

PEPS LAG : PROJET ECHANTILLONNEURS PASSIFS POUR LA SURVEILLANCE DE LA CONTAMINATION CHIMIQUE DES LAGUNES MEDITERRANEENNES



Crédit Photo : IFREMER – JL Gonzalez



**PEPS LAG : PROJET ECHANTILLONNEURS PASSIFS
POUR LA SURVEILLANCE DE LA CONTAMINATION
CHIMIQUE DES LAGUNES MEDITERRANEENNES**

Fiche documentaire

Numéro d'identification du rapport : RST/LER/LR 13-01 Diffusion : restreinte Validé par : Bruno Andral Adresse électronique : bandral@ifremer.fr		Date de publication : 16/02/2013 Nombre de pages : 79p. Bibliographie : cf page 69 Table Illustration(s) : cf page 74 Langue du rapport : Français
Titre de l'article : PEPS-LAG : Projet échantillonneurs passifs pour la surveillance de la contamination chimique des lagunes méditerranéennes.		
Contrat n°10/3211490 Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>		
Auteurs : D. Munaron, M. Hubert J.-L. Gonzalez, B. Andral N. Tapie, H. Budzinski J. Guyomarch	Organisme / Direction / Service, laboratoire IFREMER / Laboratoire Environnement et Ressources du Languedoc Roussillon (LER-LR), Avenue Jean Monnet, BP171, 34203 SETE cedex. IFREMER / Département Biogéochimie et Ecotoxicologie et LER-PAC, BP330, Zone Portuaire de Brégailhon, 83507 LA SEYNE SUR MER cedex. EPOC / Université de Bordeaux 1, EPOC, UMR 5805, 351 cours de la Libération, 33405 TALENCE. CEDRE / Service Recherche & Développement, 715 rue Alain Colas, CS 41836, 29218 BREST Cedex.	
Cadre de la recherche :	Convention Cadre Ifremer / Agence de l'Eau Rhône Méditerranée & Corse. Contrat n°10/3211490	
Destinataire :	Agence de l'Eau RM&C	
Résumé L'objectif de cette étude est de caractériser le niveau d'exposition des lagunes aux contaminants chimiques, complétant ainsi notre connaissance de la qualité des masses d'eau côtières méditerranéennes françaises. 23 masses d'eau de transition (soit 26 lagunes) réparties sur 7 départements côtiers en LR et PACA ont été échantillonnées au moyen d'échantillonneurs intégratifs (SBSE, POCIS et DGT) entre mai et août 2010. 141 contaminants issus de différentes familles chimiques (pesticides, médicaments, alkylphénols, HAP, PCB et métaux traces) ont été recherchés et leurs teneurs comparées aux Normes de Qualité Environnementales, lorsque celles-ci existent. La plupart des contaminants disposant d'une NQE ne la dépasse pas, à l'exception du cuivre, des insecticides organochlorés de la famille des cyclodiènes, des lindanes et de l'insecticide endosulfan. 20 masses d'eau de transition sur les 23 suivies sont considérées comme étant en mauvais état chimique à cause de ces polluants et seulement 3 (La Palme, Bagnas et Ponant) en bon état vis-à-vis de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Sur les 20 masses d'eau en mauvais état, 19 le sont en raison d'un déclassement par au moins un insecticide organochloré.		
Mots-clés Contaminants chimiques, Echantillonneurs passifs, POCIS, DGT, SBSE, DCE, lagunes, Méditerranée		
Référence du document Munaron D., Hubert M., Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., Andral B., 2013. PEPS-LAG : Projet échantillonneurs passifs pour la surveillance de la contamination chimique des lagunes méditerranéennes. Rapport Ifremer RST/LER/LR 13-01, Février 2013. 79p.		

PEPS-LAG a été un véritable travail collectif. Les auteurs souhaitent remercier ici l'ensemble des personnes qui ont contribué de près ou de loin à sa réussite :

- Particulièrement l'ensemble du personnel du LER-LR (Ifremer, Sète) pour son soutien lors de la préparation, de la mise en place et du retrait des échantillonneurs passifs sur les lagunes languedociennes et de camargue. Ce fut un travail énorme, réalisé de main de maître grâce à vos compétences et votre enthousiasme, ceci dans un contexte pourtant difficile. Cela prouve toute votre valeur. Merci beaucoup à tous !
- Egalement le personnel de la station Ifremer de Corse pour son accueil et son aide précieuse lors des échantillonnages des lagunes Corse et lors de la récupération du matériel. Un merci particulier à Yoann Baldi ainsi qu'aux responsables et acteurs locaux que nous avons pu rencontrer autour des lagunes Corse, qui en plus de nous distiller leur aide toujours précieuse pour voyager sur leurs lagunes, ont été d'une hospitalité exceptionnelle !
- Les responsables et chargés de mission des structures locales de gestion des lagunes qui à différents degrés nous ont aidé dans la mise en œuvre de ce projet et qui attendent maintenant avec impatience les résultats !!
- Mais aussi, les responsables de laboratoire Ifremer Thierry Laugier (LER-LR), Emmanuelle Roque d'Orbcastel (LER-LR) et Bruno Andral (LER-PAC) pour leur soutien indéfectible et leur confiance sans faille dans la réalisation de ce projet.
- Enfin pour finir, l'Agence de l'Eau RM&C et notamment ses responsables Pierre Boissery (PACA) et Chantal Graille (LR) pour leur soutien financier et leur confiance autant que pour leur patience dans l'attente de la remise de ce rapport.

Un grand merci à tous.

1. Introduction	11
2. Matériels et Méthodes	15
2.1. SITES D'ETUDE	15
2.2. ECHANTILLONNAGE PASSIF	17
2.2.1. Intérêt	17
2.2.2. Echantillonneurs utilisés, principe et généralités.....	18
2.2.3. Contaminants chimiques recherchés et Normes de Qualité Environnementales.....	22
2.3. MODE OPERATOIRE DE TERRAIN	26
2.3.1. Choix du type de mouillage	26
2.3.2. Période d'échantillonnage et logistique de terrain	26
2.3.3. Déploiement des échantillonneurs.....	27
2.3.4. Bilan de la récupération des échantillonneurs	29
2.4. TRAITEMENT ET ANALYSE DES ECHANTILLONNEURS PASSIFS	30
2.4.1. DGT	30
2.4.2. POCIS.....	30
2.4.3. SBSE	34
3. Résultats et Discussion	37
3.1. METAUX TRACES / DGT	37
3.1.1. Argent	38
3.1.2. Cadmium.....	39
3.1.3. Chrome	40
3.1.4. Cobalt.....	41
3.1.5. Cuivre	42
3.1.6. Manganèse.....	43
3.1.7. Nickel.....	44
3.1.8. Plomb.....	45
3.1.9. Zinc	46
3.2. PESTICIDES / POCIS	47
3.2.1. Résultats	47
3.2.2. Discussion.....	49
3.3. PRODUITS PHARMACEUTIQUES / POCIS	51
3.4. ALKYLPHENOLS /POCIS	54
3.5. POLYCHLOROBIHENYLS / SBSE.....	56
3.6. HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES / SBSE	56
3.7. PESTICIDES ORGANOCHLORES / SBSE	57
3.7.1. Insecticides Isomères du Lindane	57
3.7.2. Insecticides Cyclodiènes.....	59
3.7.3. Insecticide Endosulfan.....	60
3.7.4. Autres pesticides dosés par SBSE.....	61
3.8. BILAN DE L'ETAT CHIMIQUE DES MASSES D'EAU LAGUNAIRES	62
3.8.1. Bilan quantitatif.....	62
3.8.2. Bilan réglementaire vis-à-vis de la DCE.....	64
4. Conclusions, Recommandations et Perspectives	67
5. Références	69
6. Illustrations	73
6.1. LISTE DES FIGURES	73

sommaire

6.2. LISTE DES TABLEAUX	73
7. Annexes	75
7.1. ANNEXE A : TABLEAUX DES CONCENTRATIONS MOYENNES OBTENUES PAR ECHANTILLONNAGE INTEGRATIF	75
7.1.1. Métaux traces dissous - DGT.....	75
7.1.2. Pesticides - POCIS.....	76
7.1.3. Produits pharmaceutiques - POCIS.....	77
7.1.4. Alkylphenols - POCIS	77
7.1.5. PCBs & HAPs - SBSE.....	78
7.1.6. Pesticides organochlorés - SBSE.....	79

1. Introduction

Le milieu côtier au sens large, est par définition un milieu d'interfaces, à la fois, entre le continent et la mer, entre le milieu des eaux douces et celui des eaux salées, entre les activités humaines qui de tous temps s'y sont concentrées et les écosystèmes marins. Ce milieu côtier est caractérisé sur la façade méditerranéenne française par la présence de nombreuses lagunes, écosystèmes peu profonds aux salinités variables et aux échanges réduits avec la mer. Ces dernières sont aujourd'hui des milieux où de forts enjeux parfois contradictoires s'intercroisent (économiques, patrimoniaux, sociétaux...). A la fois riches et productives de par leur positionnement à proximité des activités humaines et de leurs rejets, les lagunes sont pour les mêmes raisons, des écosystèmes sensibles et soumis à de fortes pressions d'origine anthropique qui menacent parfois leur intégrité physique et biologique. Pour les chercheurs en écologie côtière, il apparaît donc primordial de mieux connaître le fonctionnement actuel de ces lagunes et notamment de déterminer l'ensemble des pressions qui pèsent sur ces milieux afin d'en assurer une meilleure préservation pour les générations futures. Depuis 2000, grâce à la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau –DCE– (Union Européenne, 2000), chercheurs et acteurs locaux disposent dorénavant d'un cadre réglementaire européen, pour aider à améliorer les connaissances et l'état général, écologique et chimique de chacune de ces masses d'eau lagunaires, dites « de transition ».

Parmi l'ensemble des pressions qui pèsent sur les lagunes, la problématique de la contamination chimique est depuis longtemps un sujet d'intérêt, toutefois, elle s'est heurtée pendant de nombreuses années à des problèmes complexes, liés notamment à l'important effet de dilution que subissent les apports anthropiques en milieu côtier. Pendant la période des années 70 à 90, le développement de la chimie analytique et des méthodes alternatives de prélèvement utilisant des organismes vivants intégrateurs (biomonitoring) est venu pallier en partie à ces difficultés pour la gamme des contaminants organiques hydrophobes (PCB, HAP...) et des contaminants métalliques traces (Goldberg, 1975; Claisse, 1989; Andral et al., 2004). Toutefois, malgré ces avancées, une multitude d'autres contaminants au caractère hydrophile (pesticides, médicaments, alkylphenols...), sont restés invisibles aux techniques de biomonitoring. Dans la mesure où il était très difficile d'évaluer leur présence en milieu marin, il était a fortiori encore plus complexe de travailler sur une diminution des sources en amont. Pourtant, **on observe aujourd'hui certains dysfonctionnements dans les écosystèmes** (déclins inexplicables de certaines populations d'arthropodes ou de petits pélagiques, féminisation des peuplements, développement de cancer chez d'autres espèces, faiblesse du recrutement...), qui restent encore difficiles à expliquer mais pourraient être la conséquence d'une présence récurrente de contaminants chimiques à faibles doses dans les eaux (Roche et al., 2000; Roche et al., 2002; Gagnaire et al., 2004; Buet et al., 2006; Gagnaire et al., 2006). **Il est donc urgent d'améliorer notre connaissance de l'exposition réelle des milieux côtiers aux**

contaminants chimiques. Cette connaissance est en effet indispensable à la fois pour développer une recherche en écotoxicologie adaptée aux biocénoses marines et côtières, et permettre d'avancer sur la question des liens pressions/effets, mais aussi pour aider à la mise en place des politiques publiques, notamment en matière de diminution des apports sur les bassins versants ou de mise en place des programmes de surveillance. Les récentes avancées en matière de chimie analytique et de techniques intégratives d'échantillonnage semblent aujourd'hui être en mesure de nous aider à avancer sur cette thématique.

En effet, dans ce contexte, l'utilisation d'échantillonneurs intégratifs a montré toute sa pertinence : là où les techniques classiques marquent le pas, la capacité intégrative des échantillonneurs permet de détecter la présence de contaminants dissous à l'état de traces (Stuer-Lauridsen, 2005; Vrana et al., 2005), ceci même dans les eaux marines (Togola and Budzinski, 2007; Munaron, 2012; Munaron et al., 2012; Gonzalez et al., (à paraître)). Ils permettent d'extraire et de concentrer progressivement, pendant une durée relativement longue (de l'ordre de la journée au mois), des contaminants organiques ou des cations métalliques dissous. L'extraction peut se faire soit *in situ* pour les échantillonneurs intégratifs passifs (par ex : POCIS, DGT) soit sur un échantillon d'eau isolé de son milieu d'origine (SBSE). Dans les deux cas, les quantités accumulées dans les échantillonneurs permettent ainsi de réduire les difficultés analytiques inhérentes aux analyses de traces (amélioration des limites de quantification notamment), sans alourdir leur coût. En 2008, **le projet PEPS utilisant des échantillonneurs passifs à grande échelle (Gonzalez et al., 2009; Munaron et al., 2012), a permis de fournir une première évaluation ponctuelle de la contamination chimique des masses d'eau côtières méditerranéennes françaises.** Outre le fait qu'il a permis de valider la pertinence de l'utilisation des POCIS et des DGT dans les futurs programmes de surveillance du milieu marin côtier (DCE), ce projet a surtout mis en évidence, la plupart du temps pour la première fois, la présence de nombreux contaminants émergents à l'état de traces dans les eaux, tout en faisant ressortir des « hot spot » littoraux. Parmi les 20 masses d'eau échantillonnées, quatre étaient **des masses d'eau de transition** (étangs de Thau, de La Palme, de Berre et de Diane), or elles **sont apparues, notamment Thau et Berre, comme les plus contaminées**, sans toutefois qu'il y ait de dépassement des NQE (Normes de Qualité Environnementale) lorsqu'elles étaient définies. **D'autres lagunes de la façade méditerranéenne française pourraient donc être soumises à des contaminations du même ordre, voire plus importantes du fait de l'ensemble des pressions qui pèsent sur leur bassin versant.**

L'objectif de la présente étude -PEPS-LAG- est donc de caractériser le niveau d'exposition des lagunes aux contaminants chimiques, complétant ainsi notre connaissance de la qualité des masses d'eau côtières méditerranéennes françaises. 26 masses d'eau de transition réparties sur 7 départements côtiers en LR et PACA ont été échantillonnées par échantillonnage intégratif entre mai et

août 2010. **Grâce à l'utilisation conjointe de trois types d'échantillonneurs intégratifs complémentaires (SBSE, POCIS et DGT)**, 141 contaminants issus de différentes familles chimiques (pesticides, médicaments, alkylphenols, HAP, PCB et métaux traces), ont été recherchés sur chaque site. Leurs teneurs ont ensuite été comparées aux Normes de Qualité Environnementales, lorsque celles-ci existent, **afin de statuer sur l'état chimique de chacune des masses d'eau étudiées**, au titre de la DCE.

2. Matériels et Méthodes

2.1. Sites d'étude

Les sites étudiés correspondent aux masses d'eau de transition de la façade méditerranéenne française, et plus particulièrement 23 masses d'eau lagunaires incluses dans le contrôle de surveillance de la DCE. D'ouest en est, il s'agit des étangs de Canet, Salse-Leucate, La Palme, Bages, Campagnol, Vendres, Grand Bagnas, Thau, La Peyrade, Palavasiens ouest (notamment les étangs d'Ingril, Vic et Pierre-Blanche), Palavasiens est (notamment Prévost et Méjean), Or, Ponant, la Marette, Vaccarès, la Palissade, Berre, Bolmon, Vaïne, Biguglia, Diana, Urbino et Palo. Seul le Grand Bras du Rhône, masse d'eau de transition faisant également partie du contrôle de surveillance de la DCE, n'a pas été échantillonné dans le cadre de cette étude, en raison de son caractère non lagunaire (il s'agit d'une masse d'eau de type estuarien). Au total, 26 lagunes ont fait l'objet d'un suivi par échantillonnage intégratif.

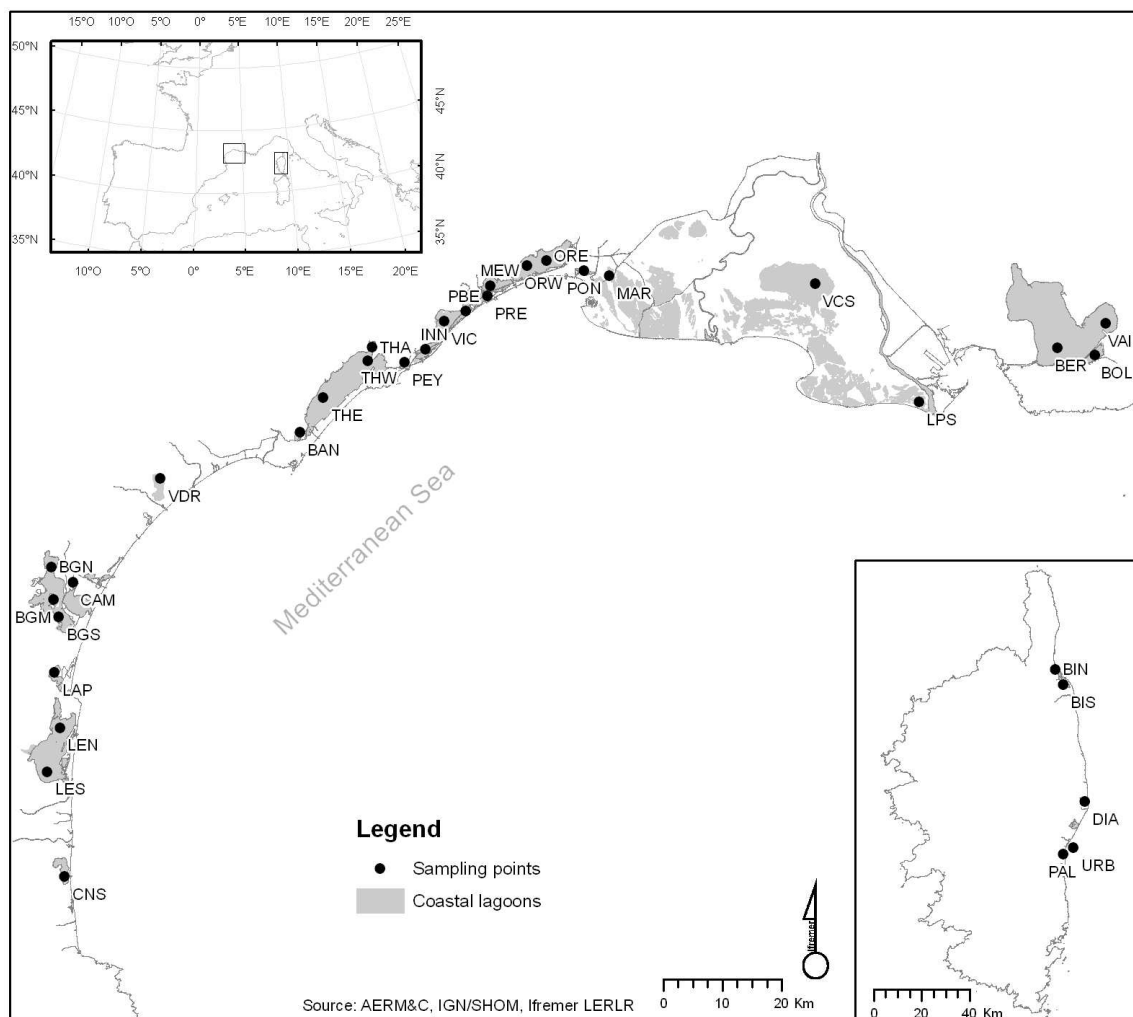


Figure 01 : Carte de localisation des sites d'échantillonnage du projet PEPS-LAG.

Compte tenu de la surface importante de certaines lagunes (Thau, Salses-Leucate, Or) ou de leur hydro-morphologie particulière (Bages-Sigean, Biguglia), une hétérogénéité des teneurs dans les différents sous-bassins semblait probable. Aussi afin de caractériser au mieux chacun des sous-bassins, plusieurs points d'échantillonnages ont été placés sur ces lagunes comme indiqué sur la figure 1. Les étangs de Salses-Leucate, de l'Or et de Biguglia disposent donc de deux points d'échantillonnage (respectivement LEN et LES, ORE et ORW et BIN et BIS, la dernière lettre du code figurant un point cardinal), les étangs de Thau et de Bages disposent de trois points d'échantillonnage : Thau ouest (THW), Thau est (THE) et Thau crique de l'Angle (THA) pour l'étang de Thau, Bages nord (BGN), Bages centre/milieu (BGM) et Bages sud (BGS) pour l'étang de Bages.

33 sites d'échantillonnage répartis sur 26 lagunes ont donc fait l'objet d'un suivi de leur contamination chimique au moyen d'échantillonneurs intégratifs dans le cadre de la présente étude. Les coordonnées des points ainsi que la profondeur des sites sont enregistrées dans le tableau 1.

Tableau 01 : Localisation et profondeur des sites échantillonnés.

Lagunes	Code Point	Coordonnées GPS (WGS84)		Profondeur Point m
		Latitude dd	Longitude dd	
Canet St Nazaire	CNS	42.556783	3.023817	1.0
Salse Leucate (Sud)	LES	42.816673	2.989783	3.5
Salse Leucate (Nord)	LEN	42.883280	3.016570	2.5
La palme	LAP	42.966617	3.006583	1.1
Bages (sud)	BGS	43.050880	3.015800	1.0
Bages (centre)	BGM	43.077830	3.005500	2.5
Bages (Nord)	BGN	43.126920	3.002050	2.0
Campagnol	CAM	43.103505	3.046254	0.9
Vendres	VDR	43.260250	3.229670	0.3
Grand Bagnas	BAN	43.325410	3.521367	0.4
Thau (Ouest)	THW	43.379129	3.571080	4.0
Thau (Est)	THE	43.434290	3.664630	3.5
Thau (Crique de l'Angle)	THA	43.454630	3.674500	2.0
La Peyrade (Palavasiens Ouest)	PEY	43.427932	3.738506	0.5
Ingril (Nord, Palavasiens Ouest)	INN	43.449780	3.785910	0.7
Vic (Palavasiens Ouest)	VIC	43.491490	3.825930	1.5
Pierre-Blanche (Palavasiens Ouest)	PBE	43.506320	3.871650	0.3
Prévost (Palavasiens Est)	PRE	43.521547	3.909543	0.8
Mejean-Perols (Palavasiens Est)	MEW	43.544320	3.922920	0.4
Or (Ouest)	ORW	43.573680	4.000950	0.6
Or (Est)	ORE	43.581170	4.041500	0.6
Ponant	PON	43.564067	4.119367	3.0
Marette	MAR	43.556083	4.172050	0.9
Vacarès	VCS	43.535717	4.602767	2.0
La palissade	LPS	43.351556	4.810597	1.0
Berre	BER	43.426433	5.102433	7.0
Bolmon	BOL	43.413431	5.180156	0.6
Vaine	VAI	43.460400	5.204667	4.0
Biguglia (Nord)	BIN	42.635166	9.452333	1.5
Biguglia (Sud)	BIS	42.576500	9.485833	1.5
Diana	DIA	42.134665	9.540678	2.0
Urbino	URB	41.967000	9.463210	8.3
Palo	PAL	41.946333	9.409833	1.0

2.2. Echantillonnage passif

2.2.1. Intérêt

L'une des principales limites au suivi en routine de la contamination chimique des masses d'eau côtières est liée au fait que la plupart des composés à analyser sont présents à l'état de traces dans une matrice complexe et sous des formes variées (dissoute et/ou particulaire). L'analyse par les techniques "classiques" repose sur l'utilisation de techniques d'échantillonnage "ultra-propres", la mise en oeuvre de méthodes d'extraction/concentration hautement sensibles et enfin sur des analyses complexes (Tableau 2). La plupart des approches classiques mesurent ponctuellement dans l'eau, la concentration "totale" du contaminant (sous forme dissoute et particulaire) et donnent finalement assez peu d'indications sur sa spéciation, responsable de son devenir, sa biodisponibilité et sa toxicité. Ces techniques sont également limitées par le volume du prélèvement qui induit des quantités à extraire et à concentrer qui sont extrêmement faibles dans le contexte des contaminants traces. Cela pose deux problèmes, le premier en lien avec la difficulté d'isoler et de quantifier ces traces par rapport aux matrices complexes rencontrées dans les eaux, le second en lien avec le risque accru de contamination de l'échantillon pendant l'ensemble des opérations de conditionnement du matériel, d'échantillonnage, de filtration et de traitement de l'échantillon avant analyse.

