrations rencontrées dans différents milieux (Tab. 4). Les stations les plus à l'amont (K15 et D27) se caractérisent par les teneurs les plus faibles.
- Pour le **cadmium**, les C_{DGT} sont élevées par rapport aux moyennes des eaux de La Réunion et de Méditerranée (fig. 14) mais restent très inférieures à celles qui caractérisent des masses d'eau plus ou moins contaminées par Cd, notamment la lagune de Bages ou des marinas australiennes (Tab. 4).
- Pour le **cobalt**, certaines stations (Montsinéry, Mahury D27 et 21) se caractérisent par des C_{DGT} fortes (fig. 14). Par rapport aux divers environnements dans lesquels des mesures ont été réalisées (Tab. 4), c'est pour cet élément, notamment à Montsinéry, que les C_{DGT} les plus élevées ont été mises en évidence.
- Les C_{DGT} du **chrome** de toutes les stations (fig. 14) sont comparables à celles qui ont été mesurées le long des côtes de Méditerranée. Montsinéry et la station D9 se caractérisent par des concentrations relativement faibles.
- Les C_{DGT} moyennes en **cuivre** sont du même ordre que celles des eaux réunionnaises (fig. 14). Elles restent très largement inférieures à celles qui ont été mesurées dans des sites contaminés, notamment le port de San Diego (Tab. 4).
- Comme pour le cobalt, Montsinéry se caractérise par la concentration en **nickel** la plus importante (fig. 13). Par contre pour cet élément, la C_{DGT} reste beaucoup moins élevée que celles qui ont été mises en évidence dans différents milieux (Tab. 4). Pour les autres stations, les mesures sont comparables aux moyennes des eaux méditerranéennes et réunionnaises. (fig. 14).
- Les C_{DGT} en **plomb** sont inférieures à celles qui ont été mesurées en Méditerranée et dans les eaux réunionnaises (fig. 14). Elles sont comparables à celles qui ont été déterminées dans de nombreux sites (Tab. 4).
- Les teneurs en **zinc** sont comprises entre les valeurs moyennes des eaux de La Réunion et celles du littoral méditerranéen (fig. 14). Elles sont très largement inférieures à celles qui ont été mesurées dans des sites contaminés par cet élément: lagune de Bages, baie du Lazaret ou certaines marinas australiennes (Tab. 4).



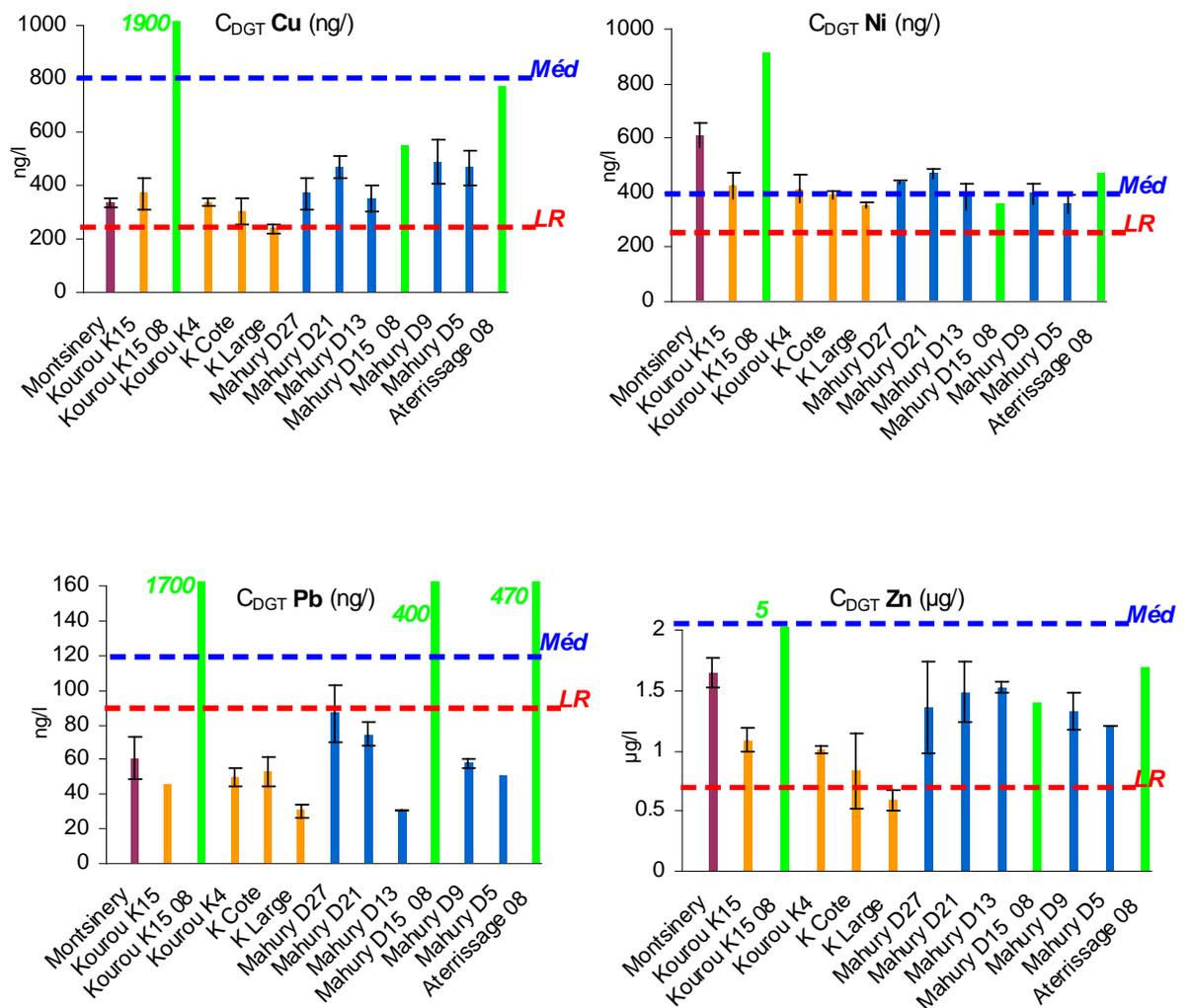


Figure 14 : Concentrations DGT moyennes mesurées aux différentes stations (en orange: stations Kourou, en bleu: stations Mahury, en vert: stations réalisées en 2008). Les concentrations correspondent à la moyenne de 3 DGT, de 2 DGT ou dans certains cas, à la concentration calculée à partir d'un seul DGT (pour ces mesures l'écart type n'est pas représenté). Les lignes en pointillés (en bleu et rouge) correspondent, à titre indicatif, aux concentrations moyennes mesurées respectivement le long du littoral méditerranéen français et à La Réunion (Gonzalez *et al*, 2009b et 2010).

Tableau 4 : Concentrations en métaux dissous mesurées par DGT (C_{DGT}) dans diverses masses d'eau marines [*moy*: moyenne].

Références : (1) Gonzalez *et al*, 2006b ; (2) Gonzalez *et al*, 2006c ; (3) Gonzalez *et al*, 2005b ; (4) Gonzalez *et al*, 2006a ; (5) Gonzalez *et al*, 2007 ; (6) Gonzalez (à paraître) ; (7) Gonzalez *et al*, 2005a ; (8) Schintu *et al*, 2008 ; (9) Nakhlé, 2003 ; (10) Gonzalez *et al*, 2009b ; (11) Zhang *et al* (1996) ; (12) Gonzalez *et al*, 2010 ; (13) Munksgaard and Parry (2003) ; (14) Webb and Keough (2002) ; (15) Li *et al* (2005) ; (16) Stark *et al* (2006) ; (17) Lerner *et al* (2006) ; (18) Dunn *et al*, (2003) ; (19) Dunn *et al* (2007) ; (20) Twiss and Moffett (2002) ; (21) Zhang and Davison, (1995).

	C_{DGT}	Site	Référence
Ag	ng/l		
	2 à 16	Lagune de Thau	1, 2
	0.5 à 8	Rade de Marseille	3, 4, 5
	5 à 9	Rade de Toulon	6
	9 à 11	Baie de Calvi (Corse)	6
	5 à 12	Baie de Canari (Corse)	6
	4 à 8 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	3 à 37	Porto-Torres (Sardaigne)	6
	4 à 6	Rosignano (Livourne)	6
Cd	ng/l		
	63 à 65	Lagune de Bages	3
	8 à 13	Lagune de Thau	1, 2
	2 à 8	Rade de Marseille	3, 4, 5
	10 à 30	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
	4 à 10	Rade de Toulon	6
	4 à 14	Baie de Calvi (Corse)	6
	5 à 16	Baie de Canari (Corse)	6
	4 à 8 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	10 à 35 (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calassetta)	8
	3 à 13	Porto-Torres (Sardaigne)	6
	4 à 8	Rosignano (Livourne)	6
	12 à 19	Eaux littorales libanaises (influence usines)	9
	6 à 7	Eaux littorales libanaises (site peu anthropisé)	
	35 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
	10 (moy)	La Réunion saison sèche	12
	7 (moy)	La Réunion saison humide	
	10 (moy)	Eaux côtières (N-Australie)	13
	10 à 80	Marinas australiennes	14
	26 (moy)	Baie Australienne	15
	30 (moy)	Baies de l'Antarctique Est	16
35 à 50	Baie de l'Antarctique Est	17	

