

J.-L. Gonzalez¹, N. Tapie², J. Guyomarch³, H. Budzinski²,

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

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

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

Septembre 2012 – RST.RBE/BE/CM/2012-06/TOULON

PROJET PEPS Guyane

Evaluation de la contamination chimique des eaux
 guyanaises par les techniques d'échantillonnage
 passif

Application et soutien à la mise en place de la DCE

CAMPAGNES JUILLET ET NOVEMBRE 2010



Rapport final
Convention IRD / IFREMER 2010
Novembre 2011

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

| | | | |
|--|--|---|--|
| Numéro d'identification du rapport : RST.RBE/BE/CM/2012-06/TOULON | | date de publication : Nov. 2011 nombre de pages : 54 bibliographie : Oui illustration(s) : Oui langue du rapport : FR | |
| Diffusion : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/> | | | |
| Validé par : D. Guiral (IRD), L. Riera (DEAL) | | | |
| Titre du Rapport : PROJET PEPS Guyane Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif. Application et soutien à la mise en place de la DCE – Campagnes de juillet et novembre 2010. | | | |
| Convention IRD/IFREMER N° 2010 Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/> | | | |
| Auteurs principaux : J-L Gonzalez H. Budzinski, N. Tapie J. Guyomarch | | Organisme / Direction / Service, laboratoire Ifremer Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie" B.P.330 Z.P. de Brégaillon, 83507 La Seyne/mer cedex LPTC Laboratoire de "Physico- et Toxico-Chimie de l'Environnement", Université Bordeaux 1, 351 cours de la Libération, 33405 Talence CEDRE 715 rue Alain Colas / CS 41836 29218 BREST Cedex 2 | |
| Cadre de la recherche : Convention IRD/IFREMER 2010 | | | |
| Objet de la convention : Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) | | | |
| Destinataires : IRD, DEAL Guyane, Ifremer | | | |
| Résumé : Ce rapport présente les résultats des deux première campagnes 2010 menées en période humide (juillet) et sèche (novembre). Par rapport à la campagne de 2009 (estuaires de Kourou et du Mahury), en 2010 les 4 stations ont été placées beaucoup plus en amont dans les estuaires de Cayenne, de Kourou et du Mahury. Il est apparu pertinent de faire des mesures lors des deux grandes saisons hydroclimatiques guyanaises: en saison des pluies (mai à juin), le lessivage des sols et les pratiques agricoles n'étant pas les mêmes qu'en saison sèche (septembre à octobre). L'objectif principal a été de poursuivre l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau guyanaises grâce à l'utilisation d'échantillonneurs passifs (DGT, POCIS, SBSE) qui permettent la mesure des concentrations dans la colonne d'eau d'une partie des contaminants des annexes 9 et 10 de la DCE et de certains contaminants pertinents dans le contexte guyanais. Les données obtenues contribueront à la mise en place de la DCE. Les résultats ont permis de mettre en évidence la présence, ou l'absence, de composés émergents sur lesquels il n'y avait encore aucune donnée et de mesurer les niveaux de concentration de certains contaminants chimiques (métaux, composés organiques hydrophiles et hydrophobes). Les concentrations en métaux (DGT) des différentes masses d'eau indiquent que dans l'ensemble il n'y a pas d'anomalies particulières par rapport à des environnements où la contamination est avérée. Les résultats obtenus par la technique POCIS indiquent la présence à de faibles niveaux de concentration de substances pharmaceutiques (caféine, théophylline, carbamazépine), d'alkylphénols et de pesticides. La technique SBSE a permis de mettre en évidence la présence de certains composés à des concentrations notables (naphtalène à Larivot et Roura) et relativement importantes par rapport aux NQE en ce qui concerne le delta-BHC à Larivot. Pour la plupart des métaux les concentrations sont plus élevées en novembre lors de la période sèche (sauf pour Co, Mn et Pb), tandis que pour les composés pharmaceutiques et pour la majorité des pesticides (POCIS), les concentrations moyennes sont plus faibles en période sèche. Il est à noter que seul l'acétochlore est surtout présent à toutes les stations lors de la période sèche. | | | |
| Mots-clés Guyane, saisons sèche et humide, estuaires, eaux de transition, DCE, contaminants chimiques (métaux et organiques), échantillonneurs passifs, DGT, POCIS, SBSE | | | |

| | |
|---|-----------|
| 1. Contexte..... | 4 |
| 2. Objectifs de l'étude | 5 |
| 3. Résultats attendus | 6 |
| 4. Equipes intervenant dans le projet..... | 6 |
| 5. Déroulement du projet..... | 7 |
| 6. Les techniques d'échantillonnage passif mises en œuvre et les contaminants mesurés | 8 |
| 7. Matériel et méthodes | 9 |
| 7.1. Sites d'étude | 9 |
| 7.2. Mise en place des DGT et des POCIS, récupération et conditionnement | 14 |
| 7.3. Traitement et analyse des DGT et des POCIS | 15 |
| 7.3.1. DGT | 15 |
| 7.3.2. POCIS | 16 |
| 7.4. Prélèvements SBSE, conditionnement et analyse | 20 |
| 8. Résultats et discussion | 22 |
| 8.1. Bilan des opérations de mise en place et récupération des échantillonneurs .. | 22 |
| 8.2. Biosalissure des échantillonneurs | 22 |
| 8.3. DGT | 23 |
| 8.3.1. Validation des mesures | 23 |
| 8.3.2 Résultats | 24 |
| 8.4. POCIS..... | 30 |
| 8.4.1. Alkylphénols | 30 |
| 8.4.2. Substances pharmaceutiques | 32 |
| 8.4.3. Pesticides | 33 |
| 8.5. SBSE | 35 |
| 8.5.1. HAPs (campagne de juillet 2010)..... | 38 |
| 8.5.2. PCBs (campagne de juillet 2010)..... | 40 |
| 8.5.3. Pesticides (campagne de juillet 2010) | 41 |
| 8.6. Comparaison des concentrations mesurées par rapport aux Normes de Qualité Environnementales (NQE) | 42 |
| 9. Conclusions | 45 |
| 10. Recommandations | 45 |
| Références..... | 49 |