L'utilisation d'échantillonneurs passifs permet d'extraire certains composés de la phase aqueuse et de les concentrer petit à petit sur une phase solide, le tout *in situ* au cours d'une période longue (de l'ordre d'un jour à un mois), réduisant ainsi une partie des difficultés liées à l'analyse dans l'eau des contaminants à l'état de traces (Tableau 2). Ils ne nécessitent aucun déploiement de matériel lourd (systèmes de stockage d'énergie pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration...), car la diffusion des contaminants se fait de manière passive, par simple différence de potentiel chimique entre l'eau et la phase adsorbante (c'est pourquoi on les appelle aussi échantillonneurs intégratifs). Les concentrations mesurées grâce à ces dispositifs intégratifs sont représentatives de la concentration moyenne du contaminant sous forme "dissoute" dans l'eau, donc de sa part biodisponible. Elles sont intégrées dans le temps sur une durée donnée, ce qui permet de diminuer les limites de quantification analytiques et ainsi mettre en évidence des traces ou ultra-traces (ng/L) de contamination. Par rapport aux techniques "classiques", l'échantillonnage intégratif 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. Un inconvénient mineur de cette technique est toutefois de devoir sortir deux fois sur le terrain, la première fois pour immerger les échantillonneurs et la seconde pour les récupérer (cet inconvénient ne concerne pas la SBSE).

La finalité de ces outils est de pouvoir fournir une évaluation de la contamination des masses d'eau fiable, rapide et standardisée entre les eaux souterraines, les eaux de surface continentales et les eaux marines.

Tableau 02 : Comparaison des techniques "classiques" et de l'échantillonnage passif (POCIS, DGT) lors de la recherche de contaminants traces dissous dans l'eau (Bleu = étapes de terrain. Orange = étapes réalisées au laboratoire).

	Prélèvement d'eau classique	Echantillonnage passif
Sur le Terrain	Echantillonnage ponctuel (technique « ultra-propre » avec du matériel préalablement conditionné pour l'analyse de traces)	Echantillonnage passif, <i>in situ</i>
Au laboratoire	Filtration (techniques ultra-propres)	Filtration passive, <i>in situ</i>
	Extraction (salle blanche pour les métaux)	Extraction passive, <i>in situ</i>
	Elution, Concentration & purification	Elution, Concentration & purification
	Analyse	Analyse

2.2.2. Echantillonneurs utilisés, principe et généralités

L'utilisation de trois types d'Echantillonneurs Passifs (EP) permet de couvrir un large champ de contaminants susceptibles d'impacter le milieu marin côtier :

- Les **DGT** (Diffusive Gradient in Thin film) permettent d'obtenir la concentration des métaux dissous les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques);
- Les **POCIS** (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) ciblent quant à eux les composés organiques hydrophiles (par exemple herbicides, fongicides, alkylphénols et substances pharmaceutiques) ;
- Les **SBSE** (Stir Bar Sorptive Extraction) permettent d'analyser les concentrations dissoutes de composés organiques hydrophobes (HAP, PCB et insecticides organochlorés).

Les conditions particulières de mise en œuvre, de traitement et d'analyse des différents échantillonneurs utilisés (DGT, SBSE et POCIS) seront explicitées dans la partie "Protocoles d'utilisation des EP".

2.2.2.1. DGT (Diffusive Gradient in Thin film)

Les DGT 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 l'échantillonnage des cations 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) (Munksgaard and Parry, 2003) 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 et Zn). Ces dispositifs peuvent permettre une mesure des espèces métalliques dissoutes les plus "labiles" pour les organismes avec des temps de réponse, en fonction de la concentration dans le milieu, qui peuvent être très courts (quelques heures).

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

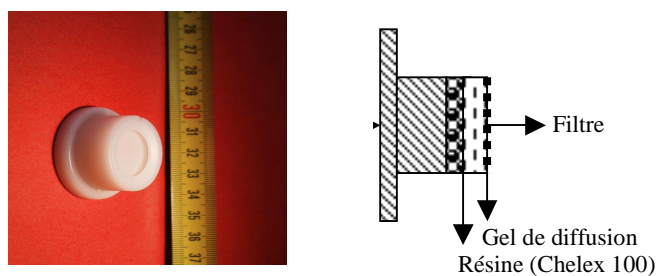


Figure 02 : Photographie et vue en coupe d'un DGT (proportions non respectées)

Tous les DGT utilisés au cours de la présente étude ont été fournis par Lancaster Research Ltd (Angleterre). Au cours de leur immersion, la température de l'eau doit être connue car les coefficients de diffusion varient sensiblement avec la température si bien que la valeur mesurée à 25°C donnée par le fournisseur doit être ajustée. La température doit être mesurée au minimum une fois, lors de la mise en place ou lors de la récupération, car on estime que les variations de températures sont faibles au cours de la période d'exposition des DGT (en moyenne de 2 jours).

2.2.2.2. POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

Les POCIS ont été mis au point par les chercheurs américains de l'USGS au début des années 2000 (Petty et al., 2002; Petty et al., 2004). Aujourd'hui, ils font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance de différents pays: aux Etats-Unis (notamment par différentes agences fédérales: USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service); au Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides). Ils ont été conçus pour l'échantillonnage intégratif des composés organiques hydrophiles. Placés dans l'eau, les POCIS vont alors accumuler de manière intégrative et complètement passive les contaminants chimiques pour lesquels ils possèdent une affinité, ceci par simple différence de potentiel chimique entre l'eau et la phase adsorbante. La durée d'exposition des POCIS est généralement de 3 à 5 semaines.

Tous les POCIS utilisés dans cette étude ont été fabriqués par le laboratoire EPOC de l'université de Bordeaux. Chaque POCIS contient 200 mg de phase solide adsorbante (phase Oasis HLB : copolymère de divinylbenzène et n-pyrrolidone) emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi perméables en polyéthersulfone (PES). Les membranes sont maintenues par deux disques en acier inoxydable serrés en trois points par des vis (Figure 3). La surface totale d'échange avec le milieu est d'environ 41 cm², le rapport entre la surface d'échange et la masse de phase adsorbante est de l'ordre de 200 cm².g⁻¹.

S'ils peuvent être utilisés tels quels en analyse qualitative (présence/absence), les POCIS nécessitent d'être "calibrés" préalablement en conditions de laboratoire "contrôlées" pour passer à l'analyse quantitative et évaluer la concentration "moyenne" dans l'eau au cours de la période d'exposition (ou TWAC : Time Weighted Average Concentration). Lors de ces calibrations, le taux d'échantillonnage des POCIS (Rs) constitue le paramètre à déterminer : il s'agit du volume d'eau épuré par unité de temps. Le Rs est propre à chaque molécule. Il est contrôlé par les conditions hydrodynamiques (Alvarez et al., 2004), par les conditions de biofouling (Harman et al., 2009) et par les conditions physico-chimiques, telles que le taux de matière organique dissoute, le pH (Li et al., 2011) et la température de l'eau (Li et al., 2010) qui influencent notamment les propriétés de diffusion des composés à échantillonner. En revanche, il est indépendant de la concentration dans le milieu. La connaissance du Rs pour une molécule donnée, ainsi que la quantité de contaminant adsorbée sur la phase du POCIS et le temps d'immersion de ce dernier permettent d'estimer la concentration moyenne d'un composé donné sous forme dissoute (TWAC). Des mesures de température et de salinité ponctuelles sont nécessaires pour ajuster au plus près les Rs aux conditions de terrain, toutefois, lorsque ces derniers varient peu sur des conditions d'exposition côtières de un mois, des mesures lors de la pose et de la relève des POCIS sont généralement suffisantes.

Une nouvelle approche est actuellement en cours de développement pour standardiser l'ajustement des Rs par rapport aux conditions de terrain, grâce à l'utilisation de Composés de Référence de la Performance (PRC). Le principe est simple, la phase adsorbante des POCIS est dopée avant l'exposition avec un

composé témoin, non présent dans l'environnement, analytiquement non interférent et dont le comportement est (si possible) proche des contaminants à échantillonner. Les concentrations initiales contenues dans la phase adsorbante sont alors connues et sont comparées aux concentrations finales (après exposition). On estime à l'heure actuelle que la perte de PRC dans l'environnement pendant l'exposition suit une cinétique connue, le plus souvent inverse par rapport à l'accumulation des contaminants, et affectée par les mêmes déterminants que le Rs (hydrodynamisme, fouling...). L'évaluation de la quantité de PRC perdue par chaque POCIS permet théoriquement de réajuster les cinétique d'accumulation de chaque substance dans chaque POCIS de manière indépendante, en tenant compte des possibles variations des conditions d'exposition de chacun (Mazzella et al., 2010; Harman et al., 2011a). Dans le cadre de PEPS-LAG, des composés deutérés ont été utilisés comme PRC dans les POCIS exposés (DIA-d5 pour les pesticides et caféine-C13 pour les produits pharmaceutiques). La méthode classique de détermination des TWAC et celle avec PRC pourront ainsi être comparées pour ces deux groupes de contaminants.

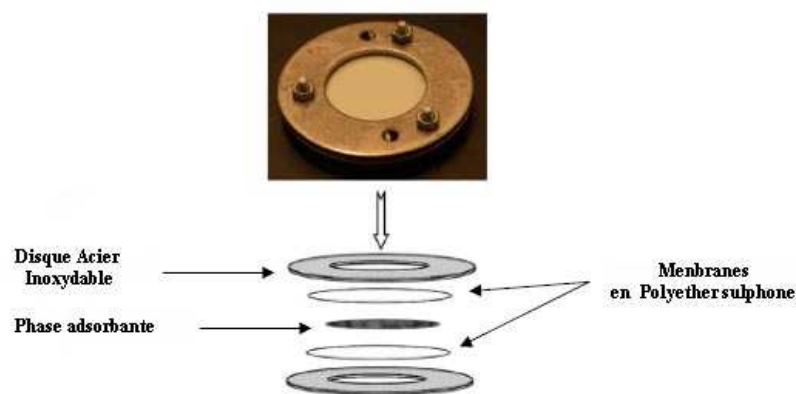


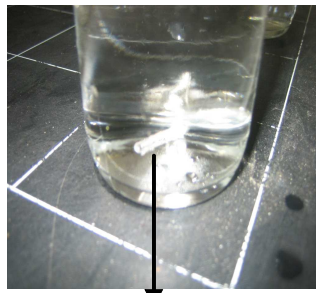
Figure 03 : Photographie et schéma éclaté d'un POCIS.

2.2.2.3. SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)

La technique SBSE permet d'extraire et concentrer des composés organiques hydrophobes. Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur 0,5 à 1 mm (en fonction des applications) recouvre un barreau d'agitation aimanté (« twister ») de 20 mm de long plongé dans l'échantillon d'eau à analyser (Figure 4). Après la phase d'extraction (en batch) qui dure quelques heures et pendant laquelle le barreau est mis en agitation 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, PCB, insecticides organochlorés) et les dix pesticides de l'Annexe X de la DCE. En ce qui concerne son application pour les eaux marines, cette approche a été validée pour les HAP et publiée par l'Ifremer et le CEDRE (Roy et al., 2005).

Technique hybride entre l'échantillonnage classique et l'échantillonnage intégratif au sens strict, la technique SBSE nécessite toutefois le prélèvement d'un échantillon d'eau ponctuel représentatif de la masse d'eau à étudier (500 mL minimum). Cet échantillon est ensuite ramené au laboratoire où la phase d'extraction par les barreaux "SBSE" est réalisée avant l'analyse. Les extractions SBSE sont, pour chaque échantillon, réalisées en triplicat.



Barreau SBSE

Figure 04 : Barreau SBSE dans un échantillon d'eau.

2.2.3. Contaminants chimiques recherchés et Normes de Qualité Environnementales

2.2.3.1. Contaminants chimiques recherchés

Les contaminants recherchés par les trois techniques d'échantillonnage passif utilisées dans cette étude sont au nombre de 141. Ils ont été définis sur la base des échantillonneurs utilisés, des capacités analytiques des laboratoires partenaires et des listes prioritaires de la DCE. Ils sont listés ci-dessous par grandes familles chimiques :

- Les 9 métaux dissous suivants par la technique DGT :
Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn.
- Les contaminants organiques hydrophiles suivants par la technique POCIS :

Les 53 pesticides : 1,2,4 dichlorophénylurée (124 dcpu), 1,3,4 dichlorophénylurée (134 dcpu), 1,3,4 dichlorophényl(3)méthylurée (dcpmu), acétochlor, acétochlor ESA, acétochlor OA,alachlor, améthryn, atrazine, atrazine2hydroxy, azoxystrobine, bentazone, carbendazime, carbétamide, carbofuran, chlorotoluron, chlorsulfuron, cyanazine, cyromazine, deséthylatrazine (DEA), desisopropylatrazine (DIA), diflufénican, dimétachlor, diuron, diméthyltolylsulfamide (DMST), diméthylphenylsulfamide (DMSA), flazasulfuron, fluazifop-p-butyl, flusilazole, hexazinone, hydroxysimazine, imidaclopride, irgarol, isoproturon, linuron, métazachlor, méthiocarb, métolachlor, métolachlor ESA, métolachlor OA, métoxuron, métsulfuron-méthyl, nicosulfuron, prométhrin, propazine, propiconazole, prosulfuron, pyméthrozone, simazine, terbuthryn, terbuthylazine, terbutylazine deséthyl (DET), thiaméthoxan.

Les 21 substances pharmaceutiques (antalgiques, anti-épileptiques, anti-dépresseurs...) : alprazolam, amitriptiline, aspirine, bromazepam, caféine, carbamazépine, clenbuterol, diazepam, diclofénac, doxepine, fluoxetine, gemfibrozil, ibuprofène, imipramine, kétoprofène, naproxène, nordiazepam, paracétamol, salbutamol, terbutaline, théophylline.

Les 6 alkylphénols : 4-Nonylphénol (4 NP), 4-*tert*-Octylphénol (4 OP), Acide Nonylphénoxy acétique (NP1EC), Bisphénol A (BPA), 4-Nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), 4-Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO).

- Les contaminants organiques hydrophobes dissous par la technique SBSE :

Les 20 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) : naphthalène, benzothiophène, biphényl, acénaphtylène, acénaphtène, fluorène, dibenzothiophène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(b+k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(e)pyrène, pérylène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)perylène.

Les 12 congénères de Poly Chloro Biphenyls (PCB) : n°7, 52, 35, 101, 105, 118, 135, 138, 153, 156, 169, 180.

Les 20 pesticides organo-chlorés : isomères de l'hexachlorocyclohexane (α , β , γ , δ -HCH), cyclodiènes (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine), les isomères du DDT et leurs métabolites (2,4'-DDE, 4,4'-DDE, 2,4'-DDD, 4,4'-DDD, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT), et les autres pesticides suivants (alachlor, métazachlor, métolachlor, diazinone, endosulfan ($\alpha+\beta$), endosulfan sulfate.

2.2.3.2. Substances prioritaires et Normes de Qualité Environnementales (NQE)

La DCE définit la Norme de Qualité Environnementale (NQE) comme étant « la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Des NQE ont été définies par la DCE (Union Européenne, 2001) sur la base des résultats écotoxicologiques disponibles, afin de garantir le bon état chimique et écologique des masses d'eau. Les concentrations mesurées avec les échantillonneurs passifs peuvent être comparées à ces NQE, et notamment aux NQE-MA (NQE définies par rapport à des teneurs moyennes annuelles) qui sont plus proches des concentrations moyennes obtenues avec les DGT et les POCIS.

Afin de définir le bon état chimique des masses d'eau, 41 substances prioritaires et dangereuses prioritaires ont été listées dans les annexes 9 et 10 de la DCE. Ce sont des substances considérées comme persistantes, bioaccumulables et toxiques. En milieu marin, 34 substances doivent être suivies, car 7 substances ne peuvent l'être en raison de leur volatilité (benzène, 1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène). 9 autres substances pertinentes n'ont pas été recherchées lors de cette étude en raison de leur incompatibilité avec les techniques de prélèvement utilisées. Il s'agit des contaminants suivants : pentabromodiphényléther, C10-13 chloroalcanes, diéthylhexylphtalate (DEHP), hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène, pentachlorophénol, pentachlorophénol, tributylétain et trichlorobenzène. Les NQE des contaminants prioritaires recherchés dans cette étude sont présentés dans le tableau 3.

A côté de ces polluants prioritaires, de nouvelles NQE ont récemment été définies par la DCE (République Française, 2010), pour des substances moins toxiques a priori mais recensées comme étant déversées en quantité significative dans les eaux et donc potentiellement polluantes et dangereuses pour l'écosystème. Ces nouvelles NQE doivent garantir le bon état écologique des masses d'eau, elles concernent les substances suivantes : quatre métaux traces dissous (arsenic, chrome, cuivre et zinc) et 5 herbicides hydrophiles (chlorotoluron, oxadiazon, linuron, 2,4 D, 2,4 MCPA). Les NQE des composés recherchés par échantillonnage passif au cours de cette étude sont présentées dans le Tableau 4.

L'ensemble des substances contenues dans les tableaux 3 et 4 feront l'objet d'une comparaison entre les teneurs observées par échantillonnage passif dans les eaux des lagunes et leur NQE réglementairement définie par la DCE.

Tableau 03 : Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour les contaminants recherchés faisant partie des listes des substances prioritaires dangereuses de la DCE. (MA = Moyenne Annuelle, CMA = Concentration maximale admissible, LD = Limite de Détection

	NQE-MA	NQE-CMA	LD requise
	Eaux de transition / Eaux marines (ng/L)	Eaux marines (ng/L)	(1/3 de la NQE-MA)
METAUX			
Cd	200	1500	67
Pb	7 200	s.o.	2 400
Ni	20 000	s.o.	6 667
PESTICIDES DIVERS			
Alachlore	300	700	100
Atrazine	600	2 000	200
Chlorfenvinphos	100	300	33
Chlorpyrifos	30	100	10
Diuron	200	1 800	67
Endosulfan	0,5	4	0,2
Isoproturon	300	1 000	100
Simazine	1 000	4 000	333
Trifluraline	30	s.o.	10
PESTICIDES ORGANO-CHLORES			
Pesticides cyclodiènes (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)	$\Sigma=5$	s.o.	1,7
Hexachlorocyclohexane (α , β , γ , δ -HCH)	$\Sigma=2$	$\Sigma=20$	0,7
DDT total (4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT)	25	s.o.	8
para-para-DDT (4,4'-DDT)	10	s.o.	3
ALKYLPHENOLS			
Nonylphénol 4 NP	300	2 000	100
Octylphénol 4OP	10	s.o.	3
HAP			
Naphtalène	1 200	s.o.	400
Anthracène	100	400	33
Fluoranthène	100	1 000	33
Benzo(b+k)fluoranthène	$\Sigma=30$	s.o.	10
Benzo(a)pyrène	50	100	17
Benzo(g,h,i)pérylène + Indéno(1,2,3-cd)pyrène	$\Sigma=2$	s.o.	0,7

Tableau 04 : NQE pour les substances recherchées spécifiques de l'état écologique de la DCE.

NQE-MA	
Eaux de transition / Eaux marines (ng/L)	
METAUX	
Cr	3 400
Cu	1 400
Zn	7 800
PESTICIDES	
Chlorotoluron	5 000
Linuron	1 000

2.3. Mode opératoire de terrain

2.3.1. Choix du type de mouillage

Les structures utilisées pour exposer les échantillonneurs passifs (POCIS et DGT), ont été géo-localisées afin de faciliter leur localisation et la récupération des échantillonneurs (Tableau 1). Compte tenu de la variété des écosystèmes lagunaires échantillonnés, trois types de mouillages ont pu être utilisés :

- Pour les masses d'eau disposant de structures fixes (tables conchyliques, structures métalliques ou bouées ancrées...) comme sur les étangs de Thau, Prévost ou Diana, les échantillonneurs ont été fixés à mi-profondeur sur un bout en polypropylène (8 mm), légèrement lesté (5 kg), et fixé aux structures existantes en surface.
- Pour les masses d'eau ne disposant pas de structures fixes, et d'une profondeur supérieure à 1 mètre, un mouillage léger et autonome a été réalisé comme décrit précédemment dans le projet PEPS (Gonzalez et al., 2009), ce dernier a toutefois été plus lourdement lesté (50 kg). Les échantillonneurs ont été placés au milieu de la colonne d'eau, les DGT étant toujours placés 50 cm au-dessus des POCIS. Ce type de mouillage a été utilisé par exemple sur les étangs de Leucate (LEN & LES), Bages (BGM & BGN), Vic, Ponant, Berre...
- Pour les masses d'eau peu profondes (profondeur inférieure ou égale à 1 mètre) et ne disposant pas de structures fixes, de petites structures métalliques en forme de tables à 4 pieds (de 20 cm de hauteur) ont été immergées. Les échantillonneurs ont été accrochés dessus afin de permettre leur maintien dans la colonne d'eau sans jamais entrer en contact avec les sédiments ni être exondés. Chaque table a été lestée (25 kg) pour éviter son retournement et une petite bouée de sub-surface y a été accrochée, afin de faciliter les étapes de localisation et de récupération. Cette technique a permis l'échantillonnage de masses d'eau de très faible profondeur (jusqu'à un minimum de 30 cm), telles que les étangs de Vendres, du Grand Bagnas, de La Peyrade ou de Pierre-Blanche par exemple.

2.3.2. Période d'échantillonnage et logistique de terrain

L'ensemble de la logistique de terrain en matière d'organisation, de moyens humains et matériels, a été assurée par le laboratoire IFREMER de Sète (LER-LR) avec le soutien ponctuel de structures locales de gestion et du laboratoire IFREMER de Bastia (concernant les lagunes de Corse).

Compte tenu du nombre de lagunes étudiées, et de leur répartition géographique, les sorties sur le terrain pour le déploiement et la récupération des échantillonneurs se sont étalées pendant presque trois mois, du 26 mai au 19 août

2010. Sur chaque site, trois sorties (3 visites) ont été nécessaires pour mener à bien l'échantillonnage complet de la station. Généralement, ces sorties se sont organisées de la manière suivante : 1^{ère} sortie, prélèvement pour la SBSE, puis pose des mouillages et des échantillonneurs POCIS et DGT, 2^{ème} sortie, relève des DGT et 3^{ème} sortie, relève des POCIS. En pratique, compte tenu des aléas météorologiques, le prélèvement SBSE a du parfois être réalisé lors de l'une des sorties suivantes, de même, les DGT ont pu être immergés lors de la sortie n°2 et relevés en fin de manip, en même temps que les POCIS.

Lors de chaque visite de terrain, la température de l'eau, la salinité et l'oxygène dissous ont été mesurés ponctuellement au moyen de sondes de terrain WTW. L'ensemble des données de terrain sont consignées dans les tableaux 5, 6 et 7, respectivement pour l'exposition des POCIS, des DGT et la SBSE.

Tableau 05 : Période et durée d'exposition des POCIS et mesures physico-chimiques réalisées lors des opérations de pose et de retrait.