Co	ng/l		
	17 à 21	Lagune de Thau	1, 2
	8 à 22	Rade de Marseille	3, 4, 5
	7 à 8	Rade de Toulon	6
	6 à 7	Baie de Calvi (Corse)	6
	11 à 17	Baie de Canari (Corse)	6
	15 à 45 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	9 à 40	Porto-Torres (Sardaigne)	6
	6 à 11	Rosignano (Livourne)	6
	31 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
	19 (moy)	La Réunion saison sèche	12
	21 (moy)	La Réunion saison humide	
	20 (moy)	Eaux côtières (N-Australie)	13
Cr	ng/l		
	50 à 662	Lagune de Thau	1, 2
	70 à 280	Rade de Marseille	3, 4, 5
	22 à 208	Rade de Toulon	6
	17 à 97	Baie de Calvi (Corse)	6
	55 à 418	Baie de Canari (Corse)	6
	176 à 342 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	243 à 368	Porto-Torres (Sardaigne)	6
	599 à 633	Rosignano (Livourne)	6
	347 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
	86 (moy)	La Réunion saison sèche	12
	36 (moy)	La Réunion saison humide	
	Cu	ng/l	
550 (moy)		Lagune de Bages	3
28 à 710		Lagune de Thau	1, 2
5 à 170		Rade de Marseille	3, 4, 5
330 à 530		Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
67 à 208		Rade de Toulon	6
53 à 130		Baie de Calvi (Corse)	6
110 à 362		Baie de Canari (Corse)	6
604 à 1007 (moy)		20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
9 à 38 (moy)		Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
85 à 452		Porto-Torres (Sardaigne)	6
138 à 149		Rosignano (Livourne)	6
150 (moy)		Atlantique nord (40m)	11
297 (moy)		La Réunion saison sèche	12
233 (moy)		La Réunion saison humide	
120 (moy)		Eaux côtières (N-Australie)	13
300 à 220		Marinas australiennes	14
250 (moy)		Baie Australienne	15
100 à 500		Estuaire subtropical australien	18
130 à 310		Lagon australien	19
800 à 2400		Site contaminé (Port de San Diego, EU)	20
6 à 8		Site "propre" (Vineyard Sound, EU)	
550 (moy)		Baie de l'Antarctique Est	16

Ni	ng/l		
	1510 (moy)	Lagune de Bages	3
	109 à 291	Lagune de Thau	1, 2
	240 à 360	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
	134 à 790	Rade de Toulon	6
	250 à 400	Rade de Marseille	3, 4, 5
	159 à 533	Baie de Calvi (Corse)	6
	110 à 1398	Baie de Canari (Corse)	6
	328 à 472 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	55 à 65 (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
	207 à 463	Porto-Torres (Sardaigne)	6
	192 à 201	Rosignano (Livourne)	6
	265 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
	268 (moy)	La Réunion saison sèche	12
	251 (moy)	La Réunion saison humide	
	100 à 400	Estuaire subtropical australien	18
	50 à 190	Lagon australien	19
	200 (moy)	Baie de l'Antarctique Est	16
	100 à 400	Baie de l'Antarctique Est	17
Pb	ng/l		
	15 à 76	Lagune de Bages	3
	4 à 39	Lagune de Thau	1, 2
	20 à 100	Rade de Marseille	3, 4, 5
	50 à 260	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
	31 à 83	Rade de Toulon	6
	25 à 75	Baie de Calvi (Corse)	6
	20 à 150	Baie de Canari (Corse)	6
	16 à 248 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	50 à 147 (moy)	Sardaigne: Zone proche d'activités minières (Calasetta)	8
	50 à 165	Porto-Torres (Sardaigne)	6
	33 à 43	Rosignano (Livourne)	6
	13 à 21	Eaux littorales libanaises (influence usines)	9
	8 à 12	Eaux littorales libanaises (site peu anthropisé)	
	106 (moy)	Atlantique nord (40m)	11
	96 (moy)	La Réunion saison sèche	12
	83 (moy)	La Réunion saison humide	
	25 (moy)	Eaux côtières (N-Australie)	13
	10 à 60	Marinas australiennes	14
	50 à 300	Estuaire subtropical australien	18
	40 à 160	Lagon australien	19
Zn	µg/l		
	8 (moy)	Lagune de Bages	3
	0.3 à 2	Lagune de Thau	1, 2
	1 à 2	Rade de Marseille	3, 4, 5
	2 à 25	Baie du Lazaret (Toulon)	7, 3
	2.2 à 8.4 (moy)	20 masses d'eau du littoral méditerranéen français	10
	0.77 (moy)	Menai Straits (GB) Bras de mer (S= 32)	21
	0.5 (moy)	La Réunion saison sèche	12
	0.7 (moy)	La Réunion saison humide	
	2 à 20	Marinas australiennes	14
	1 à 4.5	Estuaire subtropical australien	18
	0.43 à 3.88	Lagon australien	19

8.6. Résultats POCIS

Sur les 10 stations (Tab. 2), seuls 2 mouillages POCIS ont pu être récupérés (Kourou "large" et Montsinéry). Ce taux de perte important est en grande partie lié au vandalisme et à des pertes accidentelles (hélices, déplacement de la ligne de mouillage...).

8.6.1. Pesticides (Les composés **en gras** font partie de la liste des substances prioritaires de la DCE)

Sur l'ensemble des molécules de pesticides (Tab. 5) qui ont été recherchées seules 2 molécules ont été détectées dans les POCIS: le **diuron** (composant de certaines peintures antisalissures pour bateaux, c'est un herbicide de la famille des halogénophénylurées, groupe des urées substituées) et la terbuthylazine (herbicide de la famille chimique des triazines). Les niveaux de terbuthylazine retrouvés dans les POCIS sont supérieurs à la limite de détection mais inférieurs à la limite de quantification, ces valeurs sont donc à prendre avec précaution. Les limites de détection et de quantification obtenues pour les différents composés dans les POCIS exprimées en ng.g^{-1} ont été extrapolées en ng/l en considérant un temps d'exposition de 20 jours.

Les métabolites du diuron (DCPMU, 124 dichlorodiphénylurée) ne sont pas présents à des niveaux détectables.

Les autres composés faisant partie des substances prioritaires de la DCE n'ont pas été détectés (**alachlore**, **atrazine**, **chlorfenpvinphos**, **chlorpyrifos-ethyl**, **endosulfan**, **isoproturon**, **simazine**, **trifluraline**).

Tableau 5 : Pesticides recherchés par la technique POCIS (les composés soulignés correspondent aux substances prioritaires de la DCE, les composés surlignés en vert sont ceux qui ont été quantifiés, les composés marqués d'une étoile sont les composés recherchés à titre exploratoire).

	LD	LQ	LD	LQ
	ng.g⁻¹	ng.g⁻¹	ng.L⁻¹	ng.L⁻¹
124 dichlorodiphenylurée	3,0	9,0	0,07	0,21
134 dichlorodiphenylurée	3,0	9,0	0,06	0,17
1343 dichlorodiphenylurée (DCPMI)	3,0	9,0	0,08	0,25
Acetochlore	3,0	9,0	0,11	0,33
Acrinathrine	10,0	30,0	Pas de Rs fiable	
<u>Alachlore</u>	3,0	9,0	0,11	0,33
<u>Atrazine</u>	2,0	6,0	0,06	0,19
Bifenthrine	3,0	9,0	Pas de Rs fiable	
<u>Chlorfenvinphos</u>	5,0	15,0	0,13	0,39
Chlormephos	3,0	9,0	0,11	0,33
Chlorotoluron	1,0	3,0	0,03	0,09
<u>Chlorpyrifos-ethyl</u>	3,0	9,0	0,82	2,45
Chlorpyrifos-methyl	3,0	9,0	0,20	0,59
Chlorsulfuron	2,0	6,0	0,18	0,55
Cyanazine	3,0	9,0	Pas de Rs fiable	
Cyfluthrine	10,0	30,0	Pas de Rs fiable	
Cypermethrine	10,0	30,0	Pas de Rs fiable	
Cyromazine	10,0	30,0	Pas de Rs fiable	
Deisopropyl-atrazine	3,0	9,0	0,20	0,60
Deltamethrine	10,0	30,0	35	100
Desethyl-atrazine	3,0	9,0	0,31	0,94
Diazinon	3,0	9,0	0,07	0,22
Dichlorvos	3,0	9,0	0,26	0,79
Dimetachlore	3,0	9,0	0,12	0,36
Dimethoate	3,0	9,0	0,36	1,07
Diuron	0,2	0,6	0,01	0,02
Ethropophos	3,0	9,0	0,10	0,30
Fenithrothion	3,0	9,0	0,42	1,25
Fenvalerate+esfenvalerate	10,0	30,0	Pas de Rs fiable	
Irgarol	2,0	6,0	0,03	0,10
Isoproturon	0,2	0,6	0,01	0,02
Lambda-cyhalothrine	10,0	30,0	Pas de Rs fiable	
Linuron	1,0	3,0	0,05	0,15
Malathion	3,0	9,0	0,11	0,33
Metazachlore	2,0	6,0	0,06	0,17
Metoxuron	2,0	6,0	0,07	0,22
Nicosulfuron	3,0	9,0	1,00	3,00
Permethrine	10,0	30,0	3,33	10,00
Phosalone	3,0	9,0	0,60	1,81
Phosmet	10,0	30,0	10,00	30,00
Promethrine	3,0	9,0	0,10	0,29
Propachlore	3,0	9,0	0,16	0,48

	LD	LQ	LD	LQ
	ng.g ⁻¹	ng.g ⁻¹	ng.L ⁻¹	ng.L ⁻¹
Propazine	3,0	9,0	0,12	0,35
Pymethroline	10,0	30,0		0,00
<u>Simazine</u>	2,0	6,0	0,08	0,23
S-Metolachlore	2,0	6,0	0,04	0,13
Tau-fluvalinate	10,0	30,0	Pas de Rs fiable	
Temephos	3,0	9,0	Pas de Rs fiable	
Terbutylazine	2,0	6,0	0,04	0,13
Terbutryn	3,0	9,0	0,09	0,26
Tolclophos-methyl	3,0	9,0	0,16	0,48
Trichlorfon	10,0	30,0	0,13	0,39
Hexazinone *	10	30	Pas de Rs	
Endosulfan a+b *	20	60	Pas de Rs	Pas de Rs
<u>Trifluraline</u> *	10	30	Pas de Rs	Pas de Rs
Fipronil *	30	90	Pas de Rs	Pas de Rs
Fipronil sulphate *	30	90	Pas de Rs	Pas de Rs
Fipronil sulphone *	30	90	Pas de Rs	Pas de Rs
Hexaconazole *	10	30	Pas de Rs	Pas de Rs
Tebuconazole *	10	30	Pas de Rs	Pas de Rs
Tétraconazole *	10	30	Pas de Rs	Pas de Rs

A partir des concentrations en pesticides mesurées dans les POCIS (Tab. 6), du temps d'exposition de chaque POCIS et du taux d'échantillonnage de chaque composé (Rs), la concentration moyenne dans l'eau durant la période d'exposition a été calculée (cf § 7.3.2.). Les Rs utilisés ont été déterminés pour une eau marine de salinité 35 dans des conditions moyennement agitées (Belles, 2009).