1. Contexte

Différents projets menés en Méditerranée et dans les DOM (Gonzalez *et al*, 2005c; 2009a; b; c; 2010a; b; Turquet *et al*, 2010) ont montré l'opérationnalité, notamment à "grande échelle", des techniques d'échantillonnage passif. Ces systèmes permettent de résoudre une partie des difficultés techniques et logistiques liées à la mesure des contaminants chimiques en milieu aquatique, ainsi que d'atteindre les limites de détection requises par la DCE et de mesurer des contaminants présents à l'état de trace qui n'auraient pas pu être détectés par les méthodes classiques (notamment en ce qui concerne les composés organiques).

Ces campagnes ont été accompagnées par une action de formation en 2009 des "acteurs locaux" à la mise en place des techniques d'échantillonnage passif.

Les campagnes 2010 qui font l'objet du présent rapport ont été réalisées dans le cadre de la Convention "Recherche et développement pour la définition et la mise en œuvre de la DCE des eaux littorales de la Guyane – 2010".

Elles font suite à une étude pilote réalisée en 2008 (Gonzalez *et al*, 2009a) et à une campagne réalisée en Octobre 2009 (Gonzalez *et al*, 2010b). En 2009, l'étude avait porté sur 10 stations (8 masses d'eau côtières et 2 masses d'eau de transition), en 2010 le choix d'utiliser les techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE, POCIS) pour 4 stations en milieu estuarien: Mahury; Cayenne; Montsinery; Kourou (fig. 1) avait pour but de mieux cibler l'origine des éventuelles contaminations chimiques et d'évaluer s'il existe des différences de contamination entre des masses d'eau proches de différents centres urbains (Mahury, Cayenne et Kourou). Par rapport aux stations réalisées en 2009 dans les estuaires de Kourou et du Mahury, en 2010 les stations sont situées beaucoup plus en amont. Lors de ces campagnes, à chacune des stations, la pose des échantillonneurs passifs a été couplée à la mise en place d'huîtres transplantées.

Il est apparu pertinent de faire des mesures lors des deux grandes saisons hydroclimatiques guyanaises: en saison des pluies (mai à juin), le lessivage des sols et les pratiques agricoles n'étant pas les mêmes qu'en saison sèche (septembre à octobre). Cette approche devrait permettre de prendre en compte les variabilités saisonnières importantes liées au régime des précipitations auquel sera très sensible l'hydrologie des estuaires guyanais ainsi que l'influence des apports amazoniens réglée en partie par l'hydrodynamique océanique: non rétroflexion du Contre Courant Nord Brésil (CCNB) en fin de saison des pluies et rétroflexion du CCNB en fin de saison sèche.

2. Objectifs de l'étude

L'objectif principal est de poursuivre l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau littorales guyanaises grâce à l'utilisation d'échantillonneurs passifs qui permettent la mesure des concentrations dans la colonne d'eau d'une partie des contaminants des annexes 9 et 10 de la DCE et certains contaminants pertinents dans le contexte guyanais. Les données obtenues contribueront à la mise en place de la DCE et aux programmes de surveillance.

Plus spécifiquement les objectifs seront, grâce à des mesures dans 4 stations en eaux estuariennes (Montsinery, Larivot, Mahury, Kourou) de :

- de cerner l'origine des éventuelles contaminations,
- de déterminer s'il existe des différences de contamination entre des masses d'eau proches de différents centres urbains (Mahury, Cayenne et Kourou),
- d'évaluer l'influence des variations de l'hydrologie des estuaires, liée à la variabilité saisonnière, sur la contamination des eaux de transition.



Figure 1 : Situation des 4 stations réalisées au cours des campagnes de juillet (saison humide) et novembre (saison sèche) 2010.

3. Résultats attendus

- Première évaluation des niveaux de concentration des contaminants chimiques pour 4 masses d'eau estuariennes.
- Mise en évidence de la présence ou de l'absence de certains composés chimiques (substances émergentes).
- Influence de la variabilité saisonnière sur la contamination des eaux et les flux vers la zone côtière.
- Recommandations concernant la logistique à mettre en place et les points à améliorer pour la mise en œuvre de ces techniques en milieu estuarien guyanais.