Code Point	Immersion POCIS				Relève POCIS			Durée exposée jours
	Date & Heure	Temp. °C	Salinité	O ₂ mg/L	Temp. °C	Salinité	O ₂ mg/L	
CNS	08/06/10 10:40	22.7	14.9	6.1	25.6	18.7	5.6	22.07
LES	09/06/10 13:20	24.6	32.5		23.6	31.4	8.3	18.97
LEN	09/06/10 12:15	21.7	34.2		23.6	33.1	7.8	18.97
LAP	08/06/10 14:55	22.9	19.2	4.8	25.5	28.4	9.0	21.98
BGS	28/05/10 12:35	20.6	35.0	8.6	18.9	34.8	8.9	19.93
BGM	28/05/10 13:10	21.2	26.9	8.9	18.9	29.6	8.1	19.88
BGN	28/05/10 13:35	21.5	23.6	7.4	18.5	25.3	8.1	19.84
CAM	26/05/10 16:40	24.8	10.4	11.9	20.0	0.0	7.5	20.98
VDR	30/06/10 17:00	27.7	9.2	17.7	29.2	10.5	14.8	27.89
BAN	30/06/10 15:35	28.8	6.2	11.6	30.5	6.8	12.1	28.05
THW	23/06/10 10:40	19.5	37.1	7.0	24.9	37.5	6.5	14.95
THE	23/06/10 09:45	19.3	37.0	6.7	24.8	37.5	6.2	14.97
THA	23/06/10 10:05	19.5	36.8	8.9	24.9	37.5	5.8	14.95
PEY	02/06/10 15:25	25.8	34.4	8.7	24.5	24.6	12.5	21.92
INN	20/07/10 15:45	29.1	39.2	7.3				
VIC	20/07/10 15:15	28.0	34.8	10.0		POCIS perdu		
PBE	20/07/10 14:54	29.2	38.7	12.0		POCIS perdu		
PRE	20/07/10 11:40	25.7	36.7	6.5		POCIS perdu		20.99
MEW	20/07/10 14:10	28.5	26.4	6.1				20.92
ORW	20/07/10 13:00	27.6	19.0	8.2		POCIS perdu		
ORE	20/07/10 12:40	27.5	17.5	7.9	24.0	20.1	8.1	20.93
PON	04/06/10 10:30	20.1	34.1	13.6	19.2	32.1	13.3	20.00
MAR	04/06/10 12:20	23.2	7.4	8.3	22.1	6.8	9.5	19.98
VCS	15/06/10 11:05	22.0	14.4	7.7	27.0	13.2	6.9	20.00
LPS	15/06/10 14:45	21.9	0.7	9.2	26.1	0.8	8.9	20.94
BER	19/07/10 11:20		24.5					30.99
BOL	19/07/10 14:15				24.8	7.6	12.4	30.93
VAI	19/07/10 12:30							31.02
BIN	15/06/10 10:00	25.8	6.7	7.2	28.0	17.0		20.00
BIS	15/06/10 09:20	24.7	3.5	7.7	27.6	4.2		20.01
DIA	14/06/10 11:25	25.9	36.6	6.0	29.3	37.2		24.05
URB	14/06/10 15:00	26.5	34.1	7.4	30.0	35.8		23.81
PAL	14/06/10 16:50	29.0	34.8	16.1	30.0	35.5		23.78

2.3.3. Déploiement des échantillonneurs

Lors de l'une des trois visites de terrain, généralement la première, et avant toute autre opération, un prélèvement d'eau en vue d'une analyse SBSE a été réalisé sur

site, moteur arrêté, main gantée et flacon immergé au vent de l'embarcation. Après trois rinçages avec l'eau à prélever, le flacon de 500 mL rempli aux $\frac{3}{4}$ a ensuite été conservé fermé, debout, en glacière réfrigérée jusqu'au retour au laboratoire (sous 8 h maximum), où il a été placé à -25°C jusqu'à analyse. Une fois le prélèvement d'eau pour la SBSE réalisé, 3 DGT et 6 POCIS ont été immergés sur la structure adéquate (cf § Choix du type de mouillage), pendant une durée moyenne proche de 2 jours pour les DGT et de 21 jours pour les POCIS. La durée exacte d'exposition pour chaque échantillonneur et chaque site est indiquée dans les Tableaux 5 et 6. Le mode opératoire utilisé pour la mise en place et le retrait des POCIS et des DGT sur le terrain a été décrit précédemment par Gonzalez et al., 2009, aussi il ne sera pas rappelé ici. Après exposition in-situ, les échantillonneurs POCIS et DGT ont été rincés à l'eau UP, conditionnés dans des sacs étanches et protégés de papier bulle, puis les POCIS ont été stockés à -25°C et les DGT à $+4^{\circ}\text{C}$ dans l'attente de leur analyse.

Tableau 06 : Période et durée d'exposition des DGT et mesures physico-chimiques réalisées lors des opérations de pose et de retrait.

Code Point	Immersion DGT			Relève DGT			Durée exposée jours
	Date & Heure	Temp. °C	Salinité	O ₂ mg/L	Temp. °C	Salinité	
CNS	08/06/10 10:40	22.7	14.9	6.1	19.5	20.0	1.99
LES	09/06/10 13:20	24.6	32.5		23.6	31.4	18.97
LEN	09/06/10 12:15	21.7	34.2		20.8	34.6	4.97
LAP	25/06/10 10:15	22.0	26.6	9.3	25.5	28.4	5.17
BGS	28/05/10 12:35	20.6	35.0	8.6			6.99
BGM	28/05/10 13:10	21.2	26.9	8.9			6.94
BGN	28/05/10 13:35	21.5	23.6	7.4			6.86
CAM	26/05/10 16:40	24.8	10.4	11.9	20.9	2.8	5.98
VDR	30/06/10 17:00	27.7	9.2	17.7	26.7	9.3	1.72
BAN	30/06/10 15:35	28.8	6.2	11.6	27.3	6.4	1.84
THW	06/07/10 10:55	24.8	37.5	6.2	24.9	37.5	6.5
THE	06/07/10 09:30	24.8	37.4	6.7	24.8	37.5	6.2
THA	06/07/10 09:45	23.6	37.5	6.1	24.9	37.5	5.8
PEY	02/06/10 15:25	25.8	34.4	8.7	25.9	36.6	10.9
INN	20/07/10 15:45	29.1	39.2	7.3	29.3	39.2	5.8
VIC	20/07/10 15:15	28.0	34.8	10.0	28.7	35.5	9.4
PBE	20/07/10 14:55	29.2	38.7	12.0	29.4	39.6	7.7
PRE	20/07/10 11:40	25.7	36.7	6.5	26.7	36.5	5.2
MEW	20/07/10 14:10	28.5	26.4	6.1	29.1	27.3	8.8
ORW	20/07/10 13:00	27.6	19.0	8.2	28.2	18.8	8.4
ORE	20/07/10 12:40	27.5	17.5	7.9	28.2	18.0	9.3
PON	04/06/10 10:30	20.1	34.1	13.6	22.2	31.0	7.5
MAR	04/06/10 12:20	23.2	7.4	8.3	25.8	7.7	6.4
VCS	15/06/10 11:05	22.0	14.4	7.7	21.5	14.6	7.9
LPS	15/06/10 14:45	21.9	0.7	9.2	21.3	0.7	9.6
BER	19/07/10 11:20		24.5		21.2	35.0	2.8
BOL	19/07/10 14:15				26.8	6.1	6.0
VAI	19/07/10 12:30				27.8	24.5	7.0
BIN	15/06/10 10:00	25.8	6.7	7.2	26.0	8.0	2.00
BIS	15/06/10 09:20	24.7	3.5	7.7	25.3	3.8	1.99
DIA	14/06/10 11:25	25.9	36.6	6.0	27.1	36.8	2.07
URB	14/06/10 15:00	26.5	34.1	7.4	26.7	34.2	1.96
PAL	14/06/10 16:50	29.0	34.8	16.1	29.0	34.9	1.65

2.3.4. Bilan de la récupération des échantillonneurs

Les pourcentages de récupération sont de 100% pour les DGT et 88% pour les POCIS et le pourcentage de réalisation est de 97% pour la SBSE. 4 cages POCIS ont été volées sur les étangs d'Ingril, de Vic, de Pierre-Blanche et de l'Or (ORW), ceci entre la relève des DGT et celle des POCIS. Le mouillage sur Vic a été retrouvé avec ses bouts sectionnés au niveau du POCIS et les petites tables métalliques posées sur les autres lagunes n'ont pas été retrouvées du tout. Malgré cela, l'ensemble des préconisations définies dans le cadre du projet PEPS (Gonzalez et al., 2009) a donc porté ces fruits car on observe une nette amélioration du pourcentage de récupération pour les POCIS, alors même que l'étude PEPSLAG se focalise sur des milieux qui sont beaucoup plus fréquentés, donc plus propices au phénomène de vandalisme. Phénomène beaucoup plus rare, un prélèvement pour la SBSE n'a pu être réalisé sur l'étang de Leucate (LES) en raison de conditions météorologiques compliquées (fort vent) et récurrentes lors des trois sorties sur ce site.

Tableau 07 : Date de prélèvement d'eau pour la SBSE et mesures physico-chimiques associées.

Code Point	Prélèvement Eau pour SBSE			
	Date & Heure	Temp. °C	Salinité	O ₂ mg/L
CNS	08/06/10 10:40	22.7	14.9	6.1
LES	Prélèvement n'a pu être réalisé			
LEN	14/06/10 11:30	20.8	34.6	7.0
LAP	08/06/10 14:55	22.9	19.2	4.8
BGS	28/05/10 12:35	20.6	35.0	8.6
BGM	28/05/10 13:10	21.2	26.9	8.9
BGN	28/05/10 13:35	21.5	23.6	7.4
CAM	01/06/10 16:20	20.9	2.8	9.0
VDR	30/06/10 17:00	27.7	9.2	17.7
BAN	30/06/10 15:35	28.8	6.2	11.6
THW	23/06/10 10:40	19.5	37.1	7.0
THE	23/06/10 09:45	19.3	37.0	6.7
THA	23/06/10 10:05	19.5	36.8	8.9
PEY	02/06/10 15:25	25.8	34.4	8.7
INN	20/07/10 15:45	29.1	39.2	7.3
VIC	20/07/10 15:15	28.0	34.8	10.0
PBE	20/07/10 14:55	29.2	38.7	12.0
PRE	20/07/10 11:40	25.7	36.7	6.5
MEW	22/07/10 14:20	29.1	27.3	8.8
ORW	20/07/10 13:00	27.6	19.0	8.2
ORE	20/07/10 12:40	27.5	17.5	7.9
PON	04/06/10 10:30	20.1	34.1	13.6
MAR	04/06/10 12:20	23.2	7.4	8.3
VCS	15/06/10 11:05	22.0	14.4	7.7
LPS	15/06/10 14:45	21.9	0.7	9.2
BER	19/07/10 11:20		24.5	
BOL	19/07/10 14:15			
VAI	19/07/10 12:30			
BIN	15/06/10 10:00	25.8	6.7	7.2
BIS	15/06/10 09:20	24.7	3.5	7.7
DIA	14/06/10 11:25	25.9	36.6	6.0
URB	14/06/10 15:00	26.5	34.1	7.4
PAL	14/06/10 16:50	29.0	34.8	16.1

2.4. Traitement et analyse des échantillonneurs passifs

2.4.1. DGT

Les DGT ont été traités dans les conditions requises pour l'analyse d'éléments traces au laboratoire IFREMER de La Seyne-sur-Mer et par les protocoles internes à ce laboratoire décrits succinctement ci-dessous. L'ouverture des 3 DGT exposés par station (triplicat) puis la récupération des résines a été réalisée à l'abri d'éventuelles contaminations (hotte à flux laminaire). La résine de chaque DGT a été retirée, placée dans un tube en polyéthylène « propre » et éluée (pendant au moins 24h avant analyse) avec 1.8 mL d'acide nitrique suprapur 1M. Tout le matériel utilisé a été préalablement conditionné pour une qualité « éléments traces ». L'éluat a été analysé par ICP-MS pour déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques accumulés dans la résine.

La concentration en métal « labile » dans le milieu (C_{DGT}) est calculée selon l'équation 1 :

$$C_{DGT} = M \cdot \Delta g / t \cdot A \cdot D_m \quad (\text{Eq. 1})$$

avec M : masse du cation métallique analysée après élution de la résine ; Δg : coefficient de diffusion du gel ; t : temps d'immersion du DGT ; A : surface du gel exposée ; D_m : 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).

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

2.4.2. POCIS

La fabrication des POCIS et leur analyse ont été réalisés par le laboratoire EPOC (UMR 5805 CNRS-Université de Bordeaux I), par des protocoles internes à ce laboratoire et décrits ci-dessous. Sur les 6 POCIS exposés par station, 2 ont été dédiés à l'analyse des pesticides, 2 autres à l'analyse des substances pharmaceutiques et enfin les 2 derniers à celle des alkylphénols.

2.4.2.1. Protocole d'élution multirésidus (Pesticides, Pharmaceutiques, Alkylphénols)

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

La quantification des composés d'intérêt est réalisée par étalonnage interne. Les étalons internes (diuron d6, alachlore d13, atrazine d5, terbuthylazine d5, simazine d10, ibuprofène d3, naproxène d3, gemfibrozil d6, kétoprofène d3, diclofénac d4, hexazinone d6) sont introduits par gravimétrie dans les flacons d'élution. Les composés recherchés sont élués de la phase adsorbante 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.

NB : Une correction sera appliquée au résultat brut final pour tenir compte des rendements d'élution préalablement calculés.

2.4.2.2. Analyse des pesticides

L'extrait obtenu après élution de chaque POCIS est séparé en deux aliquotes, une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C) et une aliquote reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise dans du méthanol (volume final de 100 µL) et ensuite injectée en UPLC/MS/MS pour l'analyse des 53 pesticides.

2.4.2.3. Analyse des produits pharmaceutiques

Pour l'analyse des substances pharmaceutiques, l'extrait obtenu après élution de chaque POCIS est séparé en trois aliquotes :

- une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C).
- une aliquote "esi-" : reconcentrée sous flux d'azote, reprise dans de l'acétonitrile (volume final de 100 µL) puis analysée par RRLC/MS/MS (ESI-) pour la recherche des molécules suivantes : l'aspirine, l'ibuprofène, le naproxène, le gemfibrozil, le kétoprofène et le diclofénac.

- une aliquote "esi+" : reconcentrée sous flux d'azote et reprise dans un mélange eau/acétonitrile (pour un volume final de 100 µL) pour une analyse par RRLC/MS/MS (ESI +) pour la recherche des autres substances pharmaceutiques de l'étude.

2.4.2.4. Analyse des alkylphénols

En ce qui concerne l'analyse des alkylphénols, l'extrait obtenu après élution du POCIS est séparé en deux aliquotes, une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C) et une aliquote reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise dans du méthanol, jusqu'à 100µL, pour une analyse par UPLC/MS/MS.

2.4.2.5. Calcul de la concentration moyenne pendant la période d'exposition des POCIS (TWAC)

Ces protocoles d'extraction/élution 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 (TWAC), il faut transformer ces données en ng.g^{-1} à l'aide du taux d'échantillonnage (R_s) de chaque molécule ciblée, afin d'obtenir une concentration moyennée exprimée en ng/L (Eq. 2) :

$$[C \text{ pocis}] = [C \text{ eau}] \cdot R_s \cdot t \quad (\text{Eq. 2})$$

avec $[C \text{ pocis}]$: 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 $\text{L.j}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ et t : temps d'exposition en jours.

Le R_s étant fonction des conditions d'exposition (température, salinité, courantologie/turbulence du milieu...), sa caractérisation est difficile d'autant qu'elle doit se faire pour chaque molécule et qu'elle demande d'importants moyens expérimentaux pour être correctement appréciée. A l'heure actuelle, toutes les molécules recherchées ne disposent pas de données de R_s (calibrés en laboratoire), permettant d'approcher les concentrations moyennes de l'eau environnante lors de la période d'exposition des POCIS. On trouve toutefois dans la littérature, de plus en plus de R_s calibrés pour des pesticides (Alvarez et al., 2004; Mazzella et al., 2007; Martínez Bueno et al., 2009; Bartelt-Hunt et al., 2011; Lissalde et al., 2011; Munaron, 2012), des alkylphénols (Arditsoglou and Voutsas, 2008), des composés pharmaceutiques, des stéroïdes et même pour certaines drogues (MacLeod et al., 2007; Togola and Budzinski, 2007; Li et al.,

2010; Bartelt-Hunt et al., 2011; Harman et al., 2011b; Li et al., 2011, Rujiralai et al., 2011).

Afin d'améliorer l'aspect quantitatif de la technique POCIS, des composés de référence et de performance (PRC) peuvent être introduits dans les POCIS avant leur exposition (Huckins et al., 2002; Mazzella et al., 2007). Les PRC sont des molécules non interférentes isotopiquement substituées (caféine C13, DIA d5) dont la désorption durant la période d'exposition permet de calculer un taux d'échantillonnage in situ (R_s in situ). En effet, le taux d'échantillonnage (R_s) établit un lien direct entre la quantité de composés retenue par les POCIS et leur concentration dans le milieu. Cependant le R_s est soumis à des variations (Figure 5) en fonction des conditions du milieu (hydrodynamisme, température, biofouling...). L'introduction de PRC et le suivi de leur désorption du POCIS vers le milieu va permettre de calculer la constante de désorption k_e des PRC in situ :

$$k_e (\text{PRC in situ}) = -(\ln(m_{d \text{ PRC}}/m_{d0 \text{ PRC}}))/t \quad (\text{Eq. 3})$$

avec k_e : constante de désorption ; $m_{d \text{ PRC}}$: masse de PRC après exposition des POCIS ; $m_{d0 \text{ PRC}}$: masse de PRC avant exposition des POCIS ; t : temps d'exposition.

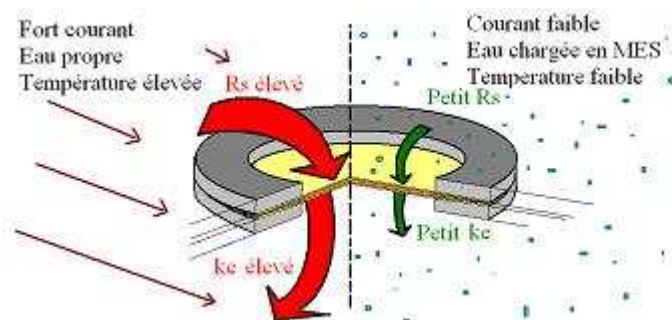


Figure 05 : Facteurs influençant le k_e et le R_s (Source : Belles, com. pers.).

Cette constante est directement corrélée au R_s et varie en fonction des conditions du milieu : plus le k_e est faible, plus le R_s sera faible, et inversement (Figure 5). L'obtention de cette constante dans les conditions environnementales permet ensuite, par comparaison aux R_s et aux k_e obtenus durant les calibrations en laboratoire, de déterminer un R_s in situ (Eq. 4). Ce R_s in situ déterminé dans les conditions d'exposition in situ permet à l'instar du R_s classique de déterminer la concentration en analytes dans le milieu selon l'équation 2.

$$R_s \text{ in situ} = (k_e \text{ in situ} / k_e \text{ calibration}) \cdot R_s \text{ calibration} \quad (\text{Eq. 4})$$

Dans le cadre de cette étude, les Rs utilisés pour le calcul des concentrations dans l'eau des pesticides et des substances pharmaceutiques sont les Rs in situ déterminés par l'approche PRC. Les concentrations présentées pour ces deux familles de molécules seront donc uniquement celles issues de l'approche PRC. Une comparaison entre Rs calibrés et Rs in situ (PRC) sera toutefois discutée dans la partie résultats. Les Rs utilisés pour le calcul des concentrations d'alkylphénols sont des Rs déterminés en laboratoire extraits de la littérature (Arditsoglou et Voutsas, 2008).

2.4.3. SBSE

L'ensemble des prélèvements d'eau pour la SBSE ont été effectués manuellement dans des flacons en verre préalablement traités (verrerie propre passée au four 4 heures à 450°C, ou à défaut, nettoyée et rincée avec du méthanol pour analyse, et conservée dans du papier aluminium pyrolysé).

Chaque échantillon a ensuite été transféré au CEDRE où son traitement a suivi les procédures internes décrites succinctement ci-dessous. 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 chacun des triplicats. Afin d'éviter toute contamination des échantillons, les mesures de volumes ont été réalisées avec de la verrerie conditionnée (pyrolysée et conservée dans du papier aluminium). Un barreau SBSE est ensuite introduit dans chacun des triplicats en utilisant une pince inox conditionnée (conditions de nettoyage identiques à la verrerie). Les flacons sont refermés en plaçant une nouvelle feuille d'aluminium pyrolysée entre l'ouverture et le bouchon (afin d'éviter le contact entre l'échantillon et le plastique du bouchon). Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur magnétique multi-postes (Figure 6). 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 ces opérations.

La désorption thermique des composés hydrophobes concentrés par la phase de PDMS du barreau SBSE permet d'introduire les analytes dans le couplage GC-MS. Cette étape est réalisée par un désorbeur thermique (TDU : Thermal Desorption Unit) monté en série avec un injecteur à programmation de température (CIS : Cooled Injection System). Le barreau est placé dans un tube

étanche à l'air situé sur le passeur d'échantillon puis introduit dans le TDU maintenu à la température de 50°C tandis que le CIS est refroidi à -50°C par de l'azote liquide. Le TDU est alors chauffé jusqu'à 280°C à 60°C/min ; la durée de désorption, en mode "splitless", est fixée à 10 minutes. Les molécules ainsi libérées sont condensées dans un liner à chicanes disposé dans le CIS, avant d'être injectées dans le couplage GC-MS par une montée en température rapide (de -50°C à 300°C à 10°C/s).

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

Au final, trois mesures par SBSE sont donc réalisées à partir d'un seul et même échantillon d'eau. Contrairement aux DGT et aux POCIS pour lesquels les réplicats réalisés sont des réplicats d'échantillons de terrain, pour la SBSE, les réplicats réalisés peuvent être assimilés à des réplicats de reproductibilité analytique « au sens large » (extraction comprise), ce qui est intéressant pour valider la technique SBSE, mais moins pertinent pour des études environnementales. Il pourrait être intéressant à l'avenir, de prélever réellement trois échantillons d'eau distincts et de ne réaliser qu'une mesure SBSE sur chacun afin d'harmoniser le protocole de réplicats entre les différentes techniques d'échantillonnage intégratives utilisées.

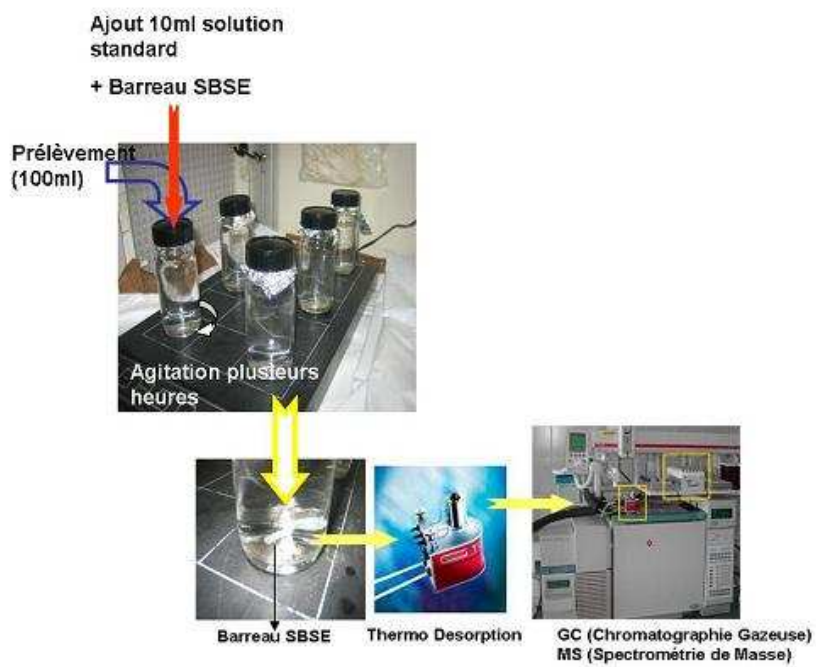


Figure 06 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE (Source : CEDRE).

3. Résultats et Discussion

Les résultats sont présentés par système d'échantillonnage passif et par grandes classes de contaminants chimiques. Ils sont illustrés sous forme d'histogrammes (ou d'histogrammes cumulés lorsque plusieurs contaminants sont présentés sur la même figure) dont l'axe des ordonnées représente la concentration moyenne des réplicats d'échantillonneurs passifs et l'axe des abscisses les différents sites échantillonnés classés d'ouest en est (figure 1). La correspondance entre les codes des points et les lagunes échantillonnées est indiquée sur le tableau 1. Lorsqu'une NQE est définie et qu'elle est dans la gamme des teneurs mesurées, une ligne rouge horizontale figure alors la valeur de celle-ci afin de faciliter la lecture.

L'ensemble des résultats bruts est rassemblé dans l'annexe A.

3.1. Métaux traces / DGT

Un triplicat de DGT a été exposé sur chacun des sites. Toutefois, quelques valeurs ont dû être écartées pour des raisons évidentes de contamination (contact avec le bateau...). Lorsque le nombre de valeurs le permet, l'écart-type de l'échantillonnage sera figuré sous forme de barres d'erreurs autour de la moyenne (histogramme).

Une des difficultés pour l'interprétation des teneurs en métaux traces dans les eaux réside dans le fait que leur origine n'est pas uniquement anthropique, elle est aussi naturelle, par érosion des sols sur les bassins versants. La déconvolution du signal anthropique et du bruit de fond géochimique est donc nécessaire. Lorsque celle-ci s'avère difficile, c'est souvent que le signal anthropique est faible ou du même ordre que le bruit de fond naturel. Dans le cas contraire, on observe des histogrammes qui se détachent nettement des autres, marquant la présence d'un « hot spot » de contamination.