Tableau 6 : Concentrations en pesticides mesurées dans les POCIS (ng/g). Les composés non détectés (Tab. 5) ne sont pas présentés. Entre parenthèses est indiqué le nombre de jours d'immersion.

	Kourou "Large" (20 jours)	Montsinéry (22 jours)
Terbutylazine ng/g	3.8	2
Diuron ng/g	0.8	3.7

Les concentrations calculées (fig. 15) sont très faibles, de l'ordre du ng/l. Ce niveau de détection n'aurait pas pu être atteint par les techniques d'échantillonnage classiques.

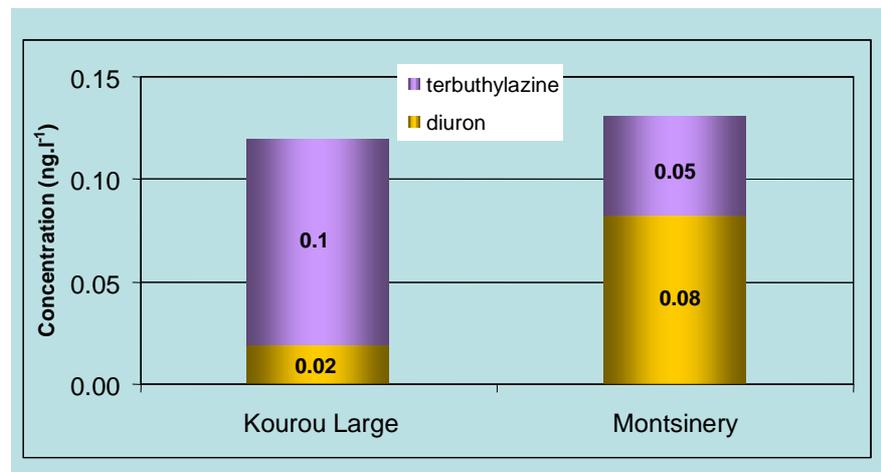


Figure 15 : Concentrations des pesticides mesurés dans l'eau (ng/l).

8.6.2. Alkylphénols (Les composés **en gras** font partie de la liste des substances prioritaires de la DCE)

Parmi les 6 molécules qui ont été recherchées: **4-ter-Octylphénol (OP)**, **4-Nonylphénol (4NP)**, Acide Nonylphénoxy acétique (NP1EC), Bisphénol A (BPA), 4-Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), 4-Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO); seules 2 molécules ont été détectées (Tab. 7).

Seul le **4NP** fait partie de la liste des substances prioritaires.

A partir des concentrations en alkylphénols mesurées dans les POCIS (Tab. 7), du temps d'exposition et du taux d'échantillonnage de chaque composé (Rs), la concentration moyenne des alkylphénols dans l'eau durant la période d'exposition a été calculée (cf § 7.3.2). Les Rs utilisés sont issus de la bibliographie (Arditsoglou and Voutsas, 2008). Il est à noter qu'il n'existe à ce jour aucune valeur de Rs en eau marine pour les alkylphénols.

Tableau 7 : Concentrations en alkylphénols mesurées dans les POCIS (ng/g). Les composés non détectés (Tab. 5) ne sont pas présentés. Entre parenthèses est indiqué le nombre de jours d'immersion (LD : limite de détection, LQ : limite de quantification).

	Kourou "Large" (20 jours)	Montsinéry (22 jours)	LD	LQ
4NP ng/g	130	72	10	30
NP1EO ng/g	95	58	10	30

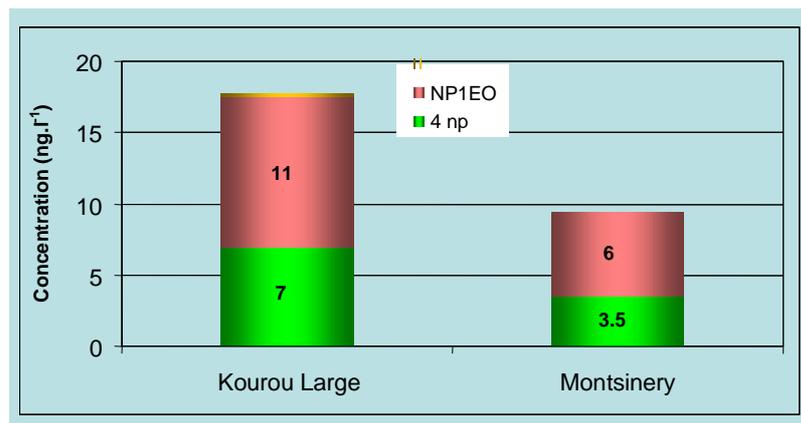


Figure 16 : Concentrations en alkylphénols mesurés dans l'eau (ng/l). [4-Nonylphénol (4NP), 4-Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO)].

Les concentrations mesurées sont faibles (fig. 16) et inférieures à la NQE pour 4NP. A titre de comparaison, les 6 molécules ont toutes été quantifiées dans les eaux réunionnaises (Gonzalez *et al*, 2010) et méditerranéennes (Gonzalez *et al*, 2009b), à des niveaux plus ou moins importants, pouvant atteindre: 400 ng/l pour le 4NP; 300 ng/l pour le NP1EO et 100 ng/l pour le NP2EO. Mais il est à noter que du fait de la perte des données sur 8 stations, cette comparaison est très relative.

La station de Kourou se caractérise par les concentrations les plus élevées (par rapport à Montsinéry).

8.6.3. Substances pharmaceutiques

Dans cette étude, 21 substances pharmaceutiques ont été recherchées (cf § 6.2.2.). Seules 4 molécules ont été détectées (Tab. 8) : la théophylline, la caféine, la terbutaline, la carbamazépine.

A partir des concentrations en substances pharmaceutiques mesurées dans les POCIS (Tab. 8), du temps d'exposition de chaque POCIS et du taux d'échantillonnage de chaque composé (Rs), la concentration moyenne dans l'eau durant la période d'exposition a été calculée (cf § 7.3.2). Les Rs utilisés ont été déterminés au LPTC (Université Bordeaux 1) en conditions contrôlées. Les concentrations dans l'eau exprimées en ng/l sont présentées dans la figure 17.

Il n'existe pas à ce jour de données NQE pour les substances pharmaceutiques, mais les mesures peuvent être comparées à celles obtenues le long du littoral méditerranéen (Gonzalez *et al*, 2009b) ou à la Réunion (Gonzalez *et al*, 2010).

De tous les composés détectés, c'est la terbutaline (utilisé comme broncho-dilatateur ou pour limiter les risques d'accouchement prématuré) qui présente les concentrations les plus élevées, notamment à Montsinéry (51 ng/l).

Les concentrations sont faibles du même ordre de grandeur que celle retrouvées en Méditerranée.

Tableau 8 : Concentrations en substances pharmaceutiques mesurées dans les POCIS (ng.g⁻¹) (nd : non détecté, LD : limite de détection, LQ : limite de quantification).

	Kourou "Large" (20 jours)	Montsinéry (22 jours)	LD	LQ
Paracetamol	nd	nd	1,0	3,0
Théophylline	5.9	4.9	1,0	3,0
Cafeine	19.0	5.3	1,0	3,0
Terbutaline	nd	3.4	1,0	3,0
Carbamazépine	1.3	nd	1,0	3,0
Salbutamol	nd	nd	1,0	3,0
Nordiazepam	nd	nd	1,0	3,0
Clenbuterol	nd	nd	1,0	3,0
Amitriptiline	nd	nd	1,0	3,0
Doxepine	nd	nd	1,0	3,0
Imipramine	nd	nd	1,0	3,0
Diazepam	nd	nd	1,0	3,0
Alprazolam	nd	nd	1,0	3,0
Fluoxetine	nd	nd	1,0	3,0
Bromazepam	nd	nd	1,0	3,0
Aspirine	nd	nd	5,0	15,0
Ibuprofene	nd	nd	1,0	3,0
Naproxene	nd	nd	1,0	3,0
Gemfibrozil	nd	nd	1,0	3,0
Ketoprofene	nd	nd	1,0	3,0
Diclofenac	nd	nd	1,0	3,0

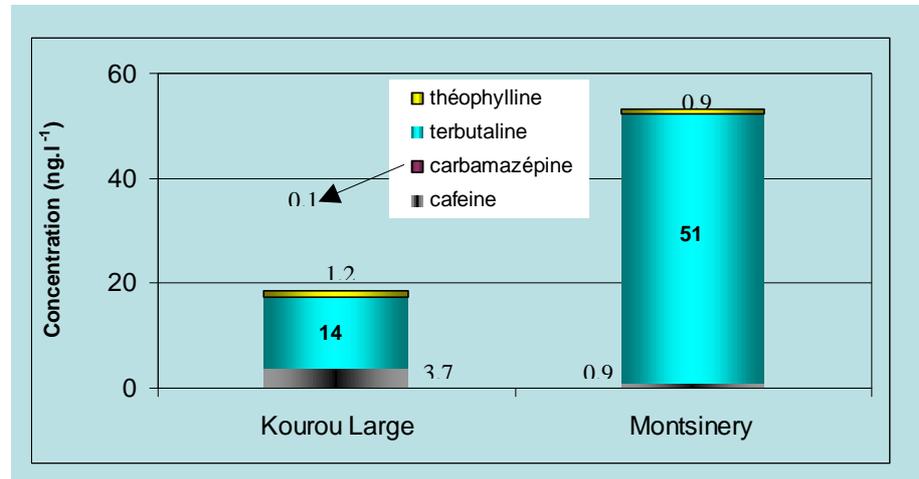


Figure 17 : Concentrations en substances pharmaceutiques mesurées dans l'eau (ng/l).