4. Equipes intervenant dans le projet

Coordination, logistique, conditionnement DGT, analyses

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

Logistique, conditionnement échantillonneurs, analyses

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

POCIS : Université Bordeaux 1, EPOC, UMR 5805,
351 cours de la Libération, 33400 Talence
H. BUDZINSKI, email : h.budzinski@ism.u-bordeaux1.fr
N. TAPIE, email : n.tapie@ism.u-bordeaux1.fr

Logistique, campagnes terrain

IRD Route de Montabo -BP 16597323 CAYENNE Cedex
M. LUGLIA, M. SARAZIN
DDE CQEL Port du Dégrad des Cannes 97354 REMIRE MONTJOLY
S. ROUL, C. CARISTAN, A. SADIKALAY
IFREMER Route de SUZINI BP 477 97300 CAYENNE
L. LAMPERT
DEAL Guyane 33 rue Félix Eboué - BP 380 97328 CAYENNE
L. RIERA

5. Déroulement du projet

Toutes les opérations ayant nécessité des moyens nautiques ont été réalisées grâce au personnel et aux moyens de la CQEL. Les opérations de laboratoire ont été réalisées dans les locaux de l'IRD (Laboratoire des Moyens Analytiques, LAMA). Le planning plus détaillé des différentes opérations est présenté sur le tableau 1.

| Juillet 2010 | | |
|--------------------------|--|--|
| 8 | Pose DGT, POCIS, prélèvements SBSE Cagging huîtres | 2 stations : Larivot, Roura |
| 9 | Pose DGT, POCIS, prélèvements SBSE Cagging huîtres | 2 stations : Montsinéry, Kourou |
| 12 | Récupération DGT | Station Roura (perte à Larivot) |
| 13 | Récupération DGT | 2 stations : Montsinéry, Kourou |
| 27 | Retour pose DGT suite à perte | Station Larivot |
| 29 | Récupération POCIS Récupération DGT | 2 stations : Larivot, Roura Station Larivot |
| Août | | |
| 2 | Récupération POCIS | 2 stations : Montsinéry, Kourou |
| Novembre 2010 | | |
| 15 | Pose DGT, POCIS, Cagging huîtres | 2 stations : Larivot, Roura |
| 16 | Pose DGT, POCIS, Cagging huîtres | 2 stations : Montsinéry, Kourou |
| 18 | Prélèvements SBSE Récupération DGT | 2 stations : Larivot, Roura |
| 19 | Prélèvements SBSE Récupération DGT | 2 stations : Montsinéry, Kourou |
| Décembre | | |
| 6 | Récupération POCIS | 2 stations : Larivot, Roura |
| 7 | Récupération POCIS | 2 stations : Montsinéry, Kourou |
| | Fin des opérations terrain | |
| Janvier-Juin 2011 | | |
| | Analyses | |

6. Les techniques d'échantillonnage passif mises en œuvre et les contaminants mesurés

Le principe de ces techniques et leur intérêt a été présenté dans le rapport précédent (Gonzalez et al, 2010b).

Les contaminants qui ont été mesurés par ces techniques :

- Les métaux dissous les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques : Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn par la technique DGT (Diffusive Gradient in Thin film).
- Les contaminants organiques hydrophiles par la technique POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) :

- Les pesticides :

Dans le cadre de cette étude 88 molécules ont été recherchées, dont les 9 composés faisant partie de la liste des substances prioritaires fixée par la DCE (en gras) :

1,2,4 dichloro phénylurée (124 dcpu), 1,3,4 dichlorophénylurée (134 dcpu), 1,3,4 dichlorophényl (3) méthylurée (dcpmu), acétochlore, acétochlore ESA, acétochlore OA, acrinathrine, **alachlore** (ala), améthryne, **atrazine** (atr), atrazine 2 hydroxy, azoxystrobine, bentazone, bifenthrine, carbendazime, carbétamide, carbofuran, carbosulfan, **chlorfenvinphos** (cfp), chlorméphos, chlorotoluron, **chlorpyrifos-éthyl** (cpe), chlorpyrifos-méthyl, chloresulfuron, cyanazine, cyfluthrine, cyperméthrine, cyromazine, deséthylatrazine (DEA), deltaméthrine, desisopropylatrazine (DIA), diazinon, dichlorvos, diflufénican, dimétachlor, diméthoate, **diuron** (diu), diméthyltolylsulfamide (DMST), diméthylphenylsulfamide (DMSA), **endosulfan** a+b (end), éthropophos, fénithrothion, fenvalerate+esfenvalerate, fipronil, flzasulfuron, fluazifop-p-butyl, flusilazole, hexaconazole, hexazinone, hydroxysimazine, imidaclopride, irgarol, **isoproturon** (iso), lambda-cyhalothrine, linuron, malathion, métazachlore, méthiocarb, métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA, métoxuron, métoxuron, métsulfuron-méthyl, nicosulfuron, perméthrine, phosalone, phosmet, prométhrine, propachlore, propazine, propiconazole, prosulfuron, pyméthrozine, quizalofop-ethyl, quizalofop-p-téfuryl, **simazine** (sim), tau-fluvalinate, tébuconazole, téméphos, terbuthrine, terbuthylazine, terbutylazine deséthyl, tétraconazole, thiaméthoxan, tolclophos-méthyl, trichlorfon, **trifluraline** (tri).

- les substances pharmaceutiques (antalgiques, anti-épileptiques, anti-dépresseurs...) :

alprazolam (alp), amitriptiline (ami), aspirine (asp), bromazepam (bro), cafeine (caf), carbamazépine (car), clenbuterol (cle), diazepam (dzp), diclofenac (dic), doxepine (dox), fluoxetine (flu), gemfibrozil (gem), ibuprofene (ibu), imipramine (imi), ketoprofene (ket), naproxene (nap), nordiazepam (ndz), paracetamol (par), salbutamol (sal), terbutaline (ter), théophylline (the).