3.1.1. Argent

Les concentrations en argent dissous sont présentées sur la figure 7. A l'heure actuelle, **aucune NQE n'a été définie pour ce cation métallique**. La moyenne des teneurs observées dans les lagunes est de 1.4 ng/L, elle est proche de celle observée pour les masses d'eau côtières méditerranéennes françaises en 2009 (1 ng/L) (Gonzalez et al., 2009). Les concentrations des points THA (Thau, crique de l'Angle), LAP (La Palme), et DIA (Diana) sont du même ordre que celles mesurées en 2009, en revanche, celles de BER (Berre) sont presque cinq fois plus élevées cette année. Compte tenu des niveaux de concentration observés, il n'y a pas véritablement de site qui se singularise des autres de part ses teneurs en argent dissous dans l'eau. D'ailleurs, les valeurs observées dans les lagunes sont largement inférieures à celles qui ont été évaluées sur d'autres sites méditerranéens (rade de Marseille, rade de Toulon, baie de Calvi, baie de Canari, Porto-Torres en Sardaigne ou Rosignano à Livourne) dans le cadre d'autres études dont une synthèse des résultats est disponible dans le rapport de Gonzalez et al., 2009.

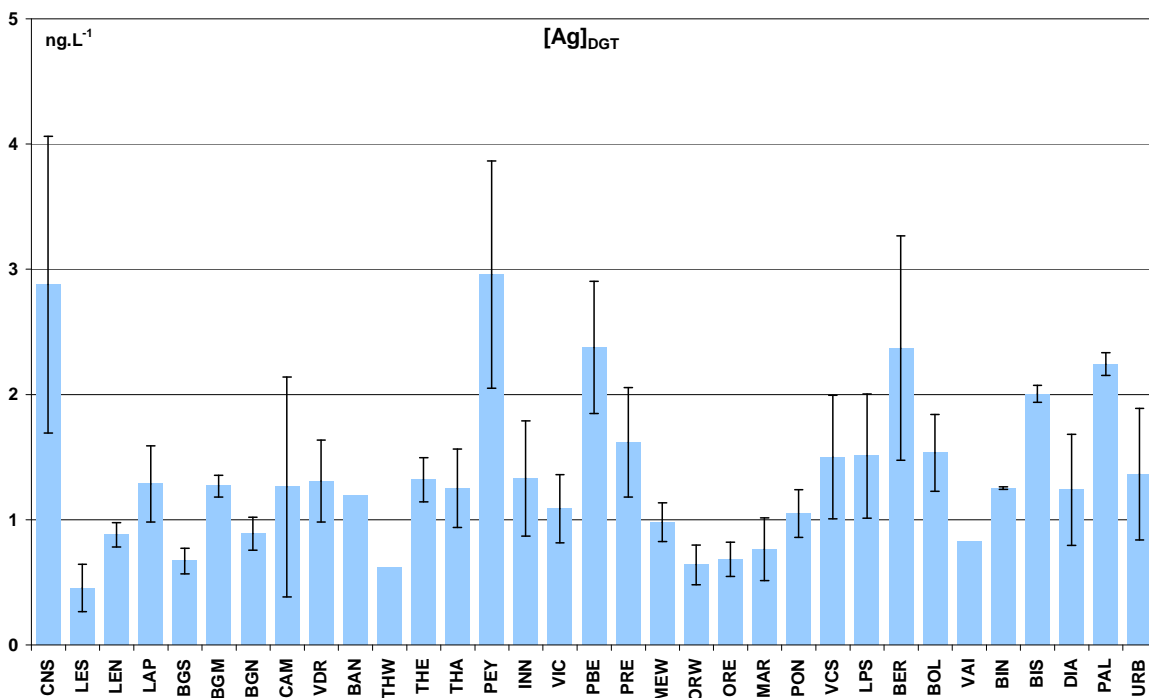


Figure 07 : Concentrations moyennes en argent dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.1.2. Cadmium

Les concentrations en cadmium dissous sont présentées sur la figure 8. **La NQE de ce cation métallique est fixée à 200 ng/L et aucune masse d'eau lagunaire ne la dépasse.** La moyenne des teneurs observées dans les lagunes possède peu d'intérêt car elle est tirée vers le haut par deux lagunes (Bages et Campagnol) sur lesquelles une pollution historique en Cadmium est connue et déjà largement documentée (rapports du ROCCH). La médiane des teneurs (7.5 ng/L) représente certainement mieux le bruit de fond géochimique des écosystèmes lagunaires. Elle est légèrement supérieure à celle observée pour les masses d'eau côtières méditerranéennes françaises en 2009 (6 ng/L) mais reste inférieure aux teneurs qui ont été évaluées sur d'autres sites méditerranéens, notamment impactés par des activités minières (Gonzalez et al., 2009). **Avec Bages et Campagnol, La Peyrade (PEY), Ponant (PON) et Vaccarès (VCS) se singularisent par des teneurs significativement supérieures aux autres sites.** Les concentrations des points LAP, THA, BER et DIA sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en 2009 (Gonzalez et al., 2009).

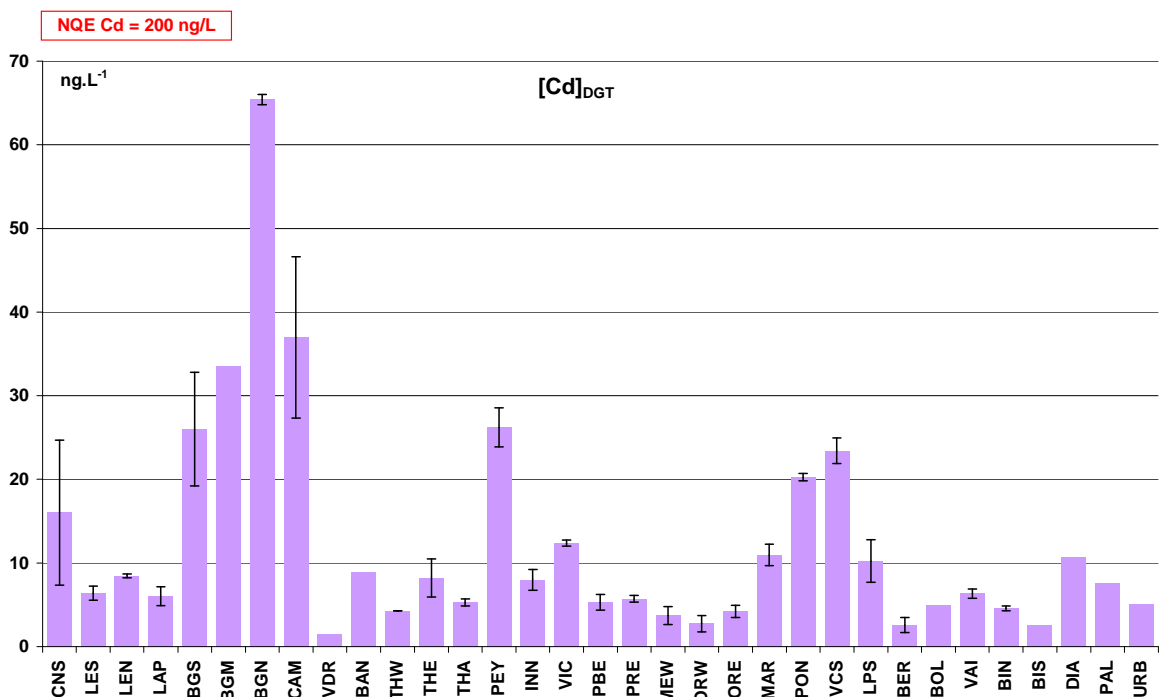


Figure 08 : Concentrations moyennes en cadmium dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.1.3. Chrome

Les concentrations en chrome dissous sont présentées sur la figure 9. **La NQE de ce cation métallique est fixée à 3.4 µg/L et aucune masse d'eau lagunaire ne la dépasse.** La moyenne des teneurs observées dans les lagunes est de 142.6 ng/L, elle est inférieure à celle observée pour les masses d'eau côtières méditerranéennes françaises en 2009 (259 ng/L) et dans les niveaux bas par rapport aux autres sites méditerranéens précédemment étudiés (Gonzalez et al., 2009). **Canet (CNS), Vaccarès (VCS) et La Palissade (LPS) se singularisent par des teneurs significativement supérieures aux autres sites.** Les concentrations à Diana (DIA) sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en 2009 (Gonzalez et al., 2009), en revanche celles des points LAP, THA, et BER sont cette année inférieures d'un facteur 2 à 3.

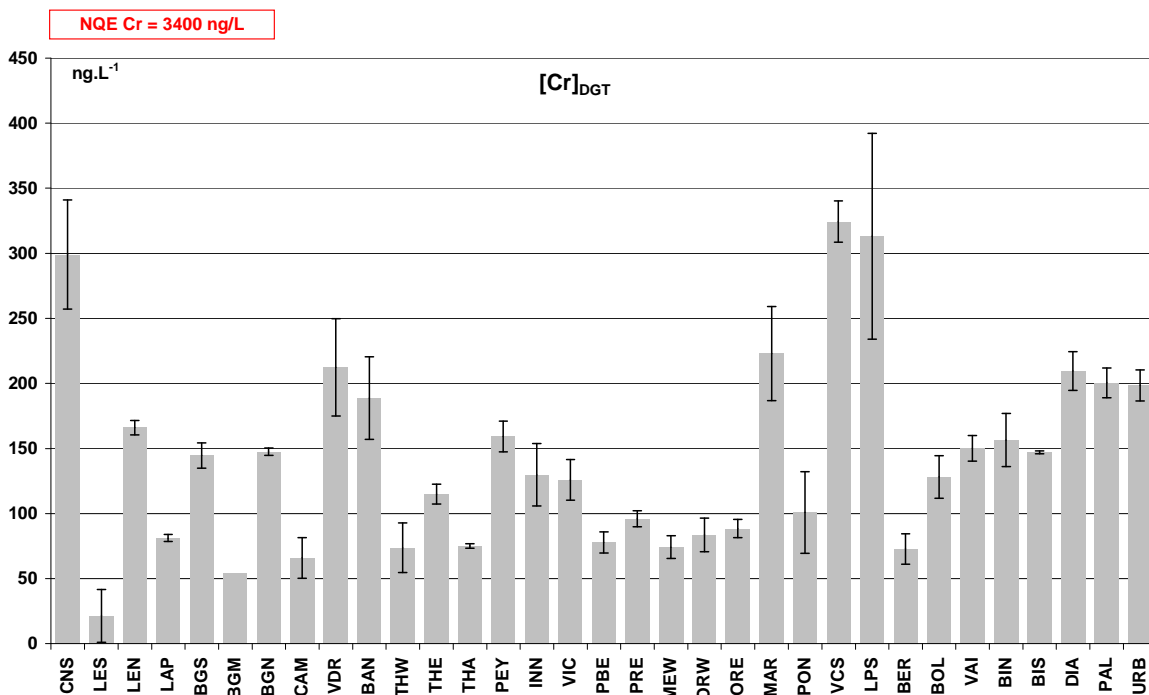


Figure 09 : Concentrations moyennes en chrome dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.1.4. Cobalt

Les concentrations en cobalt dissous sont présentées sur la figure 10. A l'heure actuelle, **aucune NQE n'a été définie pour ce cation métallique**. La moyenne des teneurs observées dans les lagunes est de 49.2 ng/L (42.8 ng/L sans le point BER), elle est supérieure à celle observée pour les masses d'eau côtières méditerranéennes françaises en 2009 (30 ng/L) et dans les niveaux hauts par rapport aux autres sites méditerranéens référencés (Gonzalez et al., 2009). **Les teneurs en cobalt dissous des points BER (Berre), BGN (Bages Nord), PEY (La Peyrade) et ORW (Or ouest) se singularisent par des teneurs significativement supérieures aux autres sites, dépassant 100 ng/L (le maximum étant relevé à BER avec 253 ng/L), ce qui est sans équivalent jusqu'à présent, à notre connaissance.** A l'exception du point BER, dont la valeur est très supérieure cette année, les concentrations des points LAP, THA, et DIA sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en 2009 (Gonzalez et al., 2009).

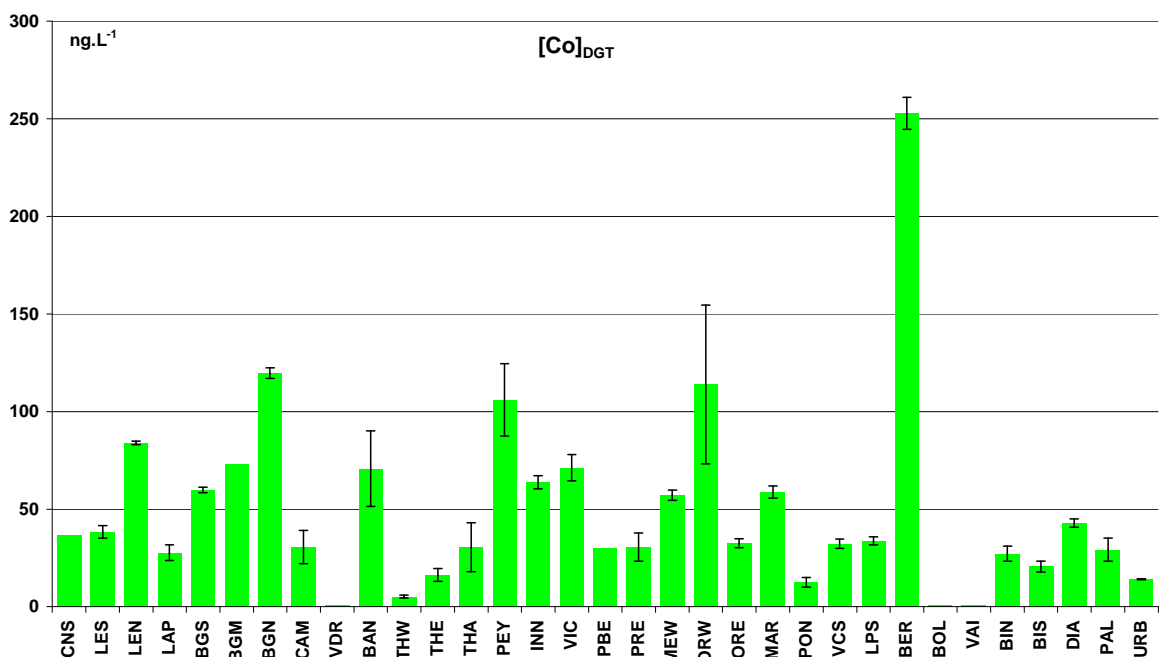


Figure 10 : Concentrations moyennes en cobalt dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.1.5. Cuivre

Les concentrations en cuivre dissous sont présentées sur la figure 11. **La NQE de ce cation métallique est fixée à 1.4 µg/L vis-à-vis de la préservation de l'état écologique des masses d'eau. Trois sites présentent des valeurs supérieures à cette norme, PEY (La Peyrade), VCS (Vaccarès) et CNS (Canet Sud), ce dernier la dépassant de plus d'un facteur 2.** Un autre site (BGN : Bages Nord) présente une valeur égale à la NQE. La présence de cuivre dissous aux concentrations mesurées sur ces quatre masses d'eau est donc de nature à porter atteinte aux organismes les plus fragiles qui y vivent. Une recherche des sources devra être envisagée en priorité sur ces sites pour en réduire les apports. La moyenne des teneurs observées dans les lagunes est de 877 ng/L. Elle est du même ordre que celle observée pour les masses d'eau côtières méditerranéennes françaises en 2009 (806 ng/L), mais toutes deux sont plus élevées que les valeurs des autres sites méditerranéens référencés (Gonzalez et al., 2009). Les concentrations des points LAP, THA, BER et DIA sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en 2009 (Gonzalez et al., 2009).

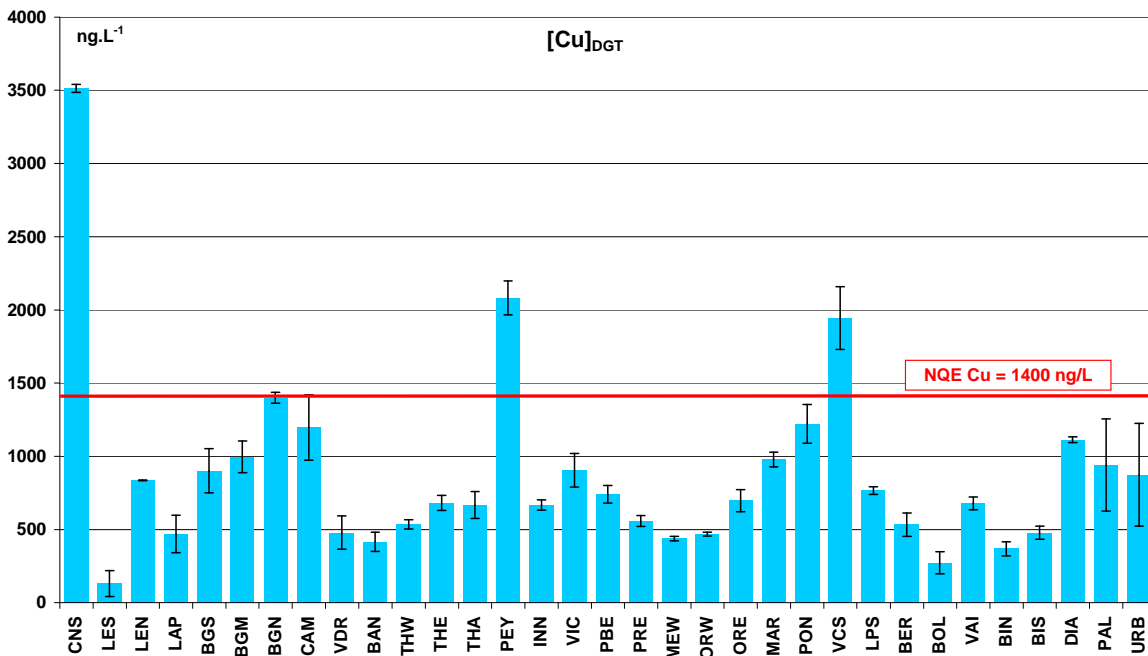


Figure 11 : Concentrations moyennes en cuivre dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.1.6. Manganèse

Les concentrations en manganèse dissous sont présentées sur la figure 12. A l'heure actuelle, **aucune NQE n'a été définie pour ce cation métallique**. La moyenne des teneurs observées dans les lagunes est de 7.6 $\mu\text{g/L}$ (6 $\mu\text{g/L}$ sans le point BER). Il n'existe pour l'heure, pas d'éléments de comparaison en Méditerranée pour ce cation qui n'avait pas été dosé en 2009, ni précédemment par DGT. **Par rapport aux autres masses d'eau de transition, l'étang de Berre (BER) est clairement contaminé par le manganèse dissous, avec une valeur moyenne de 59.3 $\mu\text{g/L}$ qui dépasse de près de 40 $\mu\text{g/L}$ l'ensemble des autres lagunes.** L'activité industrielle à proximité de ce site en est probablement à l'origine. En plus de ce « hot spot », les étangs palavasiens et l'étang de Vendres semblent être plus touchés par les apports de Manganèse que le reste des autres lagunes.

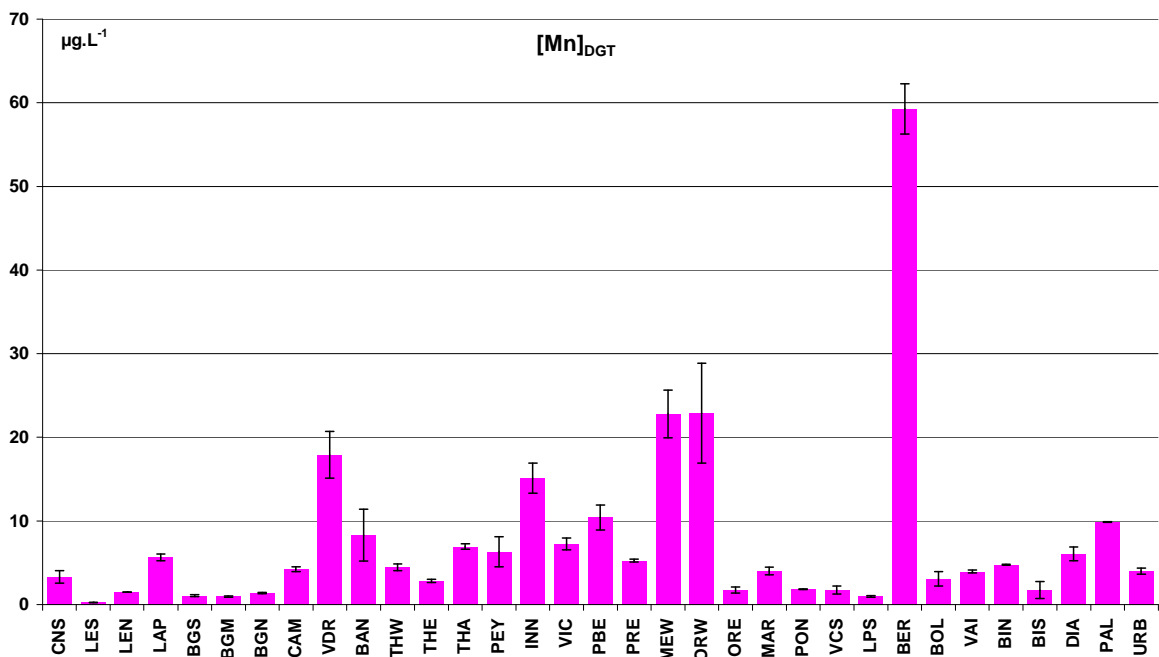


Figure 12 : Concentrations moyennes en manganèse dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.1.7. Nickel

Les concentrations en nickel dissous sont présentées sur la figure 13. **La NQE de ce cation métallique est fixée à 20 µg/L et aucune masse d'eau lagunaire ne la dépasse.** La moyenne des teneurs observées dans les lagunes est de 613 ng/L, elle est supérieure à celle observée pour les masses d'eau côtières méditerranéennes françaises en 2009 (400 ng/L) et dans le même ordre de grandeur que d'autres sites méditerranéens référencés (Gonzalez et al., 2009). Les concentrations des points LAP et THA sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en 2009 (Gonzalez et al., 2009), celle de BER est inférieure d'un facteur 2 et celle de DIA supérieure du même facteur.

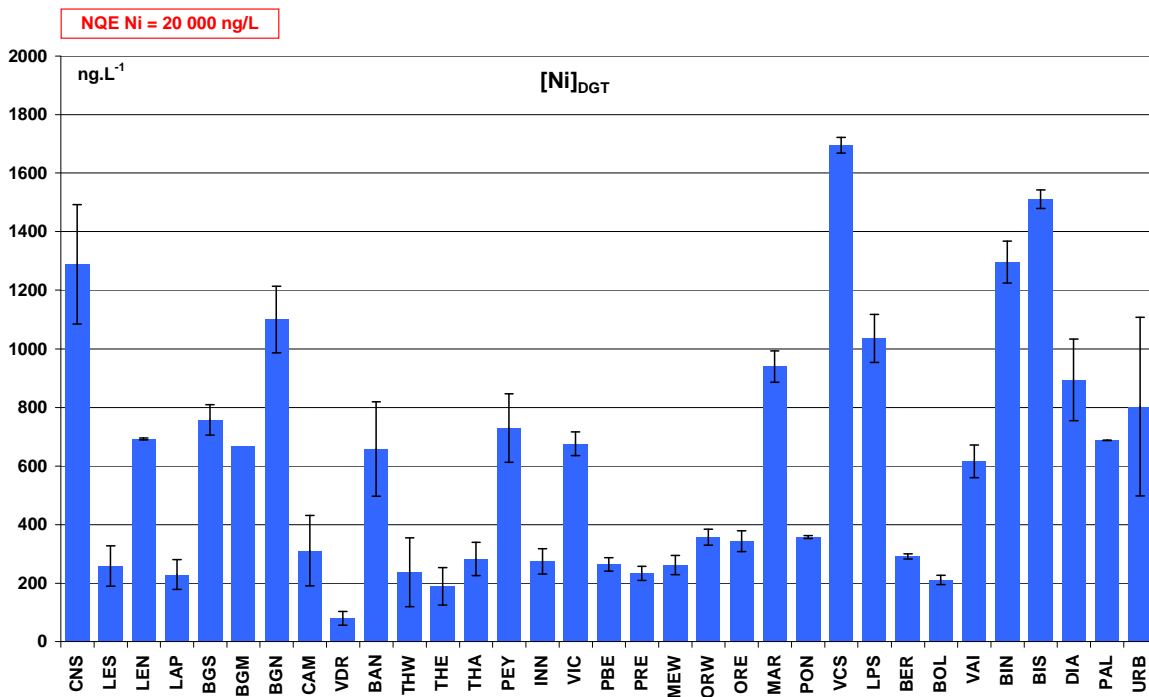


Figure 13 : Concentrations moyennes en nickel dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.1.8. Plomb

Les concentrations en plomb dissous (C_{DGT}) sont présentées sur la figure 14. **La NQE de ce cation métallique est fixée à 7.2 $\mu\text{g/L}$ et aucune masse d'eau lagunaire ne la dépasse. Deux sites (PEY et PON) s'individualisent nettement par des C_{DGT} moyennes très largement supérieures à celles des autres stations (1.9 et 0.8 $\mu\text{g/L}$, respectivement),** ainsi qu'à celles des masses d'eau côtières méditerranéennes les plus contaminées comme la baie du lazaret, Calasetta (une zone impactée par des activités minières) ou Porto Torres (Gonzalez et al., 2009). L'étang de La Peyrade (PEY) est une petite lagune qui jouxte l'ancienne raffinerie de Frontignan (Hérault) laquelle ne possède plus d'activité de raffinage depuis le milieu des années 80, mais fonctionne depuis comme un site de stockage des carburants. Le raffinage et le stockage à proximité des essences plombées pendant de nombreuses années semble être à l'origine de cette pollution. L'origine de la contamination en plomb dans l'étang du Ponant (PON) reste en revanche inexplicée. Sans ces deux stations, la moyenne des C_{DGT} dans les autres lagunes est de 99 ng/L, ce qui est proche de celle observée pour les masses d'eau côtières méditerranéennes françaises en 2009 (132 ng/L) et également dans le même ordre de grandeur par rapport aux autres sites méditerranéens à priori non contaminés (Gonzalez et al., 2009). Les C_{DGT} à BER sont du même ordre de grandeur que celles mesurées en 2009 (Gonzalez et al., 2009), en revanche celles des points LAP, THA, et BER sont cette année inférieures d'un facteur 2 à 3.