8.7. Discussion des résultats POCIS

Ces résultats sont parmi les premiers disponibles concernant les concentrations en pesticides, alkylphénols et substances pharmaceutiques mesurées en milieu marin côtier. Malheureusement la perte de la majorité des stations ne permet pas d'indiquer des tendances ou des sources, mais ces premières données permettent de mettre en évidence la présence :

- à de très faibles niveaux, de substances comme les pesticides (**diuron** et terbuthylazine) ;
- à des niveaux plus importants, d'alkylphénols que l'on retrouve jusque dans les eaux au "large" de Kourou (notamment le **4NP**) ;
- à des niveaux de très faibles, de substances pharmaceutiques (la théophylline, la caféine, la terbutaline, la carbamazépine), cohérentes avec les mesures réalisées en Méditerranée ou dans les eaux réunionnaises..

Il est à noter que les limites de détection nécessaires à la quantification de ces composés ont pu être obtenues grâce aux capacités de concentration et d'intégration des POCIS. Des techniques classiques n'auraient pas permis d'obtenir ces seuils de détection.

La technique POCIS montre toute sa pertinence, mais peut encore être améliorée, notamment en ce qui concerne les paramètres pouvant influencer le Rs. Ces paramètres doivent être mieux évalués et pris en compte. A ce jour des développements sont en cours pour valider l'utilisation d'un composé traceur: Performance Reference Compounds PRC (Mazzella *et al*, 2007). Ce composé sera introduit à l'intérieur des POCIS et se désorbera en fonction des paramètres d'exposition des POCIS (température, salinité, fouling, agitation du milieu ...) La cinétique de désorption de ce composé permettra, après calibration en laboratoire, d'évaluer le Rs "réel" ou du moins le Rs le plus représentatif des conditions d'exposition de terrain. Des POCIS "marqués" avec un PRC devraient être utilisés pour les campagnes réalisées à partir de juillet 2010.

8.8. Résultats SBSE (Les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires sont **en gras**)

8.8.1. Teneurs en HAP

Les teneurs en HAP mesurées aux différentes stations sont présentées dans le tableau 9 et la figure 18.

Pour la majorité des composés, les concentrations sont inférieures à la limite de détection.

Tableau 9 : Concentrations des HAP en ng/l (moyenne des triplicats). LQ = 0.5 ng/l et LD = LQ /3,33 (nd signifie que le composé n'a pas été détecté, concentration < LD).

Composés	Eaux de transition		Eaux côtières			Eaux de transition			Eaux côtières	
	Affluent de la rivière Cayenne	Estuaire de Kourou	Estuaire de Kourou	Kourou	Iles du Salut	Estuaire du Mahury			Estuaire du Mahury	Mahury Large
	Monsinery	K15	K4	Côte	Large	D27	D21	D13	D9	D5
Naphtalène	5,5	5,3	9,1	46,1	7,1	< 0,5	7,9	1,6	1,7	1,2
Benzothiophène	0,8	< 0,5	1,0	0,6	0,7	0,8	0,5	< 0,5	2,2	0,5
Biphényl	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Acénaphthylène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Acénaphthène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 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	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Dibenzothiophène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Phénanthrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Anthracène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Fluoranthène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pyrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[a]anthracène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Chrysène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
benzo[b]fluoranthène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[k]fluoranthène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[e]pyrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo[a]pyrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Pérylène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Dibenzo(a,h)anthracène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Benzo(g,h,i)peryène	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

Pour les HAP les plus légers (du **naphtalène** à l'acénaphène), il n'y a que pour le **naphtalène** que les niveaux sont largement au dessus de la limite de quantification pour la plupart des stations. Le **naphtalène** représente l'essentiel des HAP mesurés (fig. 18), par rapport aux autres stations il est très abondant au débouché de l'estuaire de Kourou (de l'ordre de 46 ng/l). Ces concentrations sont faibles par rapport aux eaux réunionnaises, où les mesures ont mis en évidence des concentrations comprises entre 180 et 250 ng/l.

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

Des mesures SBSE ont été réalisées en 2008 (Gonzalez *et al*, 2009a), mais dans des conditions opératoires très différentes (phase d'extraction réalisée après retour en métropole). A titre indicatif (par rapport à ces mesures) pour le **naphtalène** :

- sur la même station (K15) en 2008 les concentrations sont plus élevées (35 ng/l) ;
- à proximité, les teneurs sont du même ordre au niveau de la bouée D15, mais beaucoup plus fortes à la bouée d'atterrissage des îles Rémire (72 ng/l).

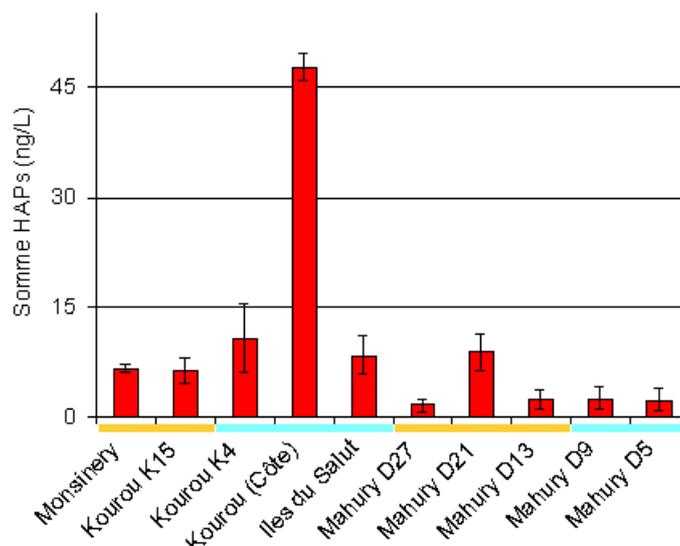


Figure 18 : Somme des HAP (moyenne de triplicats). Concentrations (ng/L) mesurées par SBSE à chaque station. Les stations réalisées dans les eaux de transitions (estuariers ou affluent de rivière) sont soulignées par une barre jaune et celles des eaux côtières avec une barre bleue.

8.8.2. Teneurs en PCB

Les concentrations en PCB sont présentées dans le tableau 10 et la figure 19.

Comme pour les HAP, les concentrations sont inférieures à la limite de détection pour la majorité des composés. Seuls les congénères 7 et 118 ont été quantifiés sur tous les sites. Le congénère 7 est le composé dominant, le 118 est présent à des niveaux beaucoup plus faibles, proches des limites de quantification.

La figure 19 présente la somme de l'ensemble des PCB mesurés. Ce sont, en moyenne, les eaux du Mahury qui présentent les concentrations les plus élevées, notamment la station la plus amont (D27). De même, dans l'estuaire de Kourou, c'est le point le plus amont qui s'individualise par la plus forte teneur en PCB (PCB7 essentiellement).

En 2008 (Gonzalez *et al*, 2009a), seul du PCB52 a été mesuré à la station K15, à des concentrations de 21 ng/l.

A titre de comparaison, les mesures réalisées à La Réunion (Gonzalez *et al*, 2010) montrent que c'est le PCB52 qui est le composé majoritaire avec des concentrations pouvant atteindre 30 ng/l.

Tableau 10 : Teneurs de PCBs en ng/L (moyenne de triplicats). LQ = 0.5 ng/l et LD = LQ /3,33 (nd signifie que le composé n'a pas été détecté, concentration < LD).

Composés	Eaux de transition		Eaux côtières			Eaux de transition			Eaux côtières	
	Affluent de la rivière Cayenne Monsinery	Estuaire de Kourou K15	Estuaire de Kourou K4	Kourou Côte	Iles du Salut Large	Estuaire du Mahury D27, D21, D13			Estuaire du Mahury D9	Mahury Large D5
PCB_7	12,4	20,0	9,3	9,5	8,7	42,4	14,0	30,5	23,7	16,9
PCB_28	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_52	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_35	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_101	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_135	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_105	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_138	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_118	1,4	1,9	0,8	0,7	0,7	6,8	1,4	3,1	1,5	0,8
PCB_153	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_156	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_180	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
PCB_169	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5

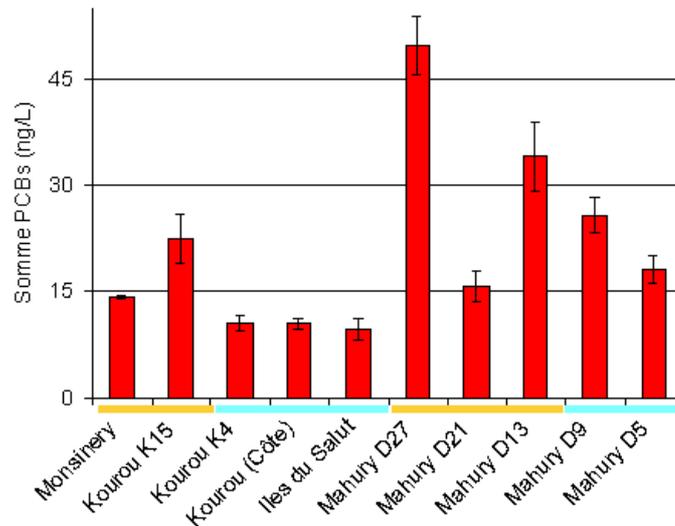


Figure 19 : Somme des PCBs (moyenne de triplicats). Concentrations (ng/l) mesurées par SBSE à chaque station. Les stations réalisées dans les eaux de transitions (estuariers ou affluent de rivière) sont soulignées par une barre jaune et celles des eaux côtières avec une barre bleue.

8.8.3. Teneurs en pesticides

Les concentrations des différents pesticides sont présentées dans le tableau 11. La somme de l'ensemble des pesticides mesurés est représentée par la figure 20.

Les données indiquent que le métazachlore (désherbant) est le composé très largement majoritaire, les concentrations sont comprises entre 148 ng/l (Montsinéry) et 26 ng/l (Mahury "large"). Il n'y a qu'à la station D13 que ce composé n'est pas détecté. En 2008, il n'a été détecté sur aucune des stations (Gonzalez *et al*, 2009a). L'**endosulfan** est mesuré à des concentrations non négligeables à Montsinéry.

Tableau 11 : Teneurs de pesticides en ng/L (moyenne des triplicats).