- Les alkylphénols (substances prioritaires fixée par la DCE en gras) :

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

- **LES CONTAMINANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES PAR LA TECHNIQUE SBSE (STIR BAR SORPTIVE EXTRACTION) :**

- Les HAP dont ceux des listes de la DCE :
 - **substances prioritaires:** anthracène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)perylène, benzo(k)fluoranthène, fluoranthène, indeno(1,2,3-cd)pyrène, naphtalène ;
 - substances pertinentes de la directive 76/464: benzo(a)anthracène, chrysène, dibenzo(a,h)anthracène, fluorène, phénanthrène, pyrène.
- Les PCB : congénères 7, 28, 52, 35, 101, 105, 118, 135, 138, 153, 156, 169, 180.
- Les pesticides organo-chlorés dont l'endosulfan, les isomères de l'hexachlorocyclohexane, le para-para-DDT, l'aldrine, la dieldrine, l'endrine et l'isodrine qui font partie des substances préoccupantes pour la DCE.

7. Matériel et méthodes

7.1. Sites d'étude

Les sites choisis font partie des stations faisant l'objet d'un suivi réalisé dans le cadre du programme de l'IRD pour la caractérisation physico-chimique et biologique des masses d'eaux côtières et de transition. Les 4 stations ont été placées en milieu estuarien (eaux de transition) :

- Station de Montsinéry (affluent de l'estuaire de Cayenne)
- Station de Larivot (estuaire de Cayenne)
- Station de Kourou
- Station de Roura (estuaire du Mahury)

Par rapport aux stations de 2009 (dans les estuaires de Kourou et du Mahury), en 2010 les stations sont situées beaucoup plus en amont.

La localisation des différentes stations est indiquée sur le tableau 1 et la figure 2. A titre indicatif, les stations "Echantillonneurs passifs" réalisées en 2008 et 2009 sont présentées dans la figure 3. Les principales caractéristiques des différentes masses d'eau mesurées lors des deux campagnes ainsi que les opérations réalisées sont indiquées dans le tableau 2.

Tableau 1 : Localisation des stations réalisées au cours des campagnes 2010.

| | Stations | | Localisation | |
|---------------------------|--|-----|---------------|--------------|
| | | | Ouest | Nord |
| Eaux de Transition | Montsinéry (affluent de l'estuaire de Cayenne) | Mon | 52°29' 31.69" | 4°53' 33.36" |
| | Larivot (estuaire de Cayenne) | Lar | 52°22' 13.11" | 4°54' 9.06" |
| | Estuaire de Kourou | Kou | 52°40' 17.82" | 5°8' 57.81" |
| | Roura (estuaire du Mahury) | Rou | 52°19' 43.72" | 4°44' 36.53" |



Figure 2 : Localisation des sites de pose aux 4 stations réalisées au cours des campagnes de juillet (saison humide) et novembre (saison sèche) 2010.

Tableau 2 : Campagnes de juillet et novembre 2010. Opérations réalisées sur chacune des stations [P: profondeur en m de la station à BM lors de l'immersion des échantillonneurs ; (profondeur d'immersion de l'échantillonneur / fond à BM) ; Tps I DGT, Tps I POCIS, T-S DGT, T-S POCIS, T-S SBSE: respectivement temps d'immersion, température et salinité lors de la mise en place et récupération DGT, POCIS et température et salinité lors du prélèvement SBSE].

| Station | Code | P (fond) BM | Mise en place et récupération DGT | Tps I DGT (j) | T-S DGT | Mise en place et récupération POCIS | Tps I POCIS (j) | T-S POCIS | Prélèvement SBSE | T-S SBSE |
|--|----------|-------------------|--|------------------|----------------|--|-----------------------|----------------|---------------------|----------------|
| Montsinéry | Mon | 2 (1) | 9/07/10 | | 26.5°C 1.2 | 9/07/10 | | 26.5°C 1.2 | 9/07/10 | 26.5°C 1.2 |
| | | | 13/07/10 | 4 | 27.7°C 3.8 | 2/08/10 | 24 | 29°C 1 | | |
| | | 2 (2) | 16/11/10 | | 30.1°C 23.6 | 16/11/10 | | 30.1°C 23.6 | 19/11/10 | 29.6°C 21.4 |
| | 19/11/10 | | 3 | 29.6°C 21.4 | 7/12/10 | 21 | | | | |
| Kourou Estuaire | Kou | 2.5 (1.5) | 9/07/10 | | 24.9°C 0 | 9/07/10 | | 24.9°C 0 | 9/07/10 | 24.9°C 0 |
| | | | 13/07/10 | 4 | 26.4°C 8.4 | 2/08/10 | 24 | 26.4°C 0.6 | | |
| | | 2.5 (2) | 16/11/10 | | 29.6°C 16.5 | 16/11/10 | | 29.6°C 16.5 | 19/11/10 | 29.7°C 17.7 |
| | 19/11/10 | | 3 | 29.7°C 17.7 | 7/12/10 | 21 | | | | |
| Larivot estuaire de Cayenne | Lar | 2 (1) | 27/07/10 | | 28°C 1 | 8/07/10 | | 28.5°C 9.9 | 8/07/10 | 28.5°C 9.9 |
| | | | 29/07/10 | 2 | 28.3°C 5.2 | 29/07/10 | 21 | 28.4°C 5.3 | | |
| | | 2 (2) | 15/11/10 | | 29.6°C 21.9 | 15/11/10 | | 29.6°C 21.9 | 18/11/10 | 29.8°C 28.2 |
| | 18/11/10 | | 3 | 29.8°C 28.2 | 6/12/10 | 21 | | | | |
| Roura estuaire du Mahury | Rou | 4 (2) | 8/07/10 | | 26.2°C 0.2 | 8/07/10 | | 26.2°C 0.2 | 8/07/10 | 26.2°C 0.2 |
| | | | 12/07/10 | 4 | 26°C 0 | 29/07/10 | 21 | 26.1°C 0 | | |
| | | 4 (2) | 15/11/10 | | 29.7°C 8.3 | 15/11/10 | | 29.7°C 8.3 | 18/11/10 | 30.3°C 8.3 |
| | 18/11/10 | | 3 | 30.3°C 8.3 | 6/12/10 | 21 | | | | |