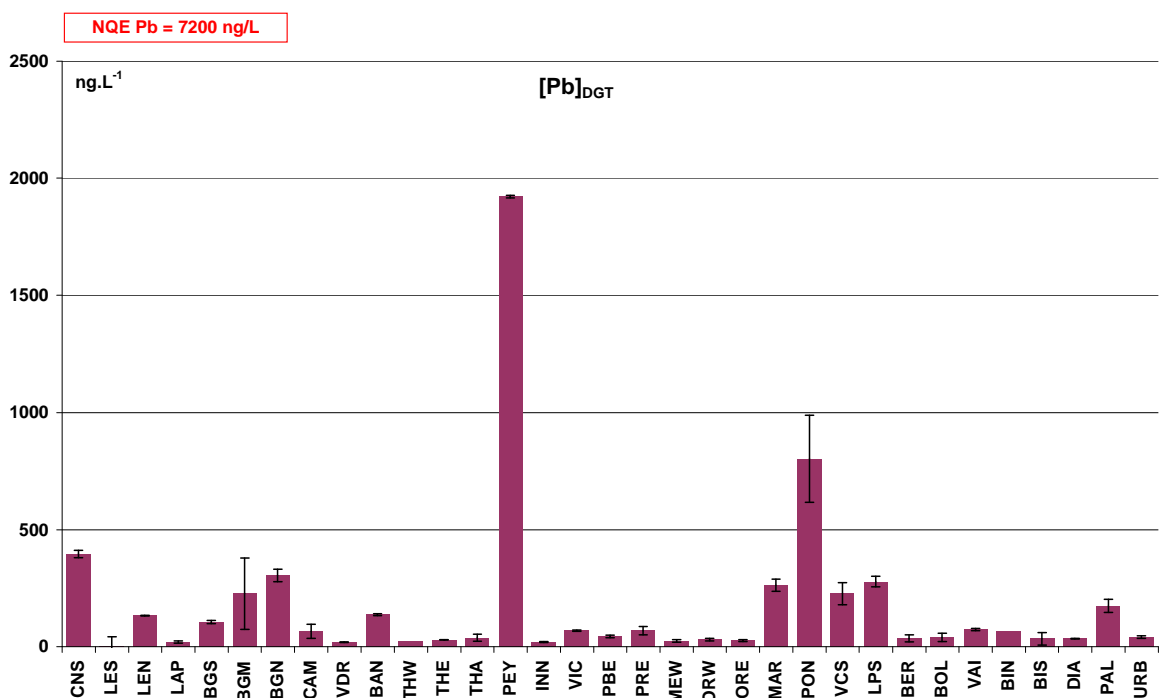


Figure 14 : Concentrations moyennes en plomb dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.1.9. Zinc

Les concentrations en zinc dissous sont présentées sur la figure 15. **La NQE de ce cation métallique est fixée à 7.8 µg/L et aucune masse d'eau lagunaire ne la dépasse.** La moyenne des teneurs observées dans les lagunes est de 1.6 µg/L, elle est nettement inférieure à celle observée pour les masses d'eau côtières méditerranéennes françaises en 2009 (5.3 µg/L)(Gonzalez et al., 2009). Aucun site lagunaire ne s'individualise véritablement par rapport à sa concentration en zinc dissous. Les concentrations sur les étangs de Bages, de Thau et de Berre, où des mesures par DGT ont été réalisées par le passé, sont systématiquement inférieures cette année aux valeurs obtenues précédemment (Gonzalez et al., 2009). Seuls LAP et DIA ont des teneurs comparables par rapport à 2009.

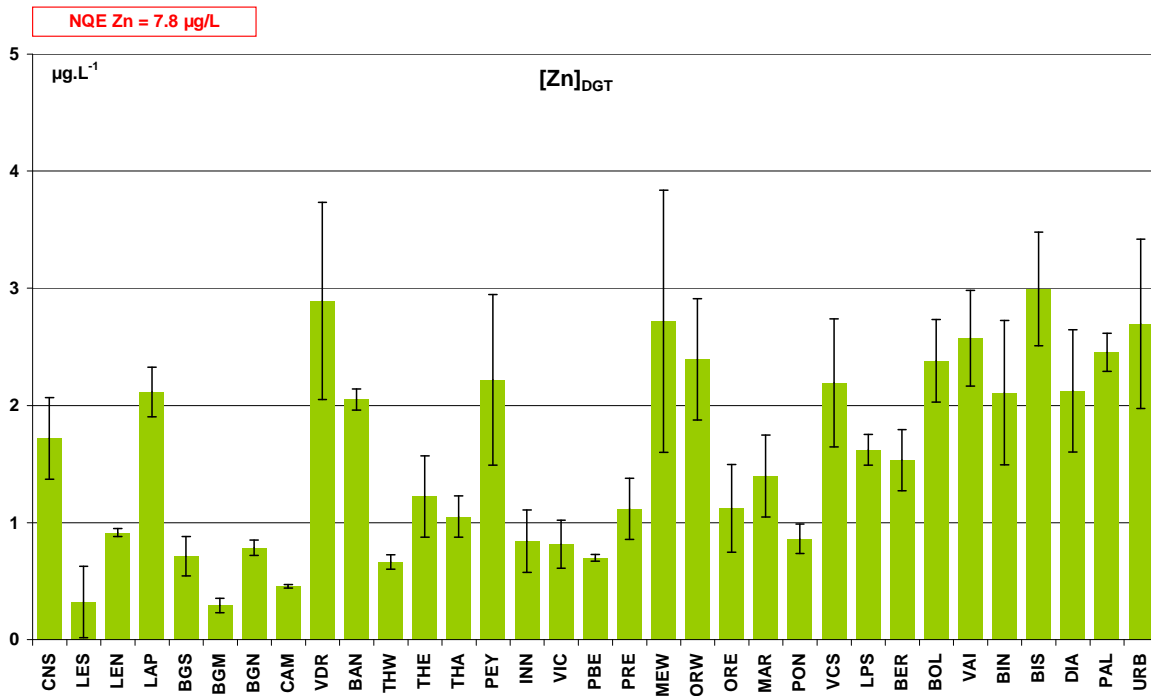


Figure 15 : Concentrations moyennes en zinc dissous, échantillonné par DGT (n=3).

3.2. Pesticides / POCIS

3.2.1. Résultats

Parmi les 53 contaminants organiques hydrophiles recherchés grâce aux POCIS, on compte plus d’une trentaine de matières actives herbicides, 8 métabolites d’herbicides, essentiellement des métabolites de l’atrazine (DEA, DIA, hydroxy-atrazine), de la simazine (DIA, hydroxy-simazine), du diuron (124 et 134 DCPU et DCPMU) et de la terbuthylazine (terbuthylazine desethyl), 6 matières actives fongicides, 6 insecticides et un biocide (Irgarol).

Les concentrations moyennes en pesticides hydrophiles au cours de la période d’exposition des POCIS ont été calculées grâce à la technique d’ajustement des Rs par PRC décrite au chapitre matériels et méthodes. Parmi les 53 pesticides, seuls 7 herbicides (atrazine, simazine, diuron, isoproturon, alachlor, chlortoluron et linuron) disposent d’une NQE (tableaux 3 et 4). **Aucune de ces 7 molécules ne présente des concentrations supérieures à sa NQE dans les lagunes. Toutefois, les résultats montrent une contamination généralisée des lagunes par les pesticides hydrophiles (figure 16).**

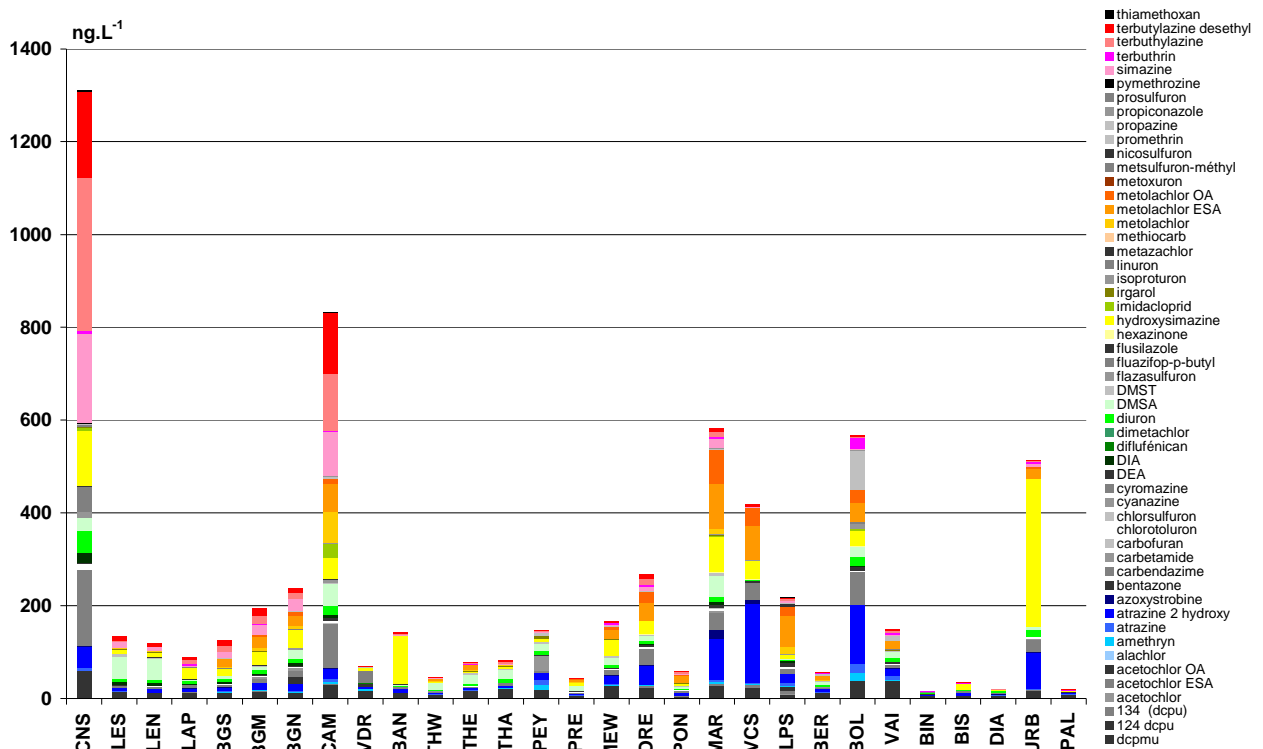


Figure 16 : Concentrations moyennes cumulées en pesticides dissous, échantillonnés par POCIS (n=2).

Le nombre de pesticides hydrophiles quantifiés est compris entre 19 et 37 selon les lagunes (Tableau 8). **Les lagunes les plus touchées par cette problématique** en terme de concentrations moyennes cumulées sont **Canet, Campagnol, La Marette, Vaccarès, Bolmon et Urbino** (teneurs cumulées toutes supérieures à 400 ng/L avec un maximum de 1.3 µg/L pour CNS)(figure 16). En terme de diversité des molécules retrouvées, les lagunes les plus impactées sont les mêmes stations que ci-dessus auxquelles on peut rajouter **La Palissade, Bages, Méjean, Or et Ponant** (chacune avec 30 substances retrouvées au minimum dans l'eau) (tableau 8). Les stations qui avaient été suivies en 2009 (THA, BER et DIA) (Gonzalez et al., 2009), présentent des concentrations cumulées du même ordre de grandeur cette année, toutefois elles ressortent beaucoup moins sur la figure 16 car elles sont comparées cette fois à des sites où la problématique est bien plus importante.

18 molécules possèdent une fréquence de détection dans les lagunes supérieure ou égale à 90% et 8 sont retrouvées systématiquement lors de chaque prélèvement (fréquence de détection de 100%) (tableau 09). Il s'agit de 10 herbicides, parmi lesquels figurent le diuron, la simazine et l'atrazine (interdite d'utilisation depuis 2003), 5 métabolites d'herbicides, 2 fongicides et 1 biocide.

Tableau 08 : Nombre de pesticides hydrophiles détectés dans les lagunes.

SAMPLING SITES	Nbr of detected Pesticides (max : 53)
CAM	37
LPS	37
BGN	35
BGS	35
CNS	34
BGM	34
MAR	33
BOL	32
MEW	31
ORE	30
PON	30
LAP	29
BER	29
PRE	28
VAI	28
THA	27
VCS	27
URB	27
LEN	26
VDR	26
PEY	26
BAN	24
THE	24
THW	23
LES	22
BIN	21
DIA	21
BIS	19
PAL	19

Tableau 09 : Fréquence de détection des pesticides hydrophiles retrouvés dans les lagunes.

PESTICIDES	Detection Frequency (%)
124 dcpu	100
amethryn	100
atrazine 2 hydroxy	100
carbendazime	100
diuron	100
simazine	100
terbutylazine	100
terbutylazine desethyl	100
atrazine	97
DMSA	97
terbuthrin	97
DEA	93
hydroxysimazine	93
irgarol	93
DMST	90
azoxystrobine	90
chlorotoluron	90
hexazinone	90
dcpmu	86
isoproturon	83
metolachlor	83
promethrin	83
flusilazole	79
propiconazole	76
linuron	59
metolachlor ESA	59
acetochlor ESA	55
DIA	55
carbetamide	52
metolachlor OA	52
cyanazine	45
acetochlor	34
chlorsulfuron	28
diflufénican	24
flazasulfuron	21
imidacloprid	17
metazachlor	17
propazine	14
bentazone	10
thiamethoxan	10
fluazifop-p-butyl	7
metoxuron	7
prosulfuron	7
acetochlor OA	3
carbofuran	3
dimetachlor	3
nicosulfuron	3
pymethrozine	3
134 (dcpu)	0
alachlor	0
cyromazine	0
methiocarb	0
metsulfuron-méthyl	0

3.2.2. Discussion

Tous les contaminants quantifiés sont exclusivement d'origine anthropique, leur présence en milieu lagunaire est le signe d'utilisations récentes sur les bassins versants. Ils possèdent en effet une rémanence faible à modérée dans l'eau. Leur demi-vie aquatique est de l'ordre de quelques jours à plusieurs dizaines de jours,

ce qui signifie qu'au bout d'un an la dose apportée initialement a chuté d'un facteur 1000 à 30 000. **Sans utilisations récentes, il est probable que ces produits deviendraient rapidement indétectables dans les eaux très diluées des écosystèmes lagunaires.** L'atrazine et la terbuthylazine sont interdits pour tous usages depuis respectivement octobre 2003 et juin 2004, de même nombre d'autres produits possèdent des restrictions d'usages.

Aujourd'hui, les sources possibles de ces pesticides proviennent majoritairement de deux origines sur les bassins versants lagunaires, la première agricole (traitements des cultures) et l'autre urbaine (traitement de la voirie, des voies de chemin de fer, des parcs et jardins et usages par les particuliers). Ces apports sont majoritairement diffus et certaines matières actives peuvent être utilisées aussi bien en usage agricole que non agricole, ce qui rend difficile la caractérisation des sources sur chaque lagune. Dans ce contexte, il est important de travailler de concert avec l'ensemble des acteurs locaux afin de réduire parallèlement ces deux grands types d'usages.

La plupart des pesticides hydrophiles recherchés au cours de cette étude ne disposent pas de NQE, il n'est donc pas possible de savoir s'ils constituent ou non un risque pour les écosystèmes lagunaires. De plus, nombre de matières actives n'ont pas été recherchées. L'évaluation du risque est dans ce cas encore impossible. Par exemple, le glyphosate, herbicide utilisé autant en agriculture qu'en milieu urbain, qui est en tête, avec son métabolite (l'AMPA), des produits les plus retrouvés dans les cours d'eau métropolitains (MEDD, 2011), n'a pu être recherché en raison de propriétés particulières qui le rendent incompatible avec les outils intégratifs utilisés. De plus, 5 des 8 métabolites recherchés sont parmi les contaminants les plus retrouvés. Là encore, il est probable que bien d'autres métabolites existent, dont certains peuvent conserver une activité (herbicide, fongicide...), même après la disparition des produits parents. Au-delà des molécules mères, il est nécessaire d'étendre la recherche aux métabolites (potentiellement actifs) afin de pouvoir aboutir à une évaluation complète du risque chimique. Plusieurs matières actives de la même famille et leurs métabolites sont présents ensemble à l'état de traces dans certaines lagunes, et compte tenu de leur similitude de structure, ils peuvent avoir des modes d'action très proches vis-à-vis des organismes aquatiques initialement non ciblés. Il est donc probable que leur effet soit au minimum additif, voire même synergique. Ces effets de mélanges ne sont à l'heure actuelle pas pris en compte dans la définition des NQE, en raison de la complexité du travail à réaliser (multiplicité des espèces cibles et profusion des contaminants). **Au regard des résultats de cette étude, la non prise en compte des effets de mélanges de pesticides hydrophiles peut entraîner une sous estimation du risque pour les écosystèmes lagunaires.**

Pour l'ensemble de ces raisons, il semble important à l'avenir de poursuivre le développement des échantillonneurs intégratifs afin d'augmenter à la fois le nombre de molécules recherchées (et leurs métabolites) dans les gammes de polarité suivies actuellement et la gamme des polarités de recherche. Par ailleurs, la recherche en écotoxicologie devra permettre de caractériser de nouvelles NQE

pour les masses d'eau marines et de transition, mais aussi de prendre en compte des effets de mélange dans leur évaluation.

Ces résultats ont prouvé toute la pertinence des échantillonneurs passifs POCIS pour détecter et quantifier des traces de contaminants jusque dans les eaux littorales et lagunaires. D'un point de vue méthodologique, les TWAC (concentrations moyennes au cours de la période d'exposition) en pesticides obtenues par l'approche PRC ont été systématiquement plus élevées en moyenne d'un facteur trois, par rapport à l'approche classique (Rs issus des expérimentations de labo). Compte tenu des teneurs traces quantifiées, cet écart est la plupart du temps non significatif. Même si cette approche PRC demande encore à être optimisée, elle révèle les limites actuelles des expérimentations de laboratoire à reproduire de manière fiable les conditions d'exposition de terrain (qui peuvent fluctuer dans le temps) pour définir des Rs. Dans le cas présent, les Rs de laboratoire semblent être surestimés (peut-être en lien avec une agitation trop importante autour des POCIS lors des expérimentations).

3.3. Produits pharmaceutiques / POCIS

Parmi les 21 produits pharmaceutiques recherchés, aucun ne dispose d'une NQE. Il n'est donc pas possible de statuer sur un quelconque effet de leur part sur les biocénoses lagunaires, faute d'élément de comparaison.

Les concentrations moyennes en médicaments au cours de la période d'exposition des POCIS ont été calculées grâce à la technique d'ajustement des Rs par PRC décrite au chapitre matériels et méthodes. En raison des niveaux plus élevés retrouvés en caféine, cette substance sera présentée seule (figure 17). Les autres produits pharmaceutiques sont présentés sous forme d'histogrammes des teneurs moyennes cumulées sur chacun des sites afin d'obtenir une vision d'ensemble de ce type de contamination (figure 18). **Ces résultats montrent la présence généralisée de caféine et de carbamazépine (anti-épileptique) sur l'ensemble des lagunes échantillonnées** (tableau 10).

Sept autres produits pharmaceutiques ont également été détectés de manière non systématique (tableau 10). Il s'agit des 4 anti-dépresseurs, nordiazepam, diazepam, bromazepam et alprazolam (détectés respectivement dans 52, 24, 10 et 7% des stations échantillonnées), d'un hypolipémiant, le gemfibrozil (détecté dans 24% des sites), d'un antalgique, le paracétamol (14%) et de l'anti-inflammatoire non stéroïdien diclofenac (3%).

A l'exception de la caféine, 3 molécules sont présentes à des concentrations de l'ordre de plusieurs dizaines de ng/L, il s'agit de la carbamazépine, du paracétamol et de façon moindre, de diclofenac, les autres sont retrouvées à l'état de traces à des concentrations inférieures à 5 ng/L. Ces valeurs proches du ng/L ont pu être obtenues grâce à la capacité intégrative des POCIS et n'auraient

sans doute pas été détectées par un échantillonnage d'eau ponctuel (méthode classique).

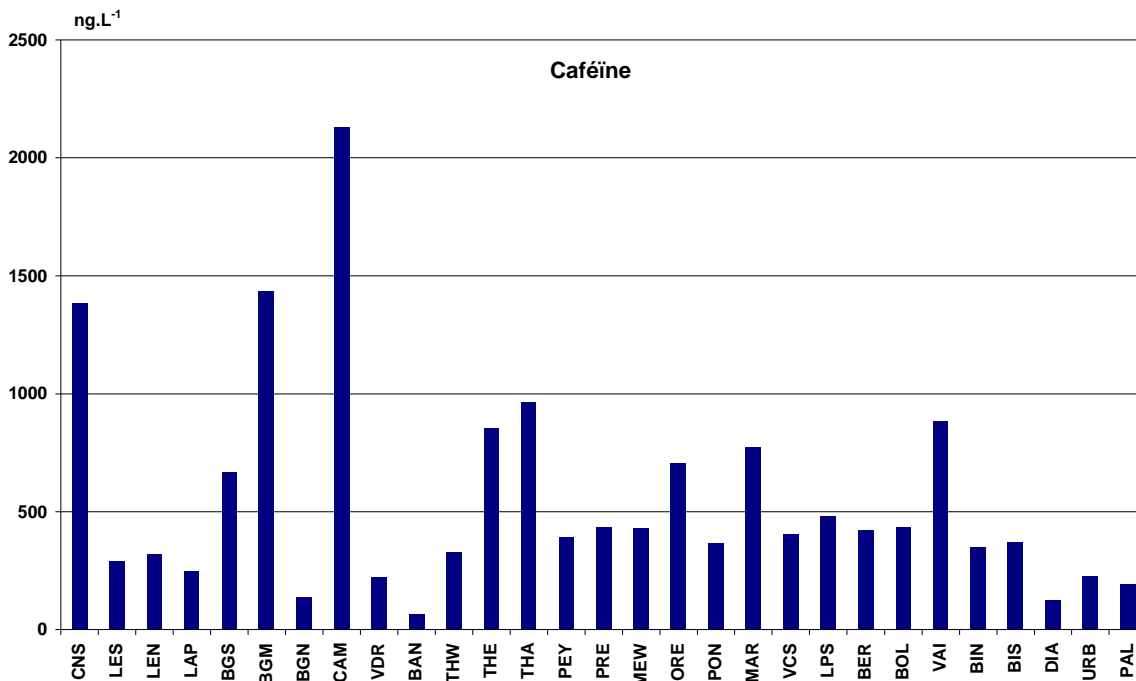


Figure 17 : Concentrations moyennes en caféine dissoute, échantillonnée par POCIS (n=2).