Composés	Eaux de transition		Eaux côtières			Eaux de transition			Eaux côtières	
	Affluent de la rivière Cayenne	Estuaire de Kourou	Estuaire de Kourou	Kourou	Iles du Salut	Estuaire du Mahury			Estuaire du Mahury	Mahury Large
	Monsinery	K15	K4	Côte	Large	D27	D21	D13	D9	D5
Alpha_BHC	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
beta_BHC	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,08	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
gamma_BHC	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Diazinon	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	4,37	< 0,5
Delta_BHC	< 0,5	< 0,5	1,0	< 0,5	< 0,5	0,9	1,2	2,1	< 0,5	2,5
Aldrine	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Endosulfan	1,9	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Isodrine	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,01	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Dieldrine	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Endrine	0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	0,6	0,5	< 0,5	< 0,5	0,5
Alachlore	< 0,5	1,3	1,8	0,7	< 0,5	0,6	0,5	< 0,5	< 0,5	0,5
Atrazine	< 0,5	3,6	3,7	3,0	2,8	1,2	1,8	1,3	5,2	2,0
Metolachlore	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Metazachlore	148,5	72,8	97,3	63,9	53,6	54,5	32,8	< 0,5	42,2	25,9
Endosulfan sulfate	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
2,4'_DDE	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
4,4'_DDE	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
2,4'_DDD	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
4,4'_DDD	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
2,4'_DDT	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
4,4'_DDT	0,7	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6

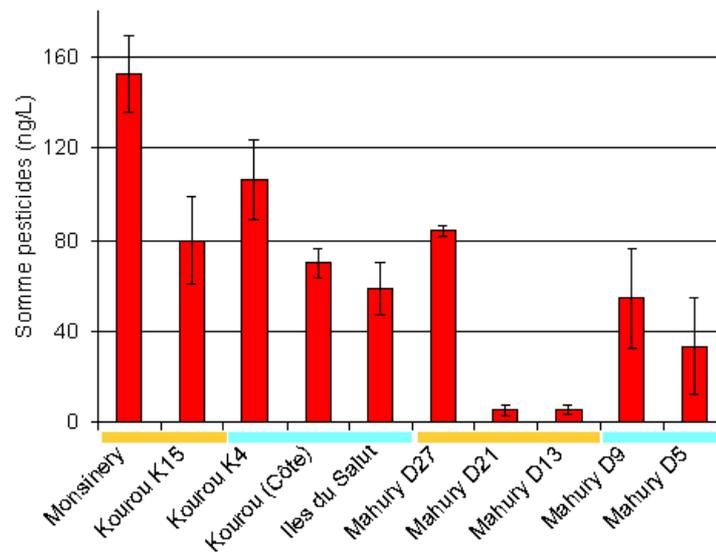


Figure 20 : Somme des pesticides. Concentrations (ng/l) mesurées par SBSE à chaque station. Les stations réalisées dans les eaux de transitions (estuaires ou affluent de rivière) sont soulignées par une barre jaune et celles des eaux côtières avec une barre bleue.

8.9. Discussion des résultats SBSE

Les résultats obtenus mettent en évidence: une concentration maximale en **naphtalène** au niveau de la station Kourou "côte" (fig. 18) ; une tendance à la diminution amont-aval des PCB (essentiellement PCB7) dans les estuaires du Mahury et de Kourou (fig. 19), des teneurs en métazachlore (forme majoritaire des pesticides détectés) maximales à Montsinéry et plus élevées dans les parties amont des 2 estuaires (fig. 20).

Parmi tous les composés mesurés par la technique SBSE, le **naphtalène** est le seul composé faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE qui a été détecté à des niveaux importants. Ce composé fait partie des HAP dits "pétrogéniques", il peut provenir à la fois de sources naturelles (feux de forêt, éruptions volcaniques) et anthropiques (pyrolyse ou combustion incomplète de matières organiques comme le pétrole, le charbon, les ordures ménagères, carburant). Ce composé peut aussi être produit volontairement et utilisé à grande échelle: c'est un produit intermédiaire de synthèse des phtalates (l'acide phtalique est un dérivé du **naphtalène**) et de résines, teintures et répulsifs.

Montsinéry est la seule station où la présence d'**endosulfan** a été mise en évidence.

Quelques composés de la famille des pesticides ont été échantillonnés par SBSE et POCIS. La comparaison des résultats obtenus pour les mêmes composés par les 2 techniques et pour les seules stations de Montsinéry et Kourou "large" (les seules pour lesquelles des mesures POCIS ont pu être réalisées) met en évidence que pour :

- L'**alachlore**, l'**atrazine** et l'**endosulfan**, les résultats obtenus par les 2 techniques sont cohérents, ces composés ne sont pas quantifiables, sauf pour l'**endosulfan** à Montsinéry où des concentrations faibles (LD= 0.4 ng/l) ont été mesurées par SBSE. Cette différence peut être expliquée par le fait que ce composé est en limite du domaine d'application des POCIS par son caractère "fortement apolaire" (log $K_{o/w}$ de 4) alors qu'il est parfaitement adapté à l'extraction par SBSE.
- Le métazachlore, il y a une très grande différence entre les 2 techniques, mesuré par SBSE à des concentrations non négligeables aux stations Montsinéry et Kourou "large", ce composé n'est pas détecté par la technique POCIS. Ces différences sont difficiles à expliquer car la technique POCIS est a priori plus performante que la SBSE dans l'extraction de ce type de composé faiblement polaire (Log K_{ow} de 2.38). Ces écarts pourraient provenir de la plus grande sélectivité du détecteur MS/MS associé à l'analyse des POCIS, alors que le détecteur couplé à la technique SBSE identifierait la présence d'un composé interférent. Ces interrogations pourront être levées lors

des campagnes suivantes, le détecteur de masse couplé à la SBSE pouvant effectuer des analyses en SIM/SCAN dans sa dernière évolution.

Une pollution ponctuelle pourrait aussi expliquer cette différence car l'extraction SBSE est réalisée sur un échantillon ponctuel, alors que la mesure POCIS est « intégrée ». Mais il n'y a que pour ce composé que cette différence est mise en évidence.

Il faut aussi noter que du fait que les mesures SBSE correspondent à une mesure ponctuelle, la comparaison des concentrations mesurées par cette technique dans les masses d'eau de transition et côtières est à faire avec précaution car les concentrations dans les eaux de transition seront très dépendantes du moment de la marée lors du prélèvement. Le cycle de marée conditionne le taux de mélange eau douce/eau salée, donc en grande partie la concentration d'un composé et les variations temporelles (dont la salinité est un bon indicateur) à une station donnée peuvent être très importantes à l'échelle de la journée notamment pour les stations estuariennes.

Les salinités mesurées à chaque station lors du prélèvement SBSE sont présentées dans le tableau 12.

A titre indicatif, les concentrations des différents composés quantifiés en fonction de la salinité sont représentées dans les figures 21 à 23. Les HAPs (fig. 21) n'indiquent pas de tendance particulière, les concentrations mesurées aux différentes stations sont relativement comparables, sauf pour les stations Kourou « côte » et Mahury D9 qui s'individualisent respectivement par les teneurs en naphtalène et benzothiophène les plus élevées.

Les PCBs (7 et 118) sont les seuls composés dont l'ensemble des mesures montre une tendance à la diminution des concentrations en fonction de la salinité (fig. 22) qui pourrait indiquer une dilution des eaux de transition (plus contaminées) par des eaux marines.

L'évolution des concentrations en pesticides (fig. 23) ne montre pas de tendance notable.

Tableau 12 : Salinité mesurée aux différentes stations lors des prélèvements SBSE.

			Salinité
Eaux de transition	Affluent de la rivière de Cayenne	Montsinery	33
	Estuaire de Kourou	Kourou K15	33
Eaux Côtières	Kourou	Kourou K4	33.7
	Iles du Salut	Côte	33.8
		Large	34.2
Eaux de transition	Estuaire du Mahury	Mahury D27	30.8
		Mahury D21	32.2
		Mahury D13	33.4
Eaux Côtières	Mahury	Mahury D9	33.3
	Mahury "Large"	Mahury D5	33

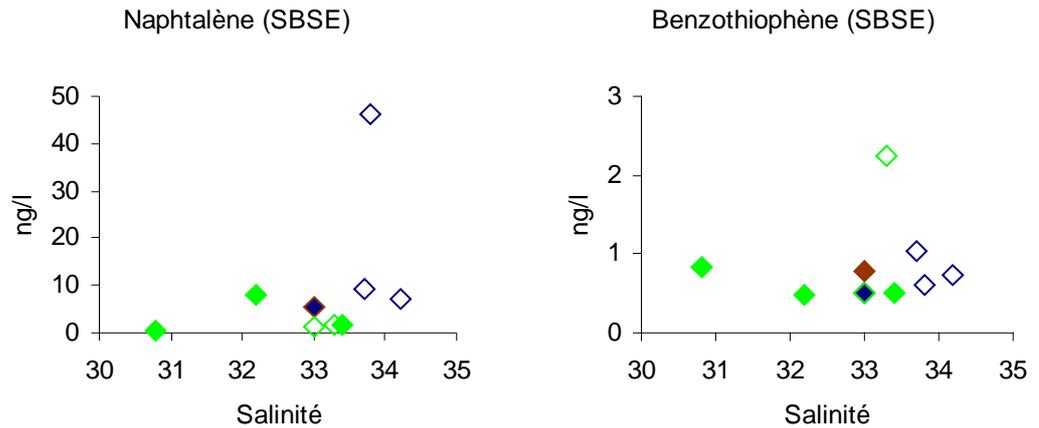


Figure 21 : Concentrations en HAPs (composés dont les concentrations > LD) en fonction de la salinité mesurée lors du prélèvement (en vert : stations Mahury ; en bleu : stations Kourou ; en marron : station Montsinery ; les losanges pleins et vides représentent respectivement les masses d'eau de transition et côtières).