Figure 3 : Localisation des stations réalisées au cours des campagnes 2009 (en jaune) et 2008 [(2008) = réalisées sur les mêmes stations qu'en 2009 ; en bleu = effectuées en 2008 uniquement].

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

A chaque station, un triplicat DGT et un POCIS ont été immergés (fig. 4). Ces lignes sont constituées d'un lest non métallique (corps mort en béton-ciment) et d'un bout fixé, en fonction des stations, à la pile de pont ou à un poteau. Ces mouillages ont été réalisés à marée basse (pour limiter les périodes de "visibilité" dans la journée) et ont nécessité d'équiper préalablement les piles de pont ou les poteaux avec des systèmes d'attache (câble métallique, sangles).

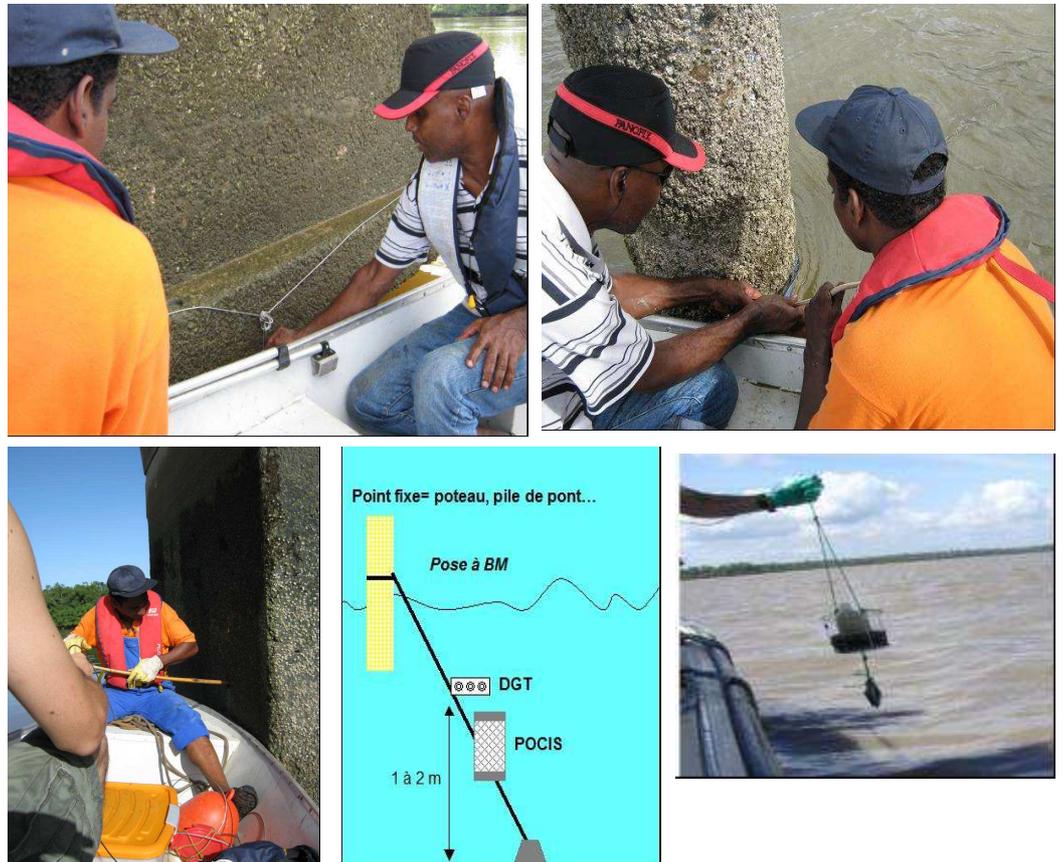


Figure 4 : Mise en place des échantillonneurs passifs (DGT et POCIS). Prélèvements d'eau pour la technique SBSE.

Ces opérations ont été réalisées en juillet (saison humide) et en novembre (saison sèche) grâce à l'un des bateaux de la DDE (fig. 5).



Figure 5 : Bateau utilisé pour effectuer les opérations de pose et de récupération lors des deux campagnes.

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

Les DGT ont été récupérés entre 2 et 4 jours après leur immersion (Tab. 2). Lors de la récupération, les DGT ont été rincés immédiatement à l'eau "ultra pure", replacés dans les boîtes de stockage propres puis conservés dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire (LAMA).