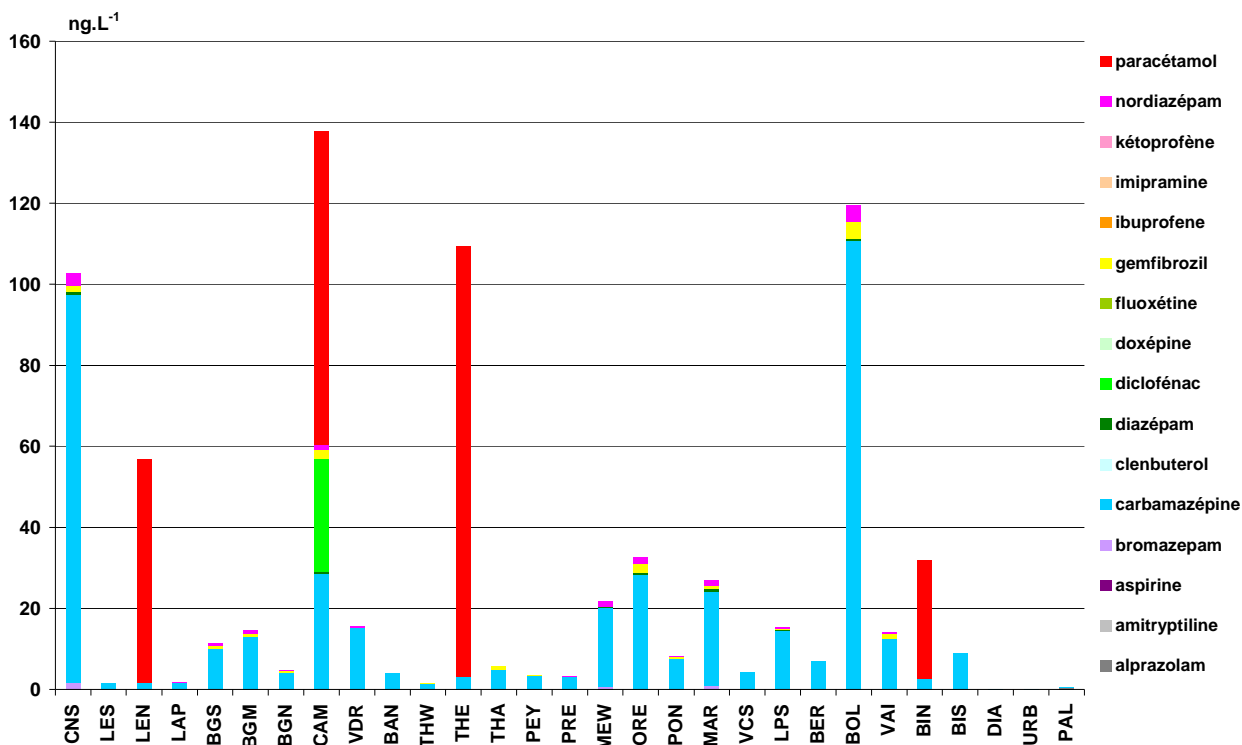


Figure 18 : Concentrations moyennes cumulées en substances pharmaceutiques dissoutes, échantillonnées par POCIS (n=2).

Tableau 10 : Fréquence de détection des produits pharmaceutiques retrouvés dans les lagunes.

PHARMACEUTICALS	Detection Frequency (%)
caféine	100
carbamazépine	100
nordiazépam	52
gemfibrozil	48
diazépam	24
paracétamol	14
bromazepam	10
alprazolam	7
diclofénac	3
amitryptiline	0
aspirine	0
clenbuterol	0
doxépine	0
fluoxétine	0
ibuprofene	0
imipramine	0
kétoprofène	0
naproxène	0

Les stations les plus impactées par la problématique des produits pharmaceutiques sont : i) en terme de concentrations moyennes cumulées : **CNS (Canet), LEN (Leucate Nord), CAM (Campagnol), THE (Thau est), BOL (Bolmon)** (figure 18), ii) en terme de diversité des molécules retrouvées : **CAM, CNS, MEW (Méjean ouest) et MAR (La Marette)** avec 6 ou 7 médicaments détectés (tableau 11). Les stations qui avaient été suivies en 2009 (THA, BER et DIA) (Gonzalez et al., 2009), présentent des concentrations cumulées du même ordre de grandeur cette année avec toutefois une diversité de médicaments retrouvés moins importante.

Tableau 11 : Nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les lagunes.

SAMPLING SITES	Nbr of detected Pharmaceuticals (max : 18)
CAM	7
CNS	6
MEW	6
MAR	6
ORE	5
LPS	5
BOL	5
BGN	4
BGM	4
BGS	4
PON	4
VAI	4
LEN	3
LAP	3
VDR	3
THW	3
THE	3
THA	3
PEY	3
PRE	3
BIN	3
PAL	3
LES	2
BAN	2
VCS	2
BER	2
BIS	2
DIA	2
URB	2

3.4. Alkylphénols /POCIS

Les concentrations moyennes en alkylphénols au cours de la période d'exposition des POCIS ont été calculées grâce à des Rs déterminés en laboratoire, extraits de la littérature (Arditsoglou et Voutsas, 2008). Parmi les 6 alkylphénols ou métabolites d'alkylphénols recherchés, deux substances disposent d'une NQE, il s'agit du 4-Nonylphénol (4-NP) et du 4-*tert*-Octylphénol (4-OP) (respectivement 300 et 10 ng/L) (tableau 3). **Aucun des ces 2 alkylphénols ne présente une concentration supérieure à sa NQE dans les lagunes.** Les teneurs moyennes de chaque alkylphénol quantifié ont donc été cumulées sur chacun des sites afin d'obtenir une vision d'ensemble de ce type de contamination (figure 19). **Ces résultats montrent une contamination généralisée des lagunes par les alkylphénols à des niveaux traces dans l'eau** (tableau 12). Seul l'étang d'Urbino, en Corse, est exempt de ce type de contamination.

Le bisphénol A (BPA) n'a été retrouvé sur aucune lagune. En revanche, les 5 autres alkylphénols possèdent des fréquences de détection comprises entre 41 et 97 % (tableau 13). **Les stations qui semblent se démarquer** des autres en terme de concentrations moyennes cumulées **sont LES, BGN, THA, PRE, ORE, VCS et BOL**, les teneurs y sont supérieures à 30 ng/L avec un maximum de 64 ng/L pour BOL (figure 16). En terme de diversité, **BGN, THE, PEY, PRE, ORE, PON et BIN** sont les stations où un maximum de 5 alkylphénols a été détecté (tableau 12). Les stations qui avaient été suivies en 2009 (THA, BER et DIA) (Gonzalez et al., 2009), ne présentent pas les mêmes évolutions cette année : THA est plus contaminé qu'en 2009, en raison d'un pic en 4-NP cette année. BER est à l'inverse moins contaminé que l'année dernière et DIA présente des concentrations cumulées du même ordre de grandeur qu'en 2009.

En 2009, la seule station côtière dont la teneur en 4-OP était supérieure à sa NQE était la station LEU, située en mer entre port Leucate et port Barcarès (16 ng/L). Or en 2010, la station présentant la teneur maximale en 4-OP (2 ng/L), parmi l'ensemble des lagunes est justement la plus proche, il s'agit de LEN (étang de Leucate Nord), ce qui confirme la présence d'une source de contamination locale et pérenne.

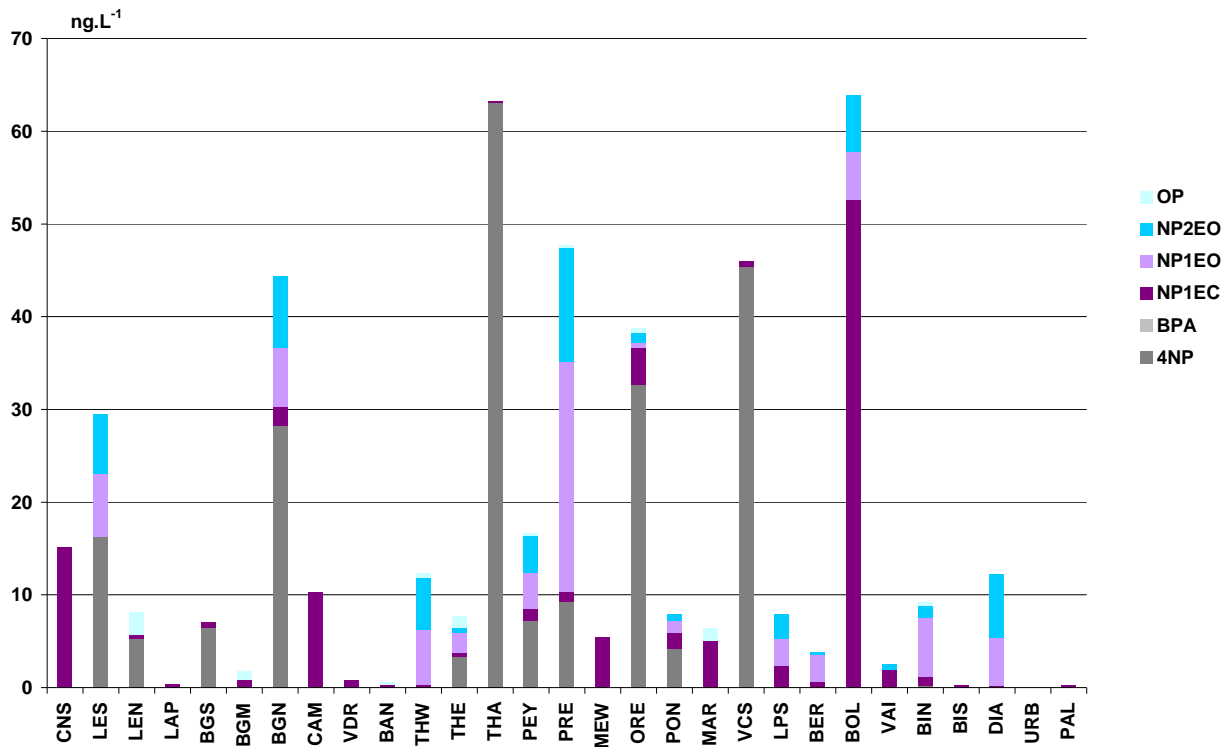


Figure 19 : Concentrations moyennes cumulées en alkylphénols dissous, échantillonnés par POCIS (n=2).

Tableau 12 : Nombre d'alkylphénols détectés dans les lagunes.

SAMPLING SITES	Nbr of detected Alkylphenols (max : 6)
BGN	5
THE	5
PEY	5
PRE	5
ORE	5
PON	5
BIN	5
LEN	4
LES	4
THW	4
BGS	3
LPS	3
BER	3
VAI	3
BOL	3
DIA	3
BGM	2
CAM	2
BAN	2
THA	2
MAR	2
VCS	2
CNS	1
LAP	1
VDR	1
MEW	1
BIS	1
PAL	1
URB	0

Tableau 13 : Fréquence de détection des alkylphénols retrouvés dans les lagunes.

ALKYLPHENOLS	Detection Frequency (%)
NP1EC	97
OP	52
NP2EO	52
NP1EO	45
4NP	41
BPA	0

3.5. PolyChloroBiphenyls / SBSE

Tous les résultats de PCBs obtenus par SBSE et présentés en annexe A, sont inférieurs soit à la limite de quantification soit à la limite de détection de la méthode. Les PCBs sont des polluants PBT (persistants, bioaccumulables et toxiques), ils sont extrêmement apolaires et ne restent que difficilement dans l'eau à l'état dissous. Ces deux propriétés, expliquent en partie pourquoi la technique SBSE n'a pu les échantillonner suffisamment pour les rendre quantifiables. Malgré tout, les niveaux de présence des PCBs dans les lagunes semblent étonnamment bas, eu égard aux derniers résultats du RINBIO (Andral et al., 2010).

3.6. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques / SBSE

La DCE a définie 6 NQE qui concernent 8 HAPs, deux d'entre elles font référence à la somme de deux HAPs (tableau 3). **Aucun HAP ou groupe de HAP parmi les 20 recherchés par SBSE, ne présente une concentration supérieure à sa NQE dans les lagunes.** Les teneurs moyennes de chaque HAP quantifié ont donc été cumulées sur chacun des sites afin d'obtenir une vision d'ensemble de ce type de contamination (figure 20). **Ces résultats montrent une contamination contrastée selon les lagunes et à des niveaux généralement faibles dans l'eau. ORE et DIA se singularisent par les teneurs cumulées les plus élevées, proches de 100 ng/L.** A l'inverse, il y a 16 lagunes ou secteurs de lagunes où aucun HAP n'a pu être quantifié.

Un maximum de 10 HAPs ont été quantifiés au point BOL et 9 au point ORE. La fréquence de quantification la plus élevée est de 25% pour le naphthalène. Les fréquences de quantification sont faibles relativement à celles obtenues pour les pesticides hydrophiles, les médicaments et les alkylphénols. Ces sont les composés les plus légers qui sont majoritairement retrouvés dans les lagunes.

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

"pétrogéniques" à des concentrations mesurables (acénaphtène, fluoranthène, naphtalène) et ceux dits "pyrolytiques" (benzo(a)pyrène, benzo(b+k)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène) qui sont moins solubles que les premiers et qui n'ont jamais été quantifiés. Certains de ces composés sont produits volontairement et peuvent être utilisés à grande échelle : l'acénaphtène intermédiaire dans la fabrication de teintures, matières plastiques et pesticides ; fluoranthène qui entre dans la composition de revêtements de protection des réseaux de distribution d'eau potable en acier, colorants, d'agents antiviraux ; naphtalène qui est un produit intermédiaire de synthèse des phtalates (l'acide phtalique est un dérivé du naphtalène) et de résines, teintures et répulsifs.

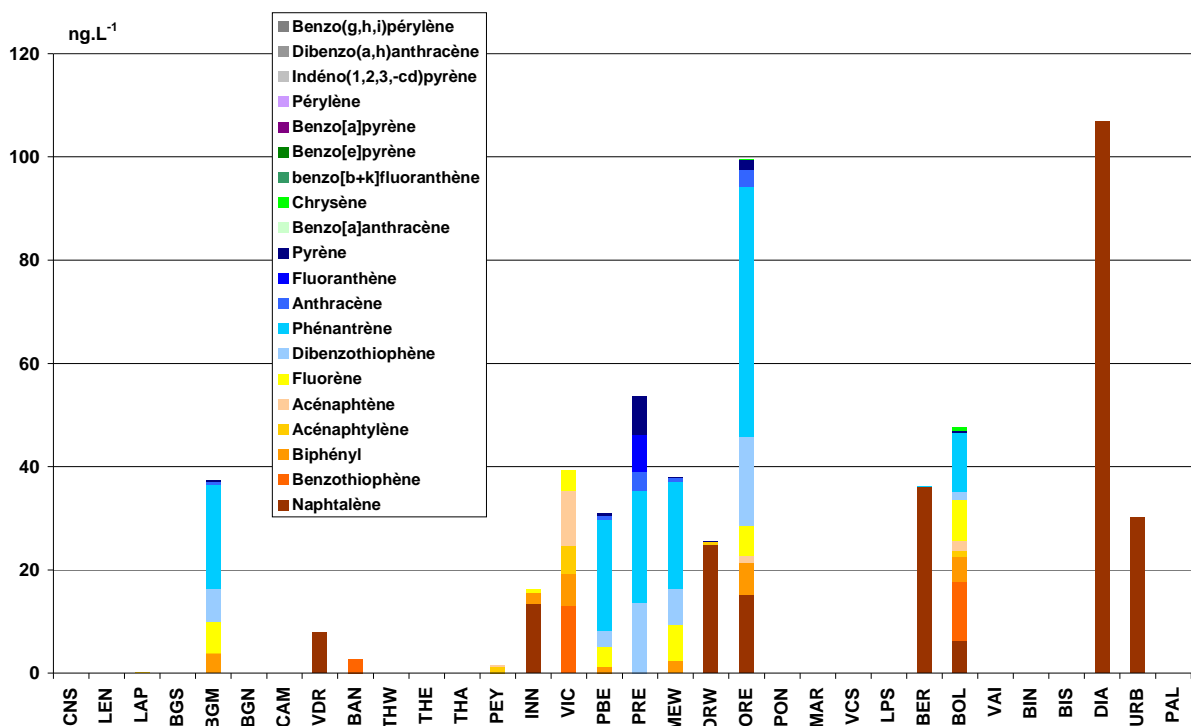


Figure 20 : Concentrations moyennes cumulées en HAP dissous, échantillonnés par SBSE (n=3).

3.7. Pesticides organochlorés / SBSE

3.7.1. Insecticides Isomères du Lindane

La DCE a défini la NQE de la somme des 4 isomères du lindane (γ HCH ou γ BHC) à la valeur seuil de 2 ng/L. La figure 21 présente les résultats obtenus par la technique SBSE pour ce groupe d'insecticides. **Sur 32 stations échantillonnées, presque la moitié (15) présentent une contamination significative par les isomères du lindane, avec des teneurs qui dépassent la NQE, et près d'un tiers (10) en sont exemptes.** C'est surtout l'isomère α HCH qui contribue à la majorité

de cette pollution. Il est présent dans 56% des stations échantillonnées et c'est lui qui est à l'origine des pics les plus importants.

Parmi les 15 lagunes déclassées par ces substances, **les étangs Corses révèlent une importante problématique locale. En effet, les stations BIN, DIA et URB présentent des teneurs supérieures à 5 fois la NQE et jusqu'à près de 40 fois la NQE pour DIA, le site le plus contaminé mis en évidence lors de cette étude (37 ng/L). L'étang de Thau (THW) est également très impacté avec une teneur près de 5 fois supérieure à la NQE.** Seul le point situé à l'ouest de cette lagune est toutefois déclassé. Les autres stations qui dépassent aussi cette NQE, mais de façon moindre sont BGM, BGN, CAM, VDR, MEW, ORW, ORE, MAR, VCS, LPS et BER. L'ensemble de ces masses d'eau devront donc être considérées comme étant en mauvais état chimique vis-à-vis de la DCE.

Le lindane est un insecticide dont l'utilisation est interdite pour tous usages depuis 1998 (MEDD, 2011). C'est un composé moyennement rémanent dans les eaux mais sans doute beaucoup plus persistant dès lors qu'il est associé à de la matière organique, des MES ou qu'il sédimente. Il est donc possible que certains déclassements soient provoqués par des remobilisations de stocks anciens lors d'événements climatiques particuliers (crues, tempêtes).

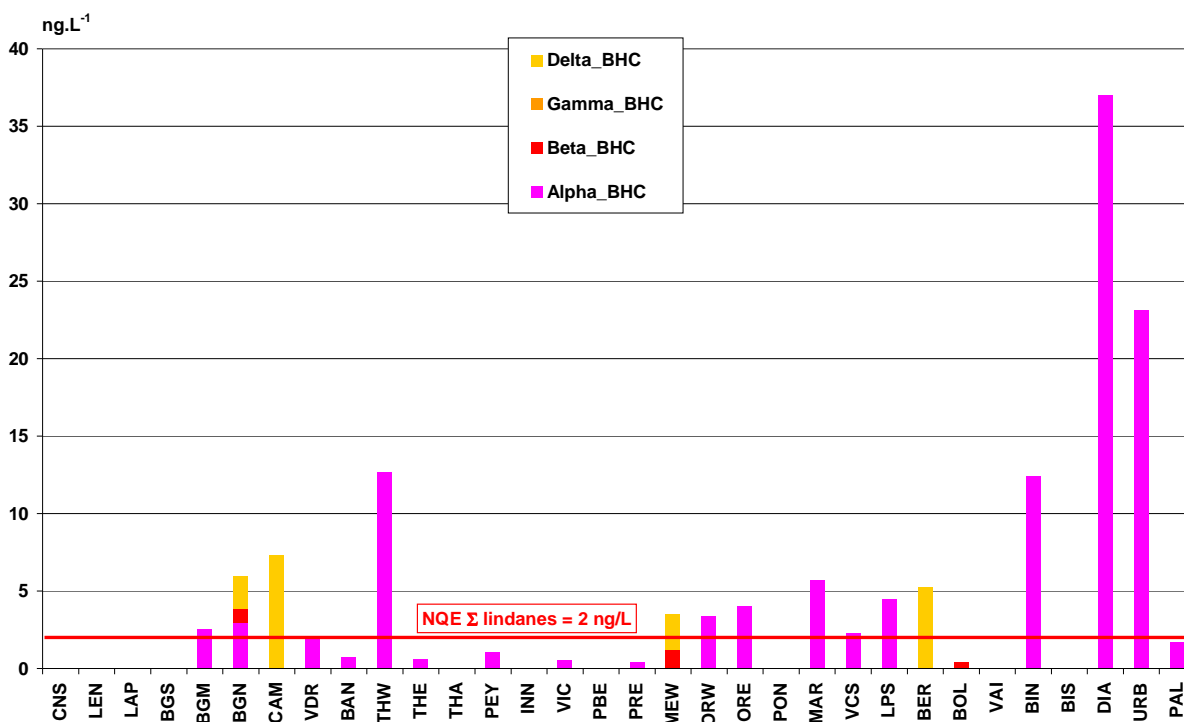


Figure 21 : Concentrations moyennes cumulées en isomères du Lindane dissous, échantillonnés par SBSE (n=3).

3.7.2. Insecticides Cyclodiènes

La DCE a défini la NQE de la somme des 4 insecticides de la famille des cyclodiènes (aldrine, dieldrine, isodrine et endrine) à la valeur seuil de 5 ng/L. La figure 22 présente les résultats obtenus par la technique SBSE pour ce groupe d'insecticides. **Sur 32 stations échantillonnées, presque la moitié (14) présentent une contamination significative par les cyclodiènes, avec des teneurs qui dépassent la NQE**, et seulement 3 en sont exemptes. Ces dépassements sont causés par l'aldrine, qui est de loin le cyclodiène le plus fréquemment quantifié en lagune (dans 91% des échantillons), et par la dieldrine qui possède une fréquence de quantification moindre (19%) mais qui est paradoxalement à l'origine des pics les plus concentrés.

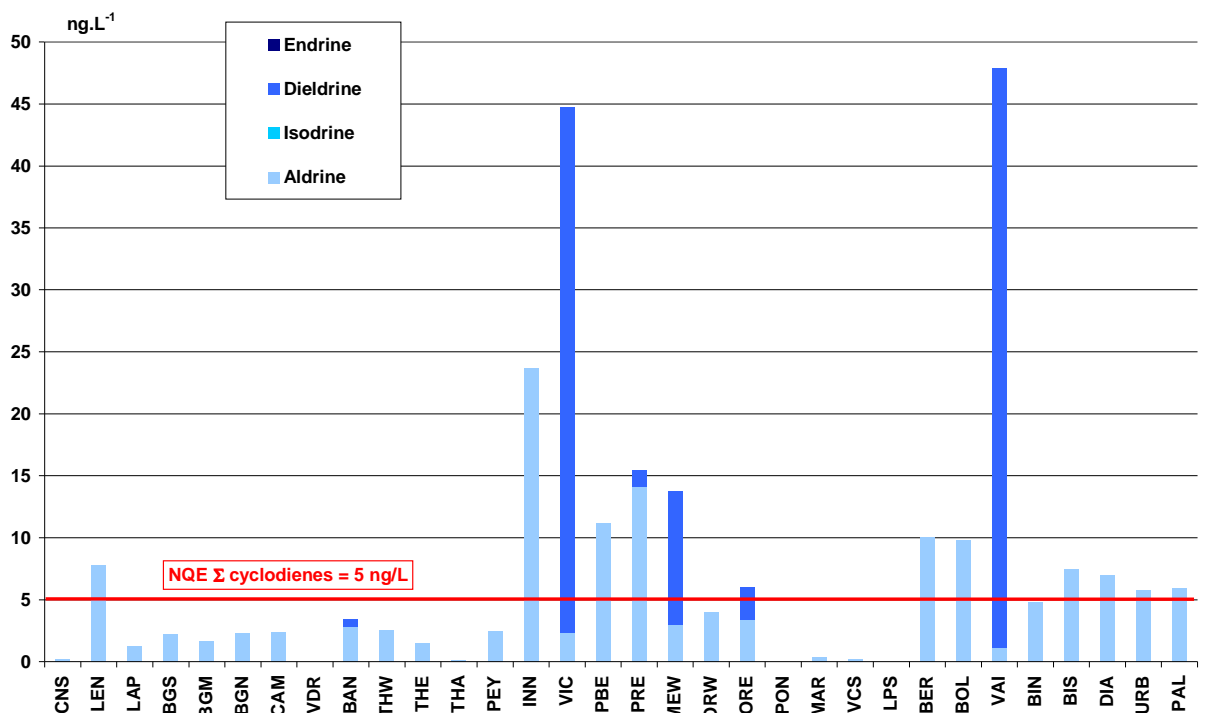


Figure 22 : Concentrations moyennes cumulées en insecticides Cyclodiènes dissous, échantillonnés par SBSE (n=3).