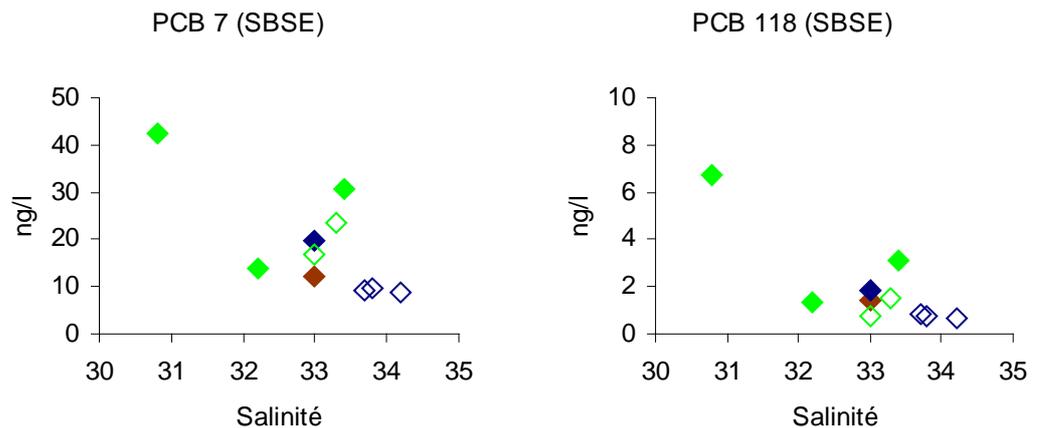


Figure 22 : Concentrations en PCBs (composés dont les concentrations > LD) en fonction de la salinité mesurée lors du prélèvement (en vert: stations Mahury; en bleu: stations Kourou; en marron: station Montsinery; les losanges pleins et vides représentent respectivement les masses d'eau de transition et côtières).

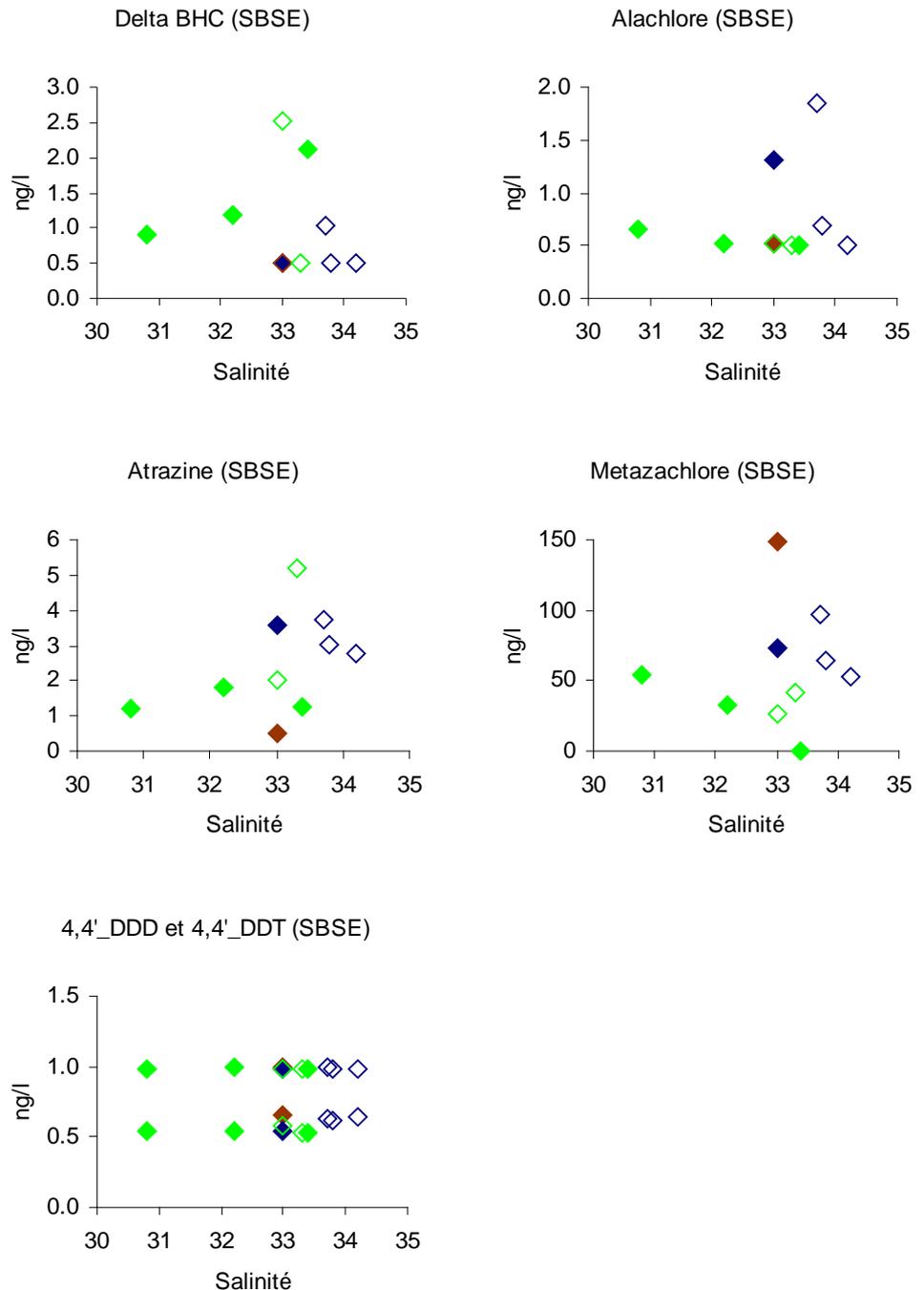


Figure 23 : Concentrations en pesticides (composés dont les concentrations > LD) en fonction de la salinité mesurée lors du prélèvement (en vert: stations Mahury; en bleu: stations Kourou; en marron: station Montsinery; les losanges pleins et vides représentent respectivement les masses d'eau de transition et côtières).

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

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

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

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

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

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

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

Il faut aussi garder à l'esprit que les concentrations mesurées classiquement sont "ponctuelles" (représentatives des conditions à un moment donné), tandis que les échantillonneurs passifs (sauf pour la SBSE) fournissent des concentrations "intégrées" (sur un temps plus ou moins long en fonction du type d'échantillonneur).

Les DGT "normaux" (il existe des DGT "restreints" plus sélectifs) concentrent les cations dissous sous les formes dissoutes "labiles": ions hydratés,

complexes minéraux, "petits" complexes organiques. Cette dernière fraction (organique "labile") est plus ou moins importante en fonction des propriétés du cation métallique (affinité plus ou moins forte pour les composés organiques) et de la nature, ainsi que de la concentration, des ligands organiques présents dans le milieu (Gourlay et Gonzalez, 2010).

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

Ainsi pour un élément donné, les concentrations déterminées "classiquement" seront supérieures ou égales aux concentrations mesurées avec des DGT. Elles seront supérieures dans le cas des éléments dont une partie importante forme des complexes très stables avec la matière organique (c'est par exemple le cas de Cu) et/ou associée à la fraction colloïdale. En revanche, les concentrations DGT seront du même ordre de grandeur que celles obtenues "classiquement" dans le cas des éléments qui ont peu d'affinité pour la matière organique (c'est par exemple le cas de Cd qui en milieu marin est essentiellement sous forme de chlorocomplexes). En ce qui concerne les POCIS, le diamètre des pores de la membrane hydrophile (de l'ordre de 0,1 µm) et les propriétés de la phase solide adsorbante font que seuls les composés hydrophiles "libres" (non associés à des phases organiques dissoutes ou particulières) seront concentrés.

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

Schématiquement, les concentrations déterminées par les échantillonneurs utilisés sont inférieures ou du même ordre que celles mesurées "classiquement". Il est fort probable que si la concentration d'un composé déterminée par échantillonnage passif est supérieure à la NQE, sa

concentration mesurée par les procédures "classiques" aura aussi de grandes chances d'être plus élevée.

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

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

A titre indicatif, les concentrations peuvent être comparées avec les NQE disponibles. Pour les composés faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE.

En ce qui concerne les métaux de la liste des substances prioritaires (Cd, Pb et Ni), même pour les sites où les concentrations sont les plus élevées (Mahury D21, pour Cd; Montsinéry pour Ni; Mahury D27 pour Pb), les C_{DGT} sont très largement inférieures aux NQE-MA (Tab. 13).

Les concentrations des différents composés mesurées aux 2 stations grâce à la technique POCIS montrent qu'en ce qui concerne les pesticides faisant partie de la liste des substances prioritaires, seul le diuron a été détecté mais à des concentrations beaucoup plus faibles que les NQE-MA (Tab. 13).

Pour les alkylphénols, l'octylphénol (4OP) n'a pas été détecté et les concentrations en nonylphénol (4NP) sont largement inférieures aux valeurs seuils (Tab. 13).

Les mesures SBSE montrent que pour les HAP, le seul composé mesuré à des teneurs non négligeables est le naphtalène, dont les concentrations ne dépassent pas la NQE-MA (Tab. 13).

Le seul pesticide détecté à des niveaux importants est le métazachlore qui ne fait pas partie de la liste des substances prioritaires. Par contre, l'endosulfan, faisant partie cette liste, a été mesuré à des concentrations environ quatre fois plus importantes que la NQE-MA, mais inférieures à la concentration maximale admissible.

Tableau 13 : Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour les composés mesurés faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE (NQE-MA: Moyenne Annuelle; NQE-CMA: Concentration maximale admissible; so: sans objet).

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

9. CONCLUSIONS

Suite à une première étude de faisabilité menée en 2008 (Gonzalez *et al*, 2009a), cette campagne a permis de tester le potentiel des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) dans le contexte guyanais.

L'étude réalisée met en évidence l'opérationnalité de ces systèmes notamment en terme de facilité de mise en œuvre. L'un des résultats majeurs a été de pouvoir transférer ces techniques, après 1 journée de formation et une première campagne en 2008, aux acteurs locaux en charge de la surveillance de l'état de la contamination chimique des eaux. Le transfert a essentiellement porté sur la mise en place, la récupération et le conditionnement des échantillonneurs avant envoi aux laboratoires d'analyse. Les données acquises ont contribué à la caractérisation des masses d'eau explorées par rapport à certains contaminants chimiques (métaux, composés organiques hydrophiles et hydrophobes), elles ont permis de mettre en évidence la présence (ou l'absence) de certains contaminants émergents sur lesquels il n'y avait encore aucune information. Les mesures permettent de définir les niveaux moyens d'exposition pour l'ensemble des contaminants suivis, notamment ceux à suivre dans le cadre de la DCE, mais également pour des contaminants émergents.