Les POCIS ont été récupérés entre 21 et 24 jours après leur immersion (Tab. 2). Après récupération, ils ont été conservés dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire (LAMA).

De retour au laboratoire, les POCIS ont été retirés de la cage, rincés avec de l'eau ultra-pure et enveloppés dans du papier aluminium pyrolysé. Les POCIS ont ensuite été placés au congélateur en attendant leur expédition vers la métropole.

7.3. Traitement et analyse des DGT et des POCIS

7.3.1. DGT

De retour en métropole (Ifremer, La Seyne sur mer), les DGT ont été traités dans les conditions requises pour l'analyse d'éléments traces. L'ouverture des DGT, la récupération des résines a été réalisée 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 avait été préalablement conditionné, qualité "éléments traces". L'éluat a été analysé par ICP-MS pour déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques accumulés dans la résine.

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

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

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

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

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

7.3.2. POCIS

Le traitement des POCIS et les analyses ont été réalisés par le laboratoire EPOC (UMR 5805 CNRS-Université de Bordeaux I). Sur les trois POCIS placés à chaque station: un POCIS est dédié à l'analyse des pesticides, un autre à l'analyse des substances pharmaceutiques et le dernier à celle des alkylphénols. Après exposition dans le milieu, les échantillonneurs ont été réceptionnés, congelés au laboratoire et stockés à -20°C dans l'attente des analyses.

Afin d'améliorer l'aspect quantitatif de la technique POCIS, des composés de référence et de performance (PRC) ont été introduits dans les POCIS avant leur exposition (Mazzella et al, 2007, Huckins et al, 2002). Les PRC sont des molécules non interférentes isotopiquement substituées (caféine C_{13} , salbutamol d_3 , DIA d_5) 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 (fig. 6) 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.

$$k_{ePRC \text{ in situ}} = -(\ln(m_{d \text{ PRC}}/m_{d0 \text{ PRC}}))/t$$

ou 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



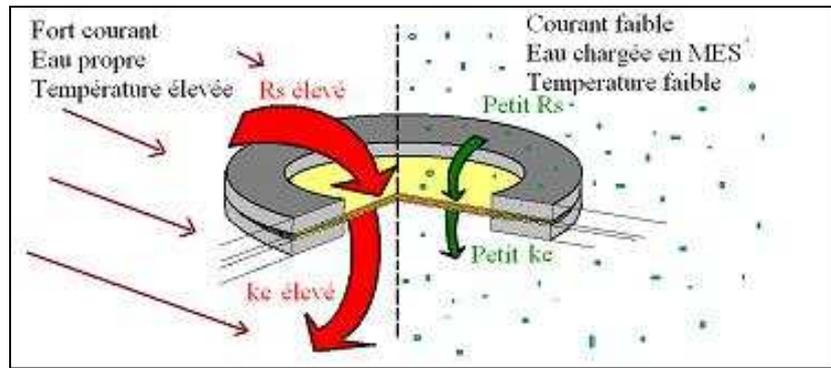


Figure 6 : Facteurs influençant le k_e et le R_s (Belles, com. pers.).

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 (fig. 7). 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*. Ce R_s *in situ* déterminé dans les conditions d'exposition *in situ* permet de déterminer la concentration en analytes dans le milieu.

$$R_{s \text{ in situ}} = (k_e \text{ in situ} / k_e \text{ calibration}) \times R_{s \text{ calibration}}$$

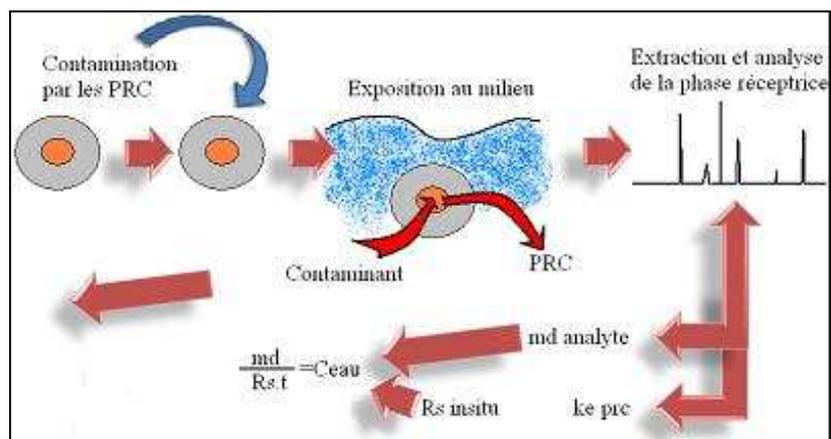


Figure 7 : Principe de quantification par les PRC [k_e : constante de désorption, $m_{d \text{ PRC}}$: masse de PRC après exposition des POCIS, $m_{d0 \text{ PRC}}$: masse de PRC avant exposition des POCIS, t : temps d'exposition (Belles, com. pers.)].

Cette méthode de quantification par les PRC a été utilisée pour déterminer les concentrations des pesticides et des substances pharmaceutiques. Les concentrations des alkylphénols ont été déterminées sans correction par les PRC grâce à des Rs déterminés en laboratoire.