Parmi les 14 lagunes déclassées par ces substances, **trois grandes zones de contamination se détachent clairement. Il s'agit des étangs du complexe Or-Palavasiens, du complexe Berre-Vaïne-Bolmon et à un degré moindre, les étangs de Corse.** Toutes révèlent d'importantes problématiques locales par rapport aux cyclodiènes. En effet, les stations INN, VIC, PBE, PRE, MEW et ORE dépassent toutes la NQE avec une concentration de 9 fois supérieure pour l'étang de Vic (45 ng/L). De même, pour BER, VAI et BOL, avec cette fois une concentration maximale pour VAI (48 ng/L). Enfin, les étangs corses dépassent

tous la NQE, sauf BIN qui s'en approche (4.8 ng/L), mais en restant à des niveaux proches (la teneur maximale étant de 7.5 ng/L à BIS). LEN est également touché par cette problématique. L'ensemble de ces masses d'eau seront dorénavant considérées comme étant en mauvais état chimique vis-à-vis de la DCE, car on considère que les cyclodiènes portent atteinte aux biocénoses marines, mais aussi à l'homme, compte tenu des teneurs mesurées.

L'aldrine et la dieldrine sont, comme le lindane, des insecticides dont l'utilisation est interdite pour tous usages depuis 1992. Ce sont des composés PBT, persistants, bioaccumulables et toxiques. Il est donc probable que la majorité des déclassements soient provoqués par des remobilisations de stocks anciens à la suite d'événements climatiques particuliers (crues, tempêtes).

3.7.3. Insecticide Endosulfan

La DCE a défini la NQE de l'endosulfan à la valeur seuil de 0.5 ng/L. La figure 23 présente les résultats obtenus par la technique SBSE pour cet insecticide. **Sur 32 stations échantillonnées, sept présentent une contamination significative par l'endosulfan, avec des teneurs qui dépassent sa NQE.** Contrairement aux cyclodiènes ou même aux lindanes, sa fréquence de quantification dans les lagunes est plus réduite (28%). 23 stations en sont même totalement exemptes. La problématique « endosulfan » semble donc très localisée.

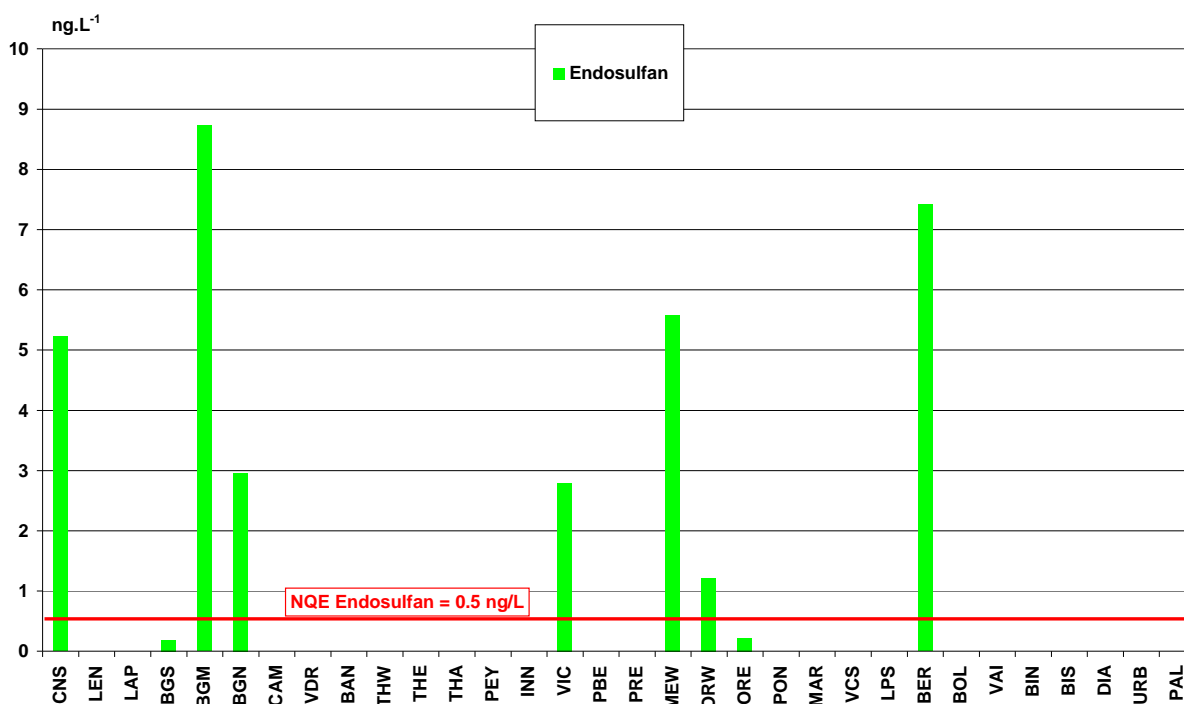


Figure 23 : Concentrations moyennes en insecticide Endosulfan dissous, échantillonné par SBSE (n=3).

Les 7 stations déclassées par l'endosulfan, sont situées sur quatre sites particuliers : **L'étang de Canet (CNS), l'étang de Bages (BGM et BGN), l'étang de Berre (BER), et le complexe Or-Palavasiens (VIC, MEW, ORW)**. Tous révèlent d'importantes problématiques locales par rapport à l'endosulfan. Les teneurs maximales observées sont situées sur l'étang de Bages (8.7 ng/L), dont les trois stations sont impactées à des degrés divers par cet insecticide. Chacun de ces sites sera dorénavant considéré comme étant en mauvais état chimique vis-à-vis de la DCE, car l'endosulfan peut porter atteinte aux biocénoses marines, mais aussi à l'homme, compte tenu des teneurs mesurées.

L'utilisation d'endosulfan a été interdite pour tous usages en France depuis 2007.

3.7.4. Autres pesticides dosés par SBSE

Parmi les autres pesticides dosés par SBSE figurent l'insecticide DDT et ses métabolites, ainsi que 3 herbicides de la famille des chloroacétanilides et l'herbicide diazinone. La DCE n'a défini de NQE que pour le 4,4' DDT, la somme des DDT et l'alachlor (tableau 3). La figure 24 présente les résultats obtenus par la technique SBSE pour ces pesticides. **Aucun dépassement des NQE n'est constaté.** Aucune des formes du DDT ou de ses métabolites n'est quantifiée sur une quelconque lagune. En revanche, **comme avec les POCIS, on observe une contamination généralisée des lagunes par les herbicides.** Le metazachlor est de loin l'herbicide le plus quantifié, il est présent sur 94% des échantillons.

L'alachlor et le métolachlor étaient dosés respectivement dans les POCIS et par SBSE. Les résultats montrent une bonne cohérence entre les deux systèmes. L'unique station où l'alachlor a été quantifié à une teneur élevée est INN (par SBSE), or, elle fait partie des quelques stations où les POCIS ont été perdus. Le métolachlor est retrouvé à BGN (2 ng/L) et CAM (20 ng/L) par SBSE, or avec la technique POCIS, on le retrouve plus fréquemment mais toujours à l'état de traces dans les lagunes (teneurs inférieures à 7 ng/L), à l'exception de quatre sites, BGN (7 ng/L), CAM (60 ng/L), ainsi que MAR (9 ng/L) et LPS (14 ng/L). Cette cohérence n'est pas surprenante car ces composés sont parfaitement adaptés aux deux types d'échantillonneurs. L'explication des écarts observés pour le métolachlor (qui restent minimes compte tenu des concentrations), pourrait être à rechercher autour des principes mêmes des deux techniques, l'une hybride (SBSE) qui s'appuie sur un prélèvement d'eau ponctuel et l'autre passive (POCIS), s'appuyant sur une exposition prolongée in-situ.

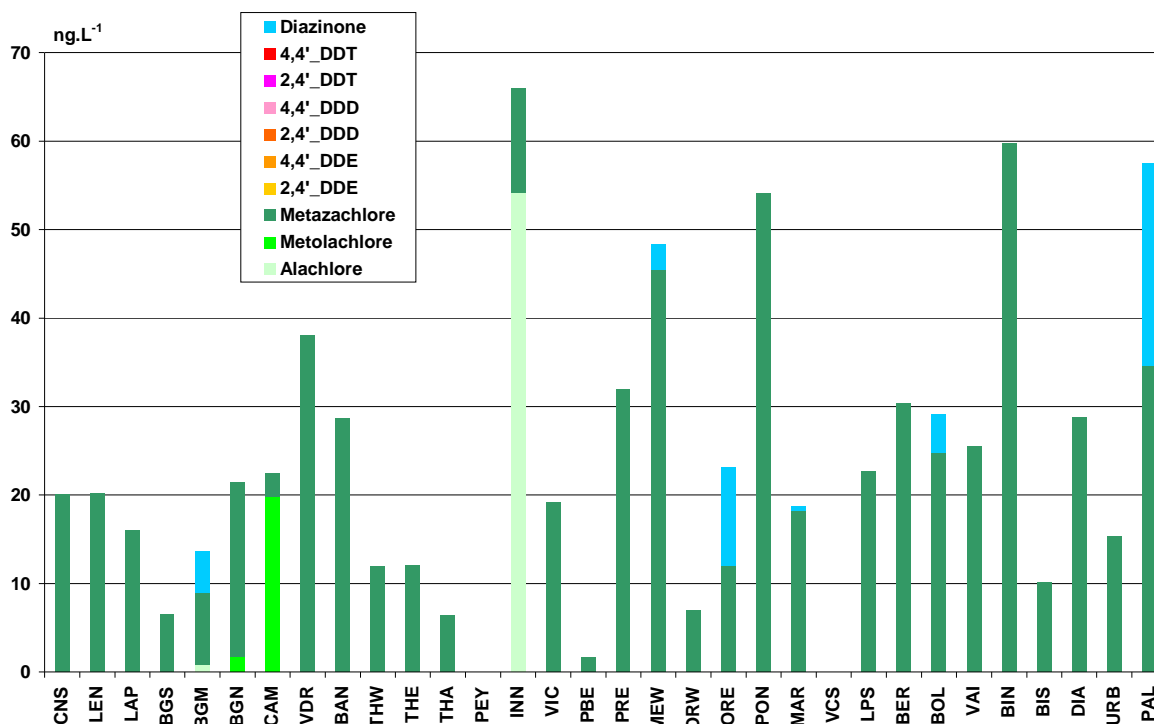


Figure 24 : Concentrations moyennes en pesticides dissous, échantillonnés par SBSE (n=3).

3.8. Bilan de l'état chimique des masses d'eau lagunaires

3.8.1. Bilan quantitatif

Le tableau 14 présente le nombre de contaminants chimiques détectés et le taux de quantification de ces derniers par masse d'eau lagunaire, tous contaminants confondus. Entre 23 et 45% de l'ensemble des produits chimiques recherchés (141 substances) ont été quantifiés sur chaque masse d'eau lagunaire. Plus de 60 produits chimiques différents ont été retrouvés dans les eaux des étangs du Méjean, de Bages, de Bolmon et de l'Or au cours de la période d'étude (moins de un mois pour chaque lagune entre mai et août 2010). Cette étude prouve donc l'importance de la pression « chimique » exercée sur les lagunes, et soulève quelques interrogations quand à l'étude des effets sur les écosystèmes lagunaires.

La réglementation actuelle fixe des NQE par contaminant, sans prendre en compte les effets croisés potentiels de ces derniers. Des travaux de recherche restent encore à mener sur l'étude des effets de mélange sur les écosystèmes aquatiques.

Tableau 14 : Nombre de contaminants chimiques quantifiés par site dans le cadre de PEPS-LAG, toutes familles de contaminants confondues et taux de quantification.

SITE LAGUNE	NBR CONTAMINANTS QUANTIFIES	NBR CONTAMINANTS RECHERCHES	TAUX DE QUANTIFICATION PEPS-LAG (%)
ORE	64	141	45
BOL	63	141	45
BGM	62	141	44
BGN	60	141	43
MEW	60	141	43
CAM	59	141	42
LES	37	93	40
LPS	56	141	40
BGS	54	141	38
PRE	54	141	38
MAR	54	141	38
CNS	53	141	38
VIC	19	52	37
PON	49	141	35
BER	49	141	35
PBE	17	52	33
PEY	47	141	33
VAI	47	141	33
LAP	45	141	32
ORW	16	52	31
LEN	44	141	31
THE	44	141	31
THA	43	141	30
VDR	42	141	30
BAN	42	141	30
THW	42	141	30
VCS	42	141	30
URB	42	141	30
INN	15	52	29
BIN	41	141	29
DIA	39	141	28
PAL	36	141	26
BIS	33	141	23

3.8.2. Bilan réglementaire vis-à-vis de la DCE

Le tableau 15 synthétise l'ensemble des dépassements de NQE observés pour chaque masse d'eau (ME) de transition au cours de cette étude. **Sur les 23 masses d'eau étudiées, 20 sont en mauvais état chimique vis-à-vis de la DCE** et seulement 3, La Palme, Bagnas et Ponant, sont en bon état.

Si les ME en mauvais état sont nombreuses, les causes de ces déclassements se réduisent à 4 types de contaminants : le cuivre (pour 3 ME), l'endosulfan (pour 6 ME), et surtout les insecticides de la famille des cyclodiènes et les isomères du lindane, respectivement pour 11 et 13 ME. Ces insecticides sont classés comme Polluants Organiques Persistants (POP) par les instances internationales et européennes, compte tenu de leur capacité à s'immiscer dans la chaîne alimentaire (par bioaccumulation et bioamplification), de leur rémanence et de leur toxicité.

Les insecticides organochlorés constituent donc la principale problématique écologique, écotoxicologique et probablement sanitaire sur les lagunes.

Tableau 15 : Synthèse de l'état chimique des masses d'eau lagunaires suite aux résultats PEPS-LAG.

MASSES D'EAU DE TRANSITION PEPS-LAG 2010	ETAT CHIMIQUE DCE	CAUSE(S) DECLASSEMENT
Canet	Red	Cuivre, Endosulfan
LaPalme	Blue	
Leucate	Red	Cyclodienes (LEN)
Bages	Red	Lindanes & Endosulfan (BGM, BGN)
Bagnas	Blue	
Vendres	Red	Lindanes
Campagnol	Red	Lindanes
Thau	Red	Lindanes (THW)
La Peyrade	Red	Cuivre
Palavasiens Ouest (Ingril/Vic/Pierre-Blanche)	Red	Cyclodienes (INN, VIC, PBE), Endosulfan (VIC)
Palavasiens Est (Arnel/Prévost/Méjean/Grec)	Red	Cyclodienes (PRE, MEW), Lindanes & Endosulfan (MEW)
Or	Red	Cyclodienes (ORE), Lindanes (ORE, ORW), Endosulfan (ORW)
Ponant	Blue	
La Marette	Red	Lindanes
Vacarès	Red	Cuivre, Lindanes
La Palissade	Red	Lindanes
Berre	Red	Cyclodienes, Lindanes, Endosulfan
Bolmon	Red	Cyclodienes
Vaïne	Red	Cyclodienes
Biguglia	Red	Cyclodienes (BIS), Lindanes (BIN)
Diana	Red	Cyclodienes, Lindanes
Urbino	Red	Cyclodienes, Lindanes
Palo	Red	Cyclodienes

4. Conclusions, Recommandations et Perspectives

Le projet PEPS-LAG a permis, grâce à la mise en œuvre d'échantillonneurs intégratifs (passifs ou non) de réaliser une recherche systématique de 141 contaminants chimiques sur 23 masses d'eau de transition, représentant 26 lagunes réparties sur la façade méditerranéenne française. Cette « cartographie » a été réalisée pendant la période printemps/été 2010. Elle a révélé une contamination ubiquiste des lagunes par différentes familles de contaminants chimiques, majoritairement d'origine anthropique, et à des niveaux de traces, voire d'ultra-traces dans les eaux. Nombre de ces contaminants (herbicides, fongicides, insecticides, produits pharmaceutiques ou encore alkylphenols) ont été détectés pour la première fois en milieu lagunaire.

La majorité des contaminants suivis dans le cadre de cette étude et disposant d'une NQE définie réglementairement, ne la dépassent pas. En revanche, 4 contaminants ou groupes de contaminants enregistrent des dépassements de leur NQE dans les lagunes : le cuivre (sur 3 stations), les insecticides organochlorés de la famille des cyclodiènes et des lindanes (sur 14 stations chacun) et l'insecticide endosulfan (sur 7 stations). Ces insecticides sont interdits d'utilisation en France, respectivement depuis octobre 1992, juillet 1998 et mai 2007, mais leur extrême rémanence dans l'environnement pourrait suffire à expliquer leur présence. La recherche de sources internes aux lagunes (stocks sédimentaires...), potentiellement remobilisées lors d'évènements climatiques de type « tempêtes ou crues », pourrait être envisagée sur certains sites plus contaminés.

Sur les 23 masses d'eau de transition suivies dans le cadre de cette étude, 20 sont considérées comme étant en mauvais état chimique à cause de ces polluants et seulement 3 (La Palme, Bagnas et Ponant) en bon état vis-à-vis de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Les étangs où la problématique semble la plus prégnante sont ceux de Canet, Bages, Vic, Mejean, Or, Vacarès, Berre, Biguglia, Diane et Urbino. Ils sont déclassés par au minimum deux de ces polluants. Sur les 20 masses d'eau en mauvais état, 19 le sont en raison d'un déclassement par au moins un insecticide organochloré. Ces insecticides sont classés comme Polluants Organiques Persistants (POP) par les instances internationales et européennes, compte tenu de leur capacité à s'immiscer dans la chaîne alimentaire (par bioaccumulation et bioamplification), de leur rémanence et de leur toxicité.

¾ des contaminants recherchés dans cette étude ne disposent pas de NQE, il n'est donc pas possible de savoir s'ils constituent ou non un risque pour les écosystèmes lagunaires. De plus, l'ensemble de contaminants chimiques recherchés ici ne constituent qu'une partie sans doute infime des produits chimiques présents dans

l'eau. Par exemple, le glyphosate, principal herbicide utilisé autant en agriculture qu'en milieu urbain, n'a pu intégrer ce suivi en raison de propriétés particulières qui le rendent incompatible avec les outils intégratifs utilisés. Pour ces raisons, il semble important à l'avenir de :

- poursuivre et amplifier le nombre d'études écotoxicologiques afin d'élargir la gamme des NQE marines et de transition disponibles, y compris pour certains métabolites, et
- développer et améliorer l'échantillonnage passif et les moyens analytiques afin d'élargir le nombre des contaminants recherchés avec les techniques POCIS, DGT et SBSE. Ces techniques ont prouvé une fois de plus, toute leur pertinence pour détecter et quantifier des traces de contaminants jusque dans les eaux littorales et lagunaires, mais elles peuvent encore être optimisées (amélioration des PRC pour les POCIS, développement des DGT « Mercure », question de l'échantillonnage du glyphosate et des métabolites en général...). Elles pourraient également être complétées par d'autres techniques passives d'échantillonnage de type LDPE (Low Density PolyEthylène) afin d'élargir la gamme des contaminants recherchés aux polluants organiques les plus hydrophobes (PCB, PBDE...), non quantifiés ici.

S'il est important d'élargir la gamme et le nombre des contaminants chimiques recherchés, la diversité des contaminants retrouvés dans cette étude (entre 15 et 64 contaminants par site d'échantillonnage) pose question. La réglementation actuelle fixe des NQE par contaminant, sans prendre en compte les effets croisés potentiels de ces derniers. Ces effets de mélanges ne sont à l'heure actuelle pas pris en compte dans la définition des NQE, en raison de la complexité du travail à réaliser (multiplicité des espèces cibles et profusion des contaminants et de leurs modes d'action). Des travaux de recherche restent encore à mener sur l'étude de ces effets de « cocktails » sur les écosystèmes aquatiques afin d'améliorer l'évaluation du risque chimique en milieu lagunaire et marin.

Finalement, ces résultats mettent simplement en évidence l'impact de notre mode de vie actuel sur notre environnement proche, notamment l'environnement marin et les écosystèmes lagunaires (anthropisation littorale, introduction de produits chimiques, pharmaceutiques et phytopharmaceutiques dans la vie professionnelle autant que personnelle de chaque citoyen, indépendamment de son niveau social).

5. Références

- Alvarez, D. A., Petty, J. D., Huckins, J. N., Jones-Lepp, T. L., Getting, D. T., Goddard, J. P., Manahan, S. E., 2004. Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (7), 1640-1648.
- Andral, B., Stanisiere, J. Y., Sauzade, D., Damier, E., Thebault, H., Galgani, F., Boissery, P., 2004. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin*, 49 (9-10), 704-712.
- Andral, B., Tomasino, C., Ravel, C., Emery, E., Brochen, M., Ganzin, N., Henry, M., 2010. RINBIO 2009, Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée : résultats de la campagne 2009. *Rapport interne Ifremer n°RST.DOP/LER-PAC/10-15*, Convention cadre Ifremer – Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse – 88p.
- Arditsoglou, A., Voutsas, D., 2008. Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Pollution*, 156 (2), 316-324.
- Bartelt-Hunt, S. L., Snow, D. D., Damon-Powell, T., Brown, D. L., Prasai, G., Schwarz, M., Kolok, A. S., 2011. Quantitative Evaluation of Laboratory Uptake Rates for Pesticides, Pharmaceuticals, and Steroid Hormones Using Pocis. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30 (6), 1412-1420.
- Buet, A., Banas, D., Vollaire, Y., Coulet, E., Roche, H., 2006. Biomarker responses in European eel (*Anguilla anguilla*) exposed to persistent organic pollutants. A field study in the Vaccares lagoon (Camargue, France). *Chemosphere*, 65 (10), 1846-1858.
- Claisse, D., 1989. Chemical Contamination of French Coasts - the Results of a 10 Years Mussel Watch. *Marine Pollution Bulletin*, 20 (10), 523-528.
- Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature*, 367 546-548.
- Gagnaire, B., Thomas-Guyon, H., Renault, T., 2004. In vitro effects of cadmium and mercury on Pacific oyster, *Crassostrea gigas* (Thunberg), haemocytes. *Fish & Shellfish Immunology*, 16 (4), 501-512.
- Gagnaire, B., Thomas-Guyon, H., Burgeot, T., Renault, T., 2006. Pollutant effects on Pacific oyster, *Crassostrea gigas* (Thunberg), hemocytes: Screening of 23 molecules using flow cytometry. *Cell Biology and Toxicology*, 22 (1), 1-14.
- Goldberg, E. D., 1975. The mussel watch -- A first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin*, 6 (7), 111.
- Gonzalez, J. L., Budzinski, H., Tapie, N., Munaron, D., 2009. Projet PEPS Méditerranée (Pré-étude : Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination

- chimique). *Rapport Ifremer / AERM&C*, RST/DOP/DOP-DCN-BE/09-08 (Juin 2009), 90p.
- Gonzalez, J. L., Foan, L., Togola, A., Uher, E., Guyomarch, J., Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., (à paraître). Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation DGT, POCIS, SBSE, SPMD) : substances DCE et pharmaceutiques. 48p.
- Harman, C., Boyum, O., Thomas, K. V., Grung, M., 2009. Small but Different Effect of Fouling on the Uptake Rates of Semipermeable Membrane Devices and Polar Organic Chemical Integrative Samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28 (11), 2324-2332.
- Harman, C., Allan, I. J., Bauerlein, P. S., 2011a. The Challenge of Exposure Correction for Polar Passive Samplers-The PRC and the POCIS. *Environmental Science & Technology*, 45 (21), 9120-9121.
- Harman, C., Reid, M., Thomas, K. V., 2011b. In Situ Calibration of a Passive Sampling Device for Selected Illicit Drugs and Their Metabolites in Wastewater, And Subsequent Year-Long Assessment of Community Drug Usage. *Environmental Science & Technology*, 45 (13), 5676-5682.
- Huckins, J. N., Petty, J. D., Lebo, J. A., Almeida, F. V., Booij, K., Alvarez, D. A., Clark, R. C., Mogensen, B. B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science & Technology*, 36 (1), 85-91.
- Li, H., Helm, P. A., Metcalfe, C. D., 2010. Sampling in the Great Lakes for pharmaceuticals, personal care products, and endocrine-disrupting substances using the passive polar organic chemical integrative sampler. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29 (4), 751-762.
- Li, H., Helm, P. A., Paterson, G., Metcalfe, C. D., 2011. The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 83 (3), 271-280.
- Lissalde, S., Mazzella, N., Fauvelle, V., Delmas, F., Mazellier, P., Legube, B., 2011. Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *Journal of Chromatography A*, 1218 (11), 1492-1502.
- MacLeod, S. L., McClure, E. L., Wong, C. S., 2007. Laboratory calibration and field deployment of the Polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26 (12), 2517-2529.
- Martínez Bueno, M. J., Hernando, M. D., Agüera, A., Fernández-Alba, A. R., 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta*, 77 (4), 1518-1527.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F., 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 (1-2), 42-51.
- Mazzella, N., Lissalde, S., Moreira, S., Delmas, F., Mazellier, P., Huckins, J. N., 2010. Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater. *Environmental Science & Technology*, 44 (5), 1713-1719.
- MEDD, 2011. Etudes et Documents : Bilan de présence des micropolluants dans les milieux aquatiques continentaux. Période 2007-2009. *Rapport "Observations et Statistiques"*. *Environnement*, 54 (Octobre 2011), 60p.
- Munaron, D., 2012. Calibration d'échantillonneurs passifs (POCIS) pour le suivi des contaminants hydrophiles de l'annexe X de la DCE. *Rapport Ifremer / AERM&C, RST/LER-/LR/12-01* (Janvier 2012), 76p.
- Munaron, D., Tapie, N., Budzinski, H., Andral, B., Gonzalez, J.-L., 2012. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science (Research and Management for the conservation of coastal lagoon ecosystems)*, 114 (0), 82-92.
- Munksgaard, N. C., Parry, D. L., 2003. Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*, 5 145-149.
- Petty, J. D., Huckins, J. N., Alvarez, D. A., 2002. Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water. *US Patent*, 6,478,961 November 12, 2002.
- Petty, J. D., Huckins, J. N., Alvarez, D. A., Brumbaugh, W. G., Cranor, W. L., Gale, R. W., Rastall, A. C., Jones-Lepp, T. L., Leiker, T. J., Rostad, C. E., Furlong, E. T., 2004. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere*, 54 (6), 695-705.
- République Française, 2010. Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R.212-10, R.212-11 et R.212-18 du code de l'environnement. *Journal Officiel de la République Française*, texte n°9 (JORF n°46 du 24 Février 2010), 3429.
- Roche, H., Buet, A., Jonot, O., Ramade, F., 2000. Organochlorine residues in european eel (*Anguilla anguilla*), crucian carp (*Carassius carassius*) and catfish (*Ictalurus nebulosus*) from Vaccares lagoon (French National Nature Reserve of Camargue) - effects on some physiological parameters. *Aquatic Toxicology*, 48 (4), 443-459.
- Roche, H., Buet, A., Ramade, F., 2002. Relationships between persistent organic chemicals residues and biochemical constituents in fish from a protected area: the French National Nature Reserve of Camargue. *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*, 133 (3), 393-410.