Les concentrations DGT mesurées peuvent être comparées à celles réalisées, dans le cadre de différents projets, dans des environnements plus ou moins soumis à des contaminations d'origine naturelle ou anthropique. Ces comparaisons indiquent que dans l'ensemble, les concentrations en métaux des différentes masses d'eau ne présentent pas "d'anomalies" particulières par rapport à des sites où la contamination est avérée. Quelques stations s'individualisent par des C_{DGT} relativement élevées pour certains éléments comme Montsinéry pour Co, Ni et Zn, Mahury D21 pour Cd et Mahury D27 pour Pb. Néanmoins, même pour ces sites les concentrations ont très largement inférieures aux NQE-MA de Cd, Ni et Pb.

Les origines des plus fortes concentrations en éléments métalliques peuvent être diverses : anthropique (contaminations locales: piles, batteries... ; pratiques agricoles; rejets urbains) et en partie d'origine naturelle, liée à la nature des sols guyanais et/ou des apports « extérieurs » (amazonie,...).

Il faut noter que les fortes teneurs en métaux traces sous forme particulaire associées aux très grandes quantités de particules apportées (notamment par l'Amazonie) en zone littorale ne se marquent par des niveaux de concentration remarquables dans la colonne d'eau, ce qui indique qu'une partie importante des métaux particuliers sont liés à une fraction peu "labile" (matrice cristalline).

Les pertes de POCIS, liées en grande partie au vandalisme et à des pertes accidentelles, n'ont permis d'obtenir des données que sur 2 stations. Les résultats obtenus confirment néanmoins la pertinence et le caractère opérationnel de leur utilisation. Cette technique a permis de mettre en évidence la présence et de quantifier des traces de pesticides, d'alkylphénols

et de produits pharmaceutiques. Ces données pourront être complétées grâce aux campagnes menées en 2010.

Par rapport aux techniques "classiques", beaucoup plus difficiles à mettre en oeuvre dans le contexte guyanais, cette technique permet d'obtenir une concentration "intégrée" et améliore de façon très importante les limites de détection, ce qui a permis de détecter et de quantifier des certains composés. Les données acquises sont parmi les premières disponibles en milieu marin, notamment dans les eaux guyanaises. Elles mettent en évidence la présence à de faibles niveaux de concentration, de substances comme les pesticides (diuron et terbuthylazine), de substances pharmaceutiques (caféine, théophylline, carbamazépine, terbutaline) et d'alkylphénols (4-Nonylphénol et 4-Nonylphénol monoéthoxylé) aussi bien à Montsinéry que dans les eaux côtières (Kourou).

Les analyses par SBSE ont permis de quantifier des composés hydrophiles à des seuils de l'ordre du ng/l. Cette limite met en évidence certaines contaminations du milieu même à de très faibles niveaux. Des concentrations en endosulfan supérieures à la NQE-MA ont été mesurées à la station de Montsinéry grâce à cette technique.

Il n'y a que pour les éléments métalliques (sauf Ag) que l'on peut noter une différence entre les masses d'eau de transition et côtières. Les concentrations sont sensiblement plus élevées dans les eaux de transition, mais les différences sont faibles, elles ne sont notables (pas plus de 20 à 30% de différence) que pour Co, Cr, Pb et Zn.

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

10. RECOMMANDATIONS

Concernant l'opérationnalité des techniques d'échantillonnage passif dans le contexte guyanais, l'un des premiers problèmes rencontrés est lié à la perte de nombreux mouillages (uniquement dans le cas des POCIS qui nécessitent des temps d'immersion relativement longs). L'expérience acquise dans le

cadre de l'utilisation à grande échelle de ces systèmes dans des environnements très variés (lagunes, lagons, zones portuaires, marinas, mer ouverte...) au cours de différents projets (Méditerranée, La Réunion, Mayotte...) permet de proposer une adaptation des mouillages aux conditions "locales" (c.f. 8.1 et fig. 12) afin d'augmenter le taux de récupération. Suite aux 2 campagnes menées en juillet et octobre 2010, la phase de mise en place des mouillages, ainsi que leur récupération devrait être maîtrisée par le personnel sur place.

A l'avenir, une attention particulière devra être portée à la discrétion des dispositifs sur ces stations. Une information des services concernés devra aussi être largement diffusé afin d'éviter toute récupération intempestive.

Sur place, la préparation des dispositifs, leur conditionnement après récupération ainsi la phase d'extraction SBSE n'ont pas posé de difficulté particulière. La mise en œuvre de ces techniques est accessible à des personnes préalablement formées. Ces opérations requièrent un minimum de conditions de laboratoire adaptées.

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

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

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

Concernant la technique DGT, il semble important, à chaque nouveau lot de DGT utilisé, de faire des mesures des différents métaux dans les résines propres ("blancs résine"), car pour certains éléments les mesures systématiques indiquent que les valeurs des "blancs" peuvent être élevées (notamment pour Zn et Pb) ce qui peut conduire à éliminer certaines valeurs anormalement fortes des triplicats. L'effet de la contamination éventuelle des résines, peut être limité en augmentant le temps d'immersion des DGT, ce qui permet de gagner aussi en sensibilité.

Il conviendrait aussi, afin de valider les conditions de mise en place et de récupération des échantillonneurs, de réaliser des "blancs terrain"

ponctuellement. Ces "blancs terrain" permettraient de contrôler les possibles contaminations lors de la préparation, du transport et du déploiement des DGT.

Certains aspects de la technique POCIS doivent encore être améliorés en matière d'harmonisation des pratiques et de mise à disposition des données de calibration (Rs). La calibration des Rs, pour une gamme plus large de contaminants et pour des conditions d'exposition les plus proches possibles de celles rencontrées dans le milieu, est l'un des axes les plus importants à développer. Les développements en cours (validation de l'utilisation d'un composé traceur) devraient permettre d'évaluer le Rs le plus représentatif des conditions d'exposition de terrain. L'utilisation de PCR (Performance Reference Compounds) est une approche prometteuse permettant de prendre en compte explicitement les conditions d'exposition (Mazzella *et al*, 2007). Ces composés introduits dans la phase réceptrice des POCIS se désorbent en fonction des paramètres d'exposition des POCIS (température, salinité, fouling, agitation du milieu ...). La cinétique de désorption de ces composés permet, après calibration en laboratoire, d'évaluer le Rs "réel" ou du moins le Rs le plus représentatif des conditions d'exposition de terrain. Des POCIS "marqués" avec un PRC ont été utilisés pour les campagnes réalisées à partir de juillet 2010.

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

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

Par ailleurs, la liste des molécules cibles analysables n'est pas figée. Par exemple, les techniques POCIS et SBSE (avec dérivation *in situ*) permettent d'analyser d'autres composés et il existe maintenant des DGT "spécial Hg" qui permettrait de doser cet élément qui fait partie de la liste des substances prioritaires. Il y a aussi d'autres techniques d'extraction/.concentration (de type SPE, SPME) qui permettrait les possibilités de composés mesurables à toute la liste DCE des substances prioritaires et d'améliorer les seuils de détection de certains composés.

Les données obtenues contribuent à l'acquisition des éléments pertinents pouvant être utilisées pour la mise en place de la DCE en Guyane. Ce sont les premières données représentatives de la qualité chimique des masses d'eau prospectées,

Dans le cadre des derniers aménagements de la directive, la priorité porte plutôt sur la mise en place de programme d'évaluation des tendances temporelles, en recherchant pour chacune des substances la matrice (eau, sédiments, biote) la plus pertinente.

Dans le cas des composés hydrophobes, les sédiments et le biote sont souvent recommandés pour évaluer la contamination des eaux. Mais, en fonction d'un grand nombre de paramètres locaux, ces deux matrices ne sont pas toujours les indicateurs les plus adaptés.

Pour le biote, deux approches sont utilisées : analyse des contaminants sur des organismes "autochtones" ou sur des organismes "transplantés" (cagging).

Ces approches présentent de nombreux avantages: mesure intégrée des niveaux de contaminant sous forme "bio-disponible"; bio-concentration dans les tissus par rapport à la colonne d'eau ce qui réduit les difficultés d'analyse et facilite les opérations d'échantillonnage et de traitement. L'une des premières conditions est de pouvoir trouver sur place des gisements d'organismes "bio-intégrateurs" pérennes, répartis de façon cohérente et suffisante (pour couvrir les masses d'eau à surveiller), et dans le cas du cagging, il faut de plus que ces organismes soient suffisamment résistants et peu sensibles aux variations physico-chimiques du milieu (notamment dans le cas des eaux estuariennes de Guyane).

De plus, l'interprétation des données et leur utilisation pour mettre en évidence des tendances temporelles, ou comparer des niveaux de contamination de sites différents, n'est pas toujours possible. Les concentrations en contaminants mesurées dans les bivalves (souvent utilisés dans les programmes de bio-monitoring) seront fonction d'un nombre important de facteurs abiotiques (capacité trophique du milieu, température, MES, hydrodynamique...) et biotiques (cycle sexuel, âge, taille, taux d'ingestion et d'élimination...) qu'il est difficile de prendre en compte pour "normaliser" les mesures afin de pouvoir comparer des sites différents ou d'interpréter une évolution temporelle. Il faut aussi considérer que dans le cas du cagging, le temps de réponse de ces organismes (lié à la cinétique de contamination) nécessite des temps d'intégration relativement longs (plusieurs mois) ce qui rend difficile leur utilisation dans les problèmes d'environnement nécessitant des réponses "rapides". Il faut aussi noter que l'utilisation d'organismes bioindicateurs ne peut, pour des raisons de cycle sexuel, être opérationnelle tout au long de l'année et que dans le cas des contaminants chimiques métabolisés cette approche n'est pas utilisable.

En ce qui concerne la représentativité de la concentration mesurée dans la chair de l'organisme par rapport à la contamination de la masse d'eau, la teneur d'un contaminant dans la chair étant fonction des facteurs cités précédemment et des voies de contamination (phase dissoute et/ou particules), l'ensemble de ces facteurs pouvant être très variables dans

l'espace et le temps, il semble très difficile de mettre en relation directe les concentrations dans l'organisme avec celles de la colonne d'eau.