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

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

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

- Analyse des pesticides :

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

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

- une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C).
- une aliquote pour l'analyse des pesticides en LC/MS/MS. Cette aliquote est reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise par du méthanol (centaine de µl). Elle est ensuite injectée en UPLC/MS/MS pour l'analyse des composés suivants : 1,2,4 dichloro-phénylurée (124 dcpu), 1,3,4 dichlorophénylurée (134 dcpu), 1,3,4 dichlorophényl (3) méthylurée (dcpmu), acétochlore, acétochlore ESA, acétochlore OA, alachlore, améthryne, atrazine, atrazine 2 hydroxy, azoxystrobine, bentazone, carbendazime, carbétamide, carbofuran, carbosulfan, chlorotoluron, chloresulfuron, cyanazine, cyromazine, deséthylatrazine, desisopropylatrazine, diflufenican, diméthachlore, diuron, diméthyltolylsulfamide (DMST), diméthylphénylsulfamide (DMSA), flazasulfuron, fluazifop-p-butyl, flusilazole, hexazinone, hydroxysimazine, imidaclopride, irgarol, isoproturon, linuron, métazachlore, méthiocarbe, métolachlore, métolachlore ESA, métolachlore OA, métoxuron,

métsulfuron-méthyl, nicosulfuron, prométhrine, propachlore, propazine, propiconazole, prosulfuron, pyméthroline, quizalofop-ethyl, quizalofop-p-téfuryl, simazine, terbuthrine, terbuthylazine, terbutylazine deséthyl, thiaméthoxan.

- une aliquote pour l'analyse des pesticides en GC/MS. Cette troisième aliquote est reconcentrée sous flux d'azote et reprise par de l'acétate d'éthyle (centaine de μl). Elle est ensuite injectée en GC/MS pour l'analyse des composés suivants: acrinathrine, bifenthrine, chlorfenvinphos, chlorméphos, chlorpyrifos-éthyl, chlorpyrifos-méthyl, cyfluthrine, cyperméthrine, delta-méthrine, diazinon, dichlorvos, diméthoate, endosulfan a+b, éthropophos, fénithrothion, fenvalerate+esfenvalerate, fipronil, hexaconazole, lambda-cyhalothrine, malathion, perméthrine, phosalone, phosmet, tau-fluvalinate, tébuconazole, téméphos, tétraconazole, tolclophos-méthyl, trichlorfon, trifluraline.

- Analyse des substances pharmaceutiques :

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

- une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C).
- une aliquote "esi-". Cette aliquote est reconcentrée sous flux d'azote et reprise dans l'acétonitrile (une centaine de μl) puis analysée par RRLC/MS/MS (ESI-). Les molécules pharmaceutiques analysées par cette technique sont: l'aspirine, l'ibuprofène, le naproxène, le gemfibrozil, le kétoprofène et le diclofénac.
- une aliquote "esi+". Cette aliquote est reconcentrée sous flux d'azote et reprise dans un mélange eau/acétonitrile (centaine de μl) pour une analyse par RRLC/MS/MS (ESI +). Les molécules pharmaceutiques analysées par cette technique sont: le bromazépam, le clenbutérol, le nordiazépam, le salbutamol, la carbamazépine, la terbutaline, la caféine, la théophylline, la fluoxétine, le paracétamol, l'alprazolam, le diazépam, l'imipramine, la doxépine et l'amitriptiline.

- Analyse des alkylphénols :

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

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

Ces différents protocoles d'extraction et d'analyse permettent d'obtenir les concentrations des contaminants organiques recherchés dans la phase adsorbante des POCIS. Les résultats obtenus à ce stade seront exprimés en ng.g^{-1} de phase adsorbante et rendront compte pour tous les contaminants recherchés de leur présence ou non dans les POCIS (information qualitative). A partir de ces résultats, pour calculer la concentration moyenne dans l'eau durant le temps d'exposition, il faut corriger ces données en ng.g^{-1} par le taux

d'échantillonnage (Rs) de chaque molécule ciblée, pour obtenir une concentration moyennée exprimée en ng/l. 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 (c.f. précédemment). Les Rs utilisés pour le calcul des concentrations d'alkylphénols sont des Rs déterminés en laboratoire extraits de la littérature (Arditsoglou et Voutsas, 2008).

7.4. Prélèvements SBSE, conditionnement et analyse

A chaque station (Tab. 2), lors des opérations de mise à l'eau des DGT et POCIS, un prélèvement d'eau de 500 ml a été réalisé. Les prélèvements sont été effectués manuellement (fig. 4) avec 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). En attendant le retour au laboratoire, l'échantillon est placé immédiatement à l'abri de la lumière dans une glacière.

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

Dans les plus brefs délais (quelques heures après le prélèvement), au laboratoire (IRD/LAMA) 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 triplicat. Afin d'éviter toute contamination des échantillons, les mesures de volumes ont été réalisées avec de la verrerie conditionnée (pyrolysée et conservée dans du papier aluminium).