- Roy, G., Vuillemin, R., Guyomarch, J., 2005. On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GCMS. *Talanta*, 66 (3), 540-546.
- Rujiralai, T., Bull, I. D., Llewellyn, N., Evershed, R. P., 2011. In situ polar organic chemical integrative sampling (POCIS) of steroidal estrogens in sewage treatment works discharge and river water. *Journal of Environmental Monitoring*, 13 (5), 1427-1434.
- Stuer-Lauridsen, F., 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environmental Pollution*, 136 (3), 503-524.
- Togola, A., Budzinski, H., 2007. Development of polar organic integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical Chemistry*, 79 (17), 6734-6741.
- Union Européenne, 2000. Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel des communautés européennes*, France (L327), 1-72.
- Union Européenne, 2001. Décision n°2455/2001/CE du 20 novembre 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE. *Journal officiel des communautés européennes*, France (L 331), 1-5.
- Vrana, B., Allan, I. J., Greenwood, R., Mills, G. A., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 24 (10), 845-868.
- Zhang, H., 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.

6. Illustrations

6.1. Liste des Figures

Figure 01 : Carte de localisation des sites d'échantillonnage du projet PEPS-LAG.	15
Figure 02 : Photographie et vue en coupe d'un DGT (proportions non respectées).....	19
Figure 03 : Photographie et schéma éclaté d'un POCIS.....	21
Figure 04 : Barreau SBSE dans un échantillon d'eau.....	22
Figure 05 : Facteurs influençant le ke et le Rs (Source : Belles, com. pers.).....	33
Figure 06 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE (Source : CEDRE).....	36
Figure 07 : Concentrations moyennes en argent dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	38
Figure 08 : Concentrations moyennes en cadmium dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	39
Figure 09 : Concentrations moyennes en chrome dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	40
Figure 10 : Concentrations moyennes en cobalt dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	41
Figure 11 : Concentrations moyennes en cuivre dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	42
Figure 12 : Concentrations moyennes en manganèse dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	43
Figure 13 : Concentrations moyennes en nickel dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	44
Figure 14 : Concentrations moyennes en plomb dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	45
Figure 15 : Concentrations moyennes en zinc dissous, échantillonné par DGT (n=3).....	46
Figure 16 : Concentrations moyennes cumulées en pesticides dissous, échantillonnés par POCIS (n=2).....	47
Figure 17 : Concentrations moyennes en caféine dissoute, échantillonnée par POCIS (n=2).....	52
Figure 18 : Concentrations moyennes cumulées en substances pharmaceutiques dissoutes, échantillonnées par POCIS (n=2).....	52
Figure 19 : Concentrations moyennes cumulées en alkylphénols dissous, échantillonnés par POCIS (n=2).....	55
Figure 20 : Concentrations moyennes cumulées en HAP dissous, échantillonnés par SBSE (n=3).....	57
Figure 21 : Concentrations moyennes cumulées en isomères du Lindane dissous, échantillonnés par SBSE (n=3).....	58
Figure 22 : Concentrations moyennes cumulées en insecticides Cyclodiènes dissous, échantillonnés par SBSE (n=3).....	59
Figure 23 : Concentrations moyennes en insecticide Endosulfan dissous, échantillonné par SBSE (n=3).....	60
Figure 24 : Concentrations moyennes en pesticides dissous, échantillonnés par SBSE (n=3).....	62

6.2. Liste des Tableaux

Tableau 01 : Localisation et profondeur des sites échantillonnés.....	16
Tableau 02 : Comparaison des techniques "classiques" et de l'échantillonnage passif (POCIS, DGT) lors de la recherche de contaminants traces dissous dans l'eau (Bleu = étapes de terrain. Orange = étapes réalisées au laboratoire).....	18
Tableau 03 : Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour les contaminants recherchés faisant partie des listes des substances prioritaires dangereuses de la DCE. (MA = Moyenne Annuelle, CMA = Concentration maximale admissible, LD = Limite de Détection.....	25
Tableau 04 : NQE pour les substances recherchées spécifiques de l'état écologique de la DCE.....	25
Tableau 05 : Période et durée d'exposition des POCIS et mesures physico-chimiques réalisées lors des opérations de pose et de retrait.....	27
Tableau 06 : Période et durée d'exposition des DGT et mesures physico-chimiques réalisées lors des opérations de pose et de retrait.....	28
Tableau 07 : Date de prélèvement d'eau pour la SBSE et mesures physico-chimiques associées.....	29
Tableau 08 : Nombre de pesticides hydrophiles détectés dans les lagunes.....	48

Tableau 09 : Fréquence de détection des pesticides hydrophiles retrouvés dans les lagunes.	49
Tableau 10 : Fréquence de détection des produits pharmaceutiques retrouvés dans les lagunes.	53
Tableau 11 : Nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les lagunes.	53
Tableau 12 : Nombre d'alkylphénols détectés dans les lagunes.	55
Tableau 13 : Fréquence de détection des alkylphénols retrouvés dans les lagunes.....	56
Tableau 14 : Nombre de contaminants chimiques quantifiés par site dans le cadre de PEPS-LAG, toutes familles de contaminants confondues et taux de quantification.	63
Tableau 15 : Synthèse de l'état chimique des masses d'eau lagunaires suite aux résultats PEPS-LAG. ..	65

7. Annexes

7.1. Annexe A : Tableaux des concentrations moyennes obtenues par échantillonnage intégratif

7.1.1. Métaux traces dissous - DGT

Metaux dissous (DGT)	Ag	Cd	Co	Cr	Pb	Mn	Zn	Ni	Cu
Unités	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	µg/L	µg/L	ng/L	ng/L
CNS	2.9	16.0	36	299	396	3.3	1.7	1288	3513
LES	0.5	6.4	38	21	2	0.3	0.3	259	132
LEN	0.9	8.5	84	166	133	1.5	0.9	692	835
LAP	1.3	6.0	28	81	20	5.7	2.1	229	470
BGS	0.7	26.0	60	145	105	1.1	0.7	757	902
BGM	1.3	33.5	73	55	227	1.0	0.3	670	996
BGN	0.9	65.4	120	147	305	1.4	0.8	1100	1400
CAM	1.3	37.0	31	66	66	4.3	0.5	311	1196
VDR	1.3	1.5	1	212	20	17.9	2.9	80	479
BAN	1.2	9.0	71	189	137	8.3	2.1	658	416
THW	0.6	4.3	5	74	24	4.5	0.7	237	535
THE	1.3	8.2	16	115	30	2.8	1.2	189	682
THA	1.3	5.3	30	75	39	7.0	1.1	282	668
PEY	3.0	26.2	106	159	1921	6.3	2.2	729	2081
INN	1.3	8.0	64	130	20	15.1	0.8	274	668
VIC	1.1	12.4	71	126	69	7.3	0.8	676	904
PBE	2.4	5.3	30	78	44	10.4	0.7	264	741
PRE	1.6	5.7	31	96	69	5.3	1.1	233	557
MEW	1.0	3.7	57	74	26	22.8	2.7	262	438
ORW	0.6	2.8	114	84	31	22.9	2.4	357	468
ORE	0.7	4.2	33	89	27	1.7	1.1	343	697
MAR	0.8	11.0	59	223	263	4.0	1.4	940	978
PON	1.0	20.3	13	101	803	1.9	0.9	357	1222
VCS	1.5	23.4	32	324	227	1.8	2.2	1696	1945
LPS	1.5	10.2	34	313	279	1.0	1.6	1035	766
BER	2.4	2.6	253	73	36	59.3	1.5	292	534
BOL	1.5	5.0	1	128	40	3.1	2.4	211	272
VAI	0.8	6.3	1	150	74	4.0	2.6	616	678
BIN	1.3	4.6	27	156	65	4.8	2.1	1296	369
BIS	2.0	2.6	21	147	34	1.7	3.0	1511	478
DIA	1.2	10.7	43	210	35	6.1	2.1	894	1113
PAL	2.2	7.5	29	200	175	9.9	2.5	688	941
URB	1.4	5.1	14	199	42	4.0	2.7	803	874
NQE-MA		200		3400	7200		7800	20000	1400

7.1.2. Pesticides - POCIS

PESTICIDES n=2, TWAC in ng/L	CNS	LES	LEN	LAP	BGS	BGM	BGN	CAM	VDR	BAN	THW	THE	THA	PEY	PRE	MEW	ORE	PON	MAR	VCS	LPS	BER	BOL	VAI	BIN	BIS	DIA	URB	PAL	NQE-MA
dcpmu	27	1	2	2	2	3	4	8	0	1	1	3	3	3	1	4	3	1	3	0	1	2	14	6	1	0	1	3	0	
124 dcpu	32	13	10	11	10	12	8	21	16	13	8	14	18	15	5	23	21	3	25	22	7	10	24	33	5	6	6	13	8	
134 (dcpu)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
acetochlor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
acetochlor ESA	1	0	1	1	1	1	1	2	1	0	0	0	0	0	2	3	1	5	8	9	0	0	0	0	0	0	0	1	0	
acetochlor OA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
alachlor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
amethryn	0	0	0	0	1	1	1	4	3	0	0	0	12	0	1	2	0	3	1	1	1	17	2	0	0	0	1	0	0	
atrazine	6	1	1	1	2	2	3	7	1	0	0	1	1	11	1	1	2	1	4	2	7	3	20	8	1	1	1	1	1	
atrazine 2 hydroxy	44	7	7	7	8	14	16	21	4	6	3	4	5	13	3	20	39	5	88	171	20	5	128	16	2	6	2	79	4	
azoxystrobine	3	0	0	0	0	0	0	3	1	0	0	0	0	0	0	0	2	1	19	8	1	0	1	1	0	1	0	1	0	
bentazone	0	0	0	0	0	0	13	0	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	
carbendazime	163	5	5	7	5	10	14	94	2	4	3	4	4	3	10	34	5	37	36	9	3	69	6	1	3	2	27	0	0	
carbetamide	1	0	0	0	2	3	5	2	0	0	0	0	0	33	0	0	1	0	4	0	1	1	2	1	0	0	0	1	0	
carbofuran	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
chlorotoluron	13	1	1	0	2	3	4	6	0	0	1	1	1	1	0	2	4	1	6	2	4	1	3	3	0	0	0	5	0	
chlorsulfuron	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
cyazazine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
cyromazine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
DEA	2	2	1	1	1	1	2	4	0	0	1	1	1	2	1	2	4	1	8	3	10	1	6	3	0	1	0	0	0	
DIA	23	6	5	2	2	4	5	8	0	0	0	0	0	1	0	2	3	0	5	1	2	0	3	0	0	1	0	0	0	
diflufenican	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	
dimetachlor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
diuron	47	6	7	6	6	7	10	17	1	2	3	5	7	8	3	6	7	2	11	1	3	3	18	8	2	0	3	13	0	
DMSA	26	48	44	1	6	8	18	47	1	3	14	20	19	15	9	14	11	5	44	2	3	7	22	15	1	0	0	6	0	
DMST	1	7	4	0	1	0	2	3	0	0	1	2	3	4	2	4	3	1	7	0	0	1	1	1	1	0	0	0	0	
flazasulfuron	12	0	0	0	1	2	3	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
fluzifop-p-butyl	54	0	0	0	0	0	0	0	24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
flusilazole	1	0	0	3	0	0	0	4	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	1	0	
hexazinone	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1	1	0	0	0	1	0	
hydroxysimazine	120	7	10	25	13	29	39	45	7	104	2	3	3	7	5	36	28	4	76	40	7	0	33	0	1	12	3	317	3	
imidacloprid	7	0	0	0	0	0	0	29	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	4	0	0	0	0	0	0	
irgarol	0	4	2	0	2	0	1	1	0	0	1	3	4	6	1	1	1	1	3	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0	
isoproturon	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	1	0	3	0	11	1	0	0	0	0
linuron	4	0	0	0	0	0	1	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	3	1	0	0	0	0	0	0	
metazachlor	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
methiocarb	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
metolachlor	0	2	2	2	4	6	7	65	0	0	0	0	1	0	0	0	1	9	2	14	0	1	0	0	0	0	0	0	0	
metolachlor ESA	0	0	0	0	15	24	22	62	0	0	5	10	0	0	5	19	37	14	98	73	66	8	41	18	0	0	0	21	0	
metolachlor OA	2	0	0	0	2	4	8	10	0	0	0	0	0	1	7	25	2	74	38	21	2	30	0	0	0	0	0	6	0	
metoxuron	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
metlsulfuron-méthyl	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nicosulfuron	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0
promethrin	0	0	0	0	1	1	1	4	0	0	0	0	0	6	0	1	2	0	2	1	1	3	82	9	0	0	0	0	0	0
propazine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
propiconazole	1	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	3	0	1	1	0	0	0	0	0
proslufuron	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
pymethroline	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
simazine	190	12	8	2	14	22	26	96	1	1	1	2	3	2	1	4	7	3	21	1	4	2	2	4	0	1	0	6	0	
terbutrin	8	0	0	3	0	1	1	3	0	1	0	0	0	1	0	2	4	0	3	0	1	1	23	3	0	1	0	5	0	0
terbutylazine	330	2	1	8	12	17	12	121	0	2	2	2	3	2	0	2	13	3	11	1	3	1	3	4	0	0	0	1	0	0
terbutylazine desethyl	185	10	8	7	12	17	10	133	1	3	1	2	3	3	1	4	9	2	8	4	3	1	3	3	0	1	0	2	0	
thiamethoxan	2	0	0	0	0	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

7.1.3. Produits pharmaceutiques - POCIS

PHARMACEUTICALS n=2, TWAC in ng/L	CNS	LES	LEN	LAP	BGS	BGM	BGN	CAM	VDR	BAN	THW	THE	THA	PEY	PRE	MEW	ORE	PON	MAR	VCS	LPS	BER	BOL	VAI	BIN	BIS	DIA	URB	PAL		
alprazolam	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
amitryptiline	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
aspirine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
bromazepam	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
caféine	1383	291	319	250	666	1435	139	2131	223	65	327	853	967	391	434	430	705	366	773	406	481	424	435	884	349	372	126	226	192		
carbamazépine	96	2	2	2	10	13	4	29	15	4	1	3	5	3	19	28	7	23	4	15	7	111	13	3	9	0	0	0	0		
clenbuterol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
diazépam	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
diclofénac	0	0	0	0	0	0	0	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
doxépine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
fluoxétine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
gemfibrozil	2	0	0	0	1	1	0	2	0	0	0	0	1	0	0	0	2	1	1	0	0	0	4	1	0	0	0	0	0	0	
ibuprofene	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
imipramine	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
kétoprofène	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
naproxène	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nordiazépam	3	0	0	0	1	1	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0	1	0	0	0	4	1	0	0	0	0	0	0	
paracétamol	0	0	55	0	0	0	0	77	0	0	0	106	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	29	0	0	0	0	0	
salbutamol																															
terbutaline																															
théophilline																															

7.1.4. Alkylphenols - POCIS

ALKYLPHENOLS n=2, TWAC in ng/L	CNS	LES	LEN	LAP	BGS	BGM	BGN	CAM	VDR	BAN	THW	THE	THA	PEY	PRE	MEW	ORE	PON	MAR	VCS	LPS	BER	BOL	VAI	BIN	BIS	DIA	URB	PAL	NQE-MA	
4NP	0	16	5	0	6	0	28	0	0	0	0	3	63	7	9	0	33	4	0	45	0	0	0	0	0	0	0	0	0	300	
BPA	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NP1EC	15	0	1	0	1	1	2	10	1	0	0	1	0	1	1	5	4	2	5	1	2	1	53	2	1	0	0	0	0	0	
NP1EO	0	7	0	0	0	0	6	0	0	0	6	2	0	4	25	0	1	1	0	0	3	3	5	0	6	0	5	0	0	0	
NP2EO	0	6	0	0	0	0	8	0	0	0	6	1	0	4	12	0	1	1	0	0	3	0	6	1	1	0	7	0	0	0	
OP	0	0	2	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	

7.1.5. PCBs & HAPs - SBSE

PCBs n=3 (ng/L)	CNS	LEN	LAP	BGS	BGM	BGN	CAM	VDR	BAN	THW	THE	THA	PEY	INN	VIC	PBE	PRE	MEW	ORW	ORE	PON	MAR	VCS	LPS	BER	BOL	VAI	BIN	BIS	DIA	URB	PAL
PCB_7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_101	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_135	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_105	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_138	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_118	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_153	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_156	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_180	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
PCB_169	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	

HAPs n=3 (ng/L)	CNS	LEN	LAP	BGS	BGM	BGN	CAM	VDR	BAN	THW	THE	THA	PEY	INN	VIC	PBE	PRE	MEW	ORW	ORE	PON	MAR	VCS	LPS	BER	BOL	VAI	BIN	BIS	DIA	URB	PAL	NQE-MA
Naphtalène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	8.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	13.5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	24.9	15.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	36.1	6.3	<LQ	<LQ	<LQ	107	30.1	<LQ	1200
Benzothiophène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LQ	<LQ	2.7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	13.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	11.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Biphényl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3.9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.1	6.0	1.2	<LQ	2.5	<LQ	6.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Acénaphthylène	<LQ	<LQ	0.2	<LQ	0.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.2	<LQ	5.5	<LQ	<LQ	0.6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Acénaphthène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.3	<LQ	10.7	<LQ	<LQ	<LQ	1.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Fluorène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.6	3.9	3.9	<LQ	6.8	<LQ	5.7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7.9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Dibenzothiophène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6.5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3.2	13.6	7.0	<LQ	17.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Phénanthrène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	20.0	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	21.4	21.7	20.7	<LQ	48.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.2	11.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		
Anthracène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.8	3.8	0.8	<LQ	3.5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	100	
Fluoranthène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	100	
Pyrène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.4	7.5	0.2	0.1	1.8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Benzo[a]anthracène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	30	
Chrysène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
benzo[b+k]fluoranthène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	50	
Benzo[e]pyrène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Benzo[a]pyrène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Pérylène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2*
Dibenzo(a,h)anthracène	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	2*
Benzo(g,h,i)peryène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Somme 20 HAP	0.0	0.0	0.2	0.0	37.4	0.0	0.0	8.0	2.7	0.0	0.0	0.0	1.5	16.3	39.3	30.9	53.7	38.0	25.6	99.6	0.0	0.0	0.0	0.0	36.3	47.6	0.0	0.0	0.0	107	30.1	0.0	

* : Il s'agit de la somme de ces deux HAP pour laquelle la NQE est de 2 ng/L

7.1.6. Pesticides organochlorés - SBSE

PESTICIDES ORGANOCHLORES n= 3 (ng/L)	CNS	LEN	LAP	BGS	BGM	BGN	CAM	VDR	BAN	THW	THE	THA	PEY	INN	VIC	PBE	PRE	MEW	ORW	ORE	PON	MAR	VCS	LPS	BER	BOL	VAI	BIN	BIS	DIA	URB	PAL	NQE-MA
Alpha_BHC	<LD	<LQ	<LD	<LD	2.5	3.0	<LD	2.1	0.7	12.7	0.6	<LQ	1.0	<LD	0.6	<LQ	0.4	<LQ	3.4	4.0	<LQ	5.7	2.3	4.5	<LD	<LQ	<LQ	12.4	<LQ	37.0	23.1	1.7	
Beta_BHC	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	0.9	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	
Gamma_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Delta_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.1	7.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5.3	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Endosulfan	5.2	<LQ	<LQ	0.2	8.7	3.0	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.8	<LQ	<LQ	5.6	1.2	0.2	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	7.4	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ		0.5
Aldrine	0.2	7.8	1.2	2.3	1.7	2.3	2.4	<LQ	2.9	2.6	1.5	0.1	2.4	23.7	2.3	11.2	14.1	2.9	4.0	3.4	<LQ	0.4	0.2	<LQ	10.0	9.8	1.1	4.8	7.5	7.0	5.8	6.0	
Isodrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Dieldrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.5	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	42.4	<LQ	1.3	10.8	<LD	2.6	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	46.8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Endrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Alachlore	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	0.8	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	54.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ
Metolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.8	19.8	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Metazachlore	20.0	20.1	16.0	6.5	8.2	19.7	2.7	38.0	28.6	11.9	12.0	6.5	<LQ	11.8	19.1	1.7	31.9	45.4	6.9	12.0	54.1	18.3	<LQ	22.7	30.4	24.8	25.5	59.8	10.2	28.8	15.3	34.6	
Endosulfan sulfate	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
2,4'_DDE	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	
4,4'_DDE	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
2,4'_DDD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
4,4'_DDD	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
2,4'_DDT	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	
4,4'_DDT	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	
Diazinone	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	4.7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2.9	<LQ	11.2	<LQ	0.5	<LQ	<LQ	<LQ	4.3	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	22.9	
Σ Pest. Organochlorés	25.5	27.9	17.3	9.0	26.6	32.7	32.1	40.2	32.8	27.2	14.2	6.6	3.5	89.6	67.2	12.9	47.7	71.2	15.6	33.4	54.1	24.9	2.5	27.2	53.1	39.3	73.4	76.9	17.7	72.9	44.2	65.1	
Σ Cyclodienes	0.2	7.8	1.2	2.3	1.7	2.3	2.4	0.0	3.4	2.6	1.5	0.1	2.4	23.7	44.7	11.2	15.4	13.7	4.0	6.0	0.0	0.4	0.2	0.0	10.0	9.8	47.9	4.8	7.5	7.0	5.8	6.0	5
Σ HCH/BHC	0.0	0.0	0.0	0.0	2.5	5.9	7.3	2.1	0.7	12.7	0.6	0.0	1.0	0.0	0.6	0.0	0.4	3.5	3.4	4.0	0.0	5.7	2.3	4.5	5.3	0.4	0.0	12.4	0.0	37.0	23.1	1.7	2
Σ DDT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10