L'utilisation de la matrice "sédiments", dans le but de pouvoir comparer des zones différentes ou interpréter des variations spatiales (ou temporelles), requiert de mesurer, en plus des contaminants, des paramètres descriptifs et "normalisateurs" (granulométrie, carbonates, Al, COP...) permettant de comparer des zones différentes (à condition qu'une corrélation contaminant/paramètre normalisateur soit mise en évidence).

De plus, en zone littorale (notamment sur la côte guyanaise), du fait des taux de sédimentation et de mélange (de la couche superficielle), on ne pourra retourner sur un site donné qu'après un certain nombre d'années pour pouvoir mettre en évidence une baisse ou une augmentation de la contamination. Les sédiments de surface ne permettent donc pas une évaluation de l'évolution temporelle précise de la contamination (le premier centimètre superficiel pouvant intégrer plusieurs années, qui de plus a de grandes chances d'être "mêlé" et remis en suspension).

Tout comme pour les organismes, il est très difficile de mettre en relation directe la concentration mesurée dans le sédiment avec celle de la masse d'eau. Cette difficulté est en grande partie liée au fait qu'un contaminant est souvent associé à différentes phases particulaires dont certaines ne sont pas "à l'équilibre", que l'on ne connaît pas a priori les phases présentes (ni leur pourcentage, ni la quantité de contaminant associé à chacune de ces phases) et que la concentration du contaminant dans le sédiment sera aussi fonction des processus diagénétiques. Sur un site donné, les variations spatiales des concentrations mesurées dans les sédiments seront souvent le résultat d'un éloignement par rapport à la source et/ou le résultat des variations des caractéristiques des particules (granulométrie, COP...) pouvant être induites par l'hydrodynamique.

Des études de faisabilité dans le contexte guyanais doivent donc être menées pour évaluer les possibilités et les conditions d'utilisation de ces deux matrices.

Les différentes études réalisées (Gonzalez *et al.*, 2009a; 2009b; 2009c; 2010) ont permis de tester le potentiel des échantillonneurs passifs. Les principales conclusions sont que ces techniques permettent: d'analyser très nombreuses substances, y compris les hydrophobes; d'améliorer la qualité des données produites (les échantillonneurs permettant d'atteindre des facteurs de concentration compatibles avec les seuils de quantification requis); une utilisation "tout terrain", faciliter la mise en œuvre par du personnel formé localement et d'abaisser les coûts de la surveillance.

REFERENCES

- Alvarez D.A., Huckins J.N., Petty J.D., Jones Lepp Tammy, Stuer Lauridsen F. Getting T. Goddard J.P., Gravell A. (2007) *Comprehensive Analytical Chemistry* 48. Editor : Greenwood R., Mills G., Vrana B. Passive sampling in environmental monitoring. Chapt 8.
- Arditsoglou A. and Voutsas D. *Environmental Pollution*, 156, (2008), 316-324. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers.
- Belles A. (2009) Calibration des échantillonneurs intégratifs de composés organiques polaires (POCIS™). Rapport Master 2 Chimie, Université Bordeaux 1.
- Bicak N. and Sherrington D.C. (1995) Mercury sorption by “non-functional” crosslinked polyacrylamides. *Reactive and Functional Polymers*, Vol 27, Issue 3, 155-161.
- Budzinski H. Soulier C. Lardy S. Capdeville M.J. Tapie N. Vrana B. Miege C. Ait Aissa. (2009) Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. *Proceeding of the International Conference on Xenobiotics in the Urban Water Cycle (Xénowac)* 11th – 13th March 2009, Cyprus.
- Danielsson L.G., Magnusson B., Westerlund S., Zhong K., 1982, Trace metals determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Analytica. Chim. Acta.* 144, 183-188.
- Davison, W. and Zhang, H. (1994). *In situ* speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367, 546-548.
- Davison, W, Zhang, H, (2001). *In situ* speciation measurements using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure and Applied Chemistry*, 73, 9-15.
- Divis P., Leermakers M., Dočekalová H. and Gao Y. (2005) Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol 382, 7,1715-1719.
- Dočekalová H. and Divis P. (2005) Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta*, Vol. 65, Issue 5, 1174-1178.

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

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

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

Gonzalez J.L., Boutier B. and Griscom S. (2005a) Evaluation of the role of natural organic matter (NOM) on the speciation of metal contaminants: use of passive samplers (DGT). 1st International Workshop on Organic Matter Modeling, WOMM05, Toulon, 16-18 Novembre 2005.

Gonzalez J.L. Kantin R., Casas S., Boutier B. et C. Podeur (2005b) Contaminants métalliques en Méditerranée : mesures à l'aide de capteurs passifs (DGT). Séminaire du programme "MEDICIS", Projet intégré sur la contamination du milieu marin en Méditerranée occidentale, Toulon, 12-13 Octobre 2005.

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

Gonzalez J.L. (2006a). Evaluation de la contamination chimique des eaux marines: utilisation d'échantillonneurs passifs. Séminaire SWIFT "Méthodes alternatives de mesures de la qualité chimique de l'eau". 22 novembre 2006, Paris.

Gonzalez J.L., Boutier B. et Auger D. (2006b). Exemple d'utilisation d'échantillonneurs passifs (DGT) pour l'évaluation de la spéciation des contaminants: Etang de Thau. Séminaire SWIFT "Méthodes alternatives de mesures de la qualité chimique de l'eau". 22 novembre 2006, Paris.

Gonzalez J.L., Boutier B. et Auger D. (2006c). Evaluation de la spéciation des contaminants métalliques dans l'étang de Thau. Colloque du PNEC "Développements récents de la recherche en environnement côtier", 26-28 juin 2006, Nantes.

Gonzalez (2007) in Sauzade D. Andral B., Gonzalez J-L., Galgani F., Grenz C., Budzinski H., Togola A. et Lardy S., 2007. Synthèse de l'état de la contamination du golfe de Marseille. Rapport de synthèse. Programme MEDICIS/METROC, 99 p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., Crenn V., Bretaudeau-Sanjuan J. (2009a). Première évaluation des niveaux de contamination chimique des eaux littorales guyanaises dans le cadre de la préparation du volet "chimie" du contrôle de surveillance DCE - campagne Novembre 2008. Rapport final, Convention IFREMER / DIREN Guyane contrat n° 07/5 210 962/F, 42p.

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

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

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

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

Ifremer, 2004. Réseau de Suivi Lagunaire du Languedoc-Roussillon : Bilan des résultats 2003. Rapport RSL-04/2004, 424p. Chapitre 15 : Etat de la contamination des milieux aquatiques par les pesticides en languedoc-Roussillon.

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

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

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

Mazzella N., Dubernet J-F. and Delmas F. (2007) Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments, *Journal of Chromatography A*, 1154, 42–51.

Munaron D. (à paraître). Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour le suivi des herbicides polaires de la DCE en milieu marin. Rapport interne. Convention Ifremer/Agence de l'Eau RM&C 2007-2008.

Munksgaard N. C. and D.L. Parry (2003) Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 145-149.

Nakhlé K. (2003) Le mercure, le cadmium et le plomb dans les eaux littorales libanaises : apports et suivi au moyen de bioindicateurs quantitatifs (éponges, bivalves et gastéropodes). Thèse de Doctorat de l'Université de Paris 7, 246 p.

Odzak N., Kistler D., Xue H. B., Sigg L. (2002) In situ trace metal speciation in a eutrophic lake using the technique of diffusive gradients in thin films (DGT). *Aquatic. Sci.* 64, 292-299.

Schintu M., Durante L., Maccioni A., Meloni P. Degetto S. and Contu A. (2008) Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques. *Marine Pollution Bulletin*, 57, 832-837.

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

Ternes TA. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Wat Res* 32, 3245-3260.

Togola A., Budzinski H. (2007) Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry*, 79, 6734-6741.

Twiss M.R. and J.W. Moffet (2002). Comparison of copper speciation in coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient thin film techniques. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 1061-1068.

Warnken, K. W., Zhang, H., Davison, W. (2006) Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations. *Analytical Chemistry*, 78, (11), 3780-3787.

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

Weigel, S. (2003). Occurrence, distribution and fate of pharmaceuticals and further polar contaminants in the marine environment. PhD Thesis. University of Hamburg. 136 p.

Zhang H. and Davison W. (1995). Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry*, 67, 19, 3391-3400.

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

Zhang H., Davison W. (2000) Direct In Situ Measurements of Labile Inorganic and Organically Bound Metal Species in Synthetic Solutions and Natural Waters Using DGT. *Anal. Chem.* 72, 4447-4457.

Zhang H., Davison W. (2001) In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure Appl. Chem.* 73, 9-15.

ANNEXES

Journée de formation "Utilisation pratique des techniques d'échantillonnage passif"

Le 19 octobre 2009, différents organismes ont participé à une journée de formation au cours de laquelle ont été abordés le principe de fonctionnement des techniques utilisées (DGT, POCIS, SBSE) et les aspects pratiques (en laboratoire) correspondant à la préparation du matériel qui sera utilisé les jours suivants.

Certains participants ont pu compléter la formation pratique en venant sur le terrain pour suivre les opérations de pose et de récupération des échantillonneurs passifs.

Le support ayant servi à la formation ainsi que le "Guide pour la mise en place, récupération et conditionnement des échantillonneurs passifs (DGT, POCIS et SBSE)" sont présentés en annexe.

Organismes impliqués et participants :

CQEL : Claude Caristan, Josy MATHIAS, Sandrine Roul, Ange Sadikalay

IRD : Daniel Guiral, Mathieu Luglia, Max Sarrazin

IFREMER Guyane : Luis Lampert

Police de l'eau et ONEMA : Sylvie Barnel, Guy de Marnigan, Christian Desiderio

ONEMA : Serge Vogel

DIREN : Aurélie Lotte, Lydie Riera, Laure Verneyre

Agence des aires Marines Protégées : Marion Brichet

PAG : Nicolas Surugue

H2e : Fabrice Brochart