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

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

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

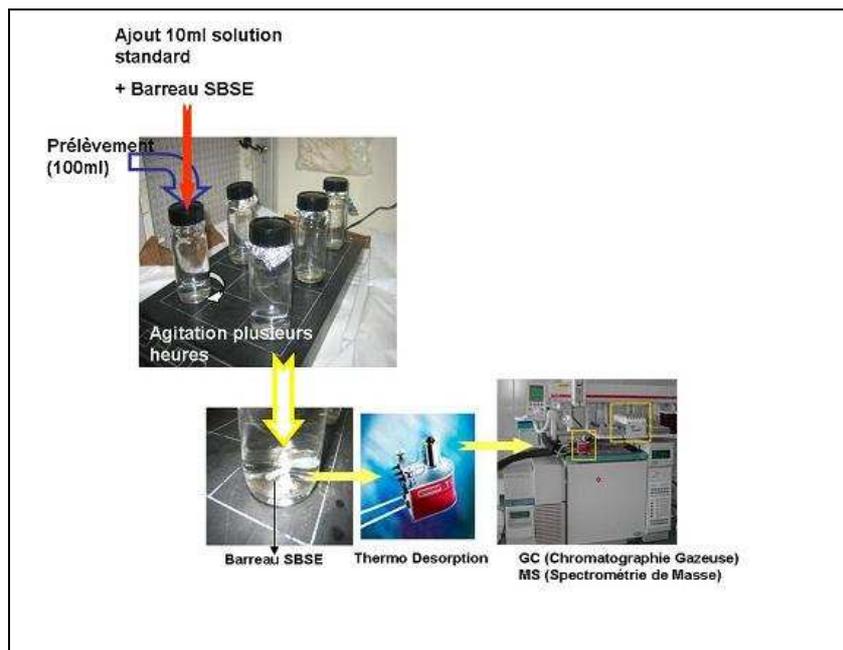


Figure 8 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE.

8. Résultats et discussion

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

Lors des deux campagnes, la pose de l'ensemble des échantillonneurs sur les 4 stations a pu être réalisée dans un délai de 2 jours (tab. 2).

Tous les DGT ont pu être relevés et conditionnés pour retour en métropole en 2 jours. Celui posé à la station de Larivot le 8 juillet n'a pas pu être récupéré, un nouveau triplicat a été immergé le 27 et a été récupéré le 29 lors de la récupération du POCIS.

Ainsi, en moins d'une semaine, les SBSE et les DGT ont été récupérés et conditionnés pour les analyses qui pourront être effectuées dès leur réception en métropole.

Les échantillonneurs POCIS nécessitant une immersion d'au moins 20 jours, en juillet les opérations de récupération ont démarré le 29 et à partir du 6 décembre pour la campagne de novembre (tab. 2).

Le taux de récupération des échantillonneurs pour les 2 campagnes est de 100 %.

8.2. Biosalissure des échantillonneurs

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

Dans le cas des échantillonneurs, qui comme les POCIS, nécessitent des temps d'exposition longs, le taux d'échantillonnage (RS) peut aussi varier de façon plus ou moins importante au cours du temps à cause des biosalissures (fig. 6). Les effets au bout d'une période d'une vingtaine de jours sont parfaitement visibles, aussi bien au niveau des cages que des échantillonneurs eux-mêmes. En juillet, dans le cas de la station de Larivot, le biofouling était particulièrement visible (fig. 9). C'est dans ce contexte que l'utilisation des composés de référence et de performance (PRC) est particulièrement pertinente, car elle permet de calculer un taux d'échantillonnage in situ prenant en compte la variation des facteurs (hydrodynamique, fouling...) qui contrôlent le transfert des composés échantillonnés (c.f. 7.3.2.).



Figure 9 : Fouling des POCIS récupérés à Larivot (campagne de juillet 2010).

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

8.3. DGT

8.3.1. Validation des mesures

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

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

Les pourcentages de mesures éliminées sont présentés dans la figure 10.

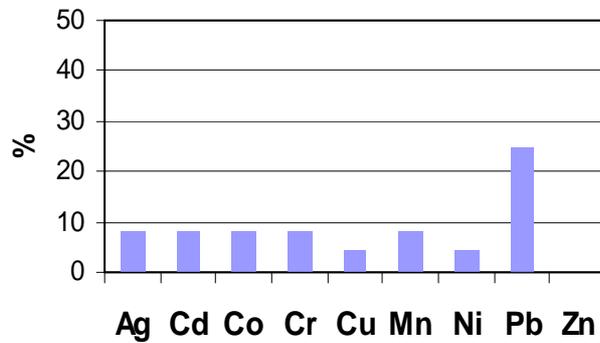


Figure 10 : Pourcentage de mesures DGT éliminées (au total 24 mesures DGT ont été réalisées, ce qui correspond aux 8 stations en triplicat).

Pour la plupart des métaux, le nombre de mesures non prises en compte est de l'ordre de 1 à 2. Il n'y a que dans le cas de Pb, que plus de mesures ont été éliminées, dans la plupart des cas il s'agit de mesures anormalement faibles (pouvant résulter d'une capacité de concentration réduite de certaines résines, d'un faible rendement de l'extraction lors de la phase d'élution).

8.3.2 Résultats

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

Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 3 et la figure 5.

Tableau 3 : Concentrations DGT (C_{DGT}) moyennes mesurées lors des campagnes 2010 (juillet : période humide, novembre: période sèche). La variabilité des mesures est exprimée en pourcentage de la déviation standard (DS %) ou en écart entre la valeur maxi (ou mini) mesurée et la moyenne (valeur en italique).

Les moyennes ont parfois été calculées après élimination des mesures "anormales" [n: nombre de mesures utilisées]. Pour chaque station, les concentrations de chaque élément correspondent à la moyenne: de 3 DGT (en gras); de 2 DGT (en italique gras); ou à la concentration calculée à partir d'un seul DGT (style normal).

| | Ag ng/l | Cd ng/l | Co ng/l | Cr ng/l | Cu ng/l | Mn µg/l | Ni ng/l | Pb ng/l | Zn µg/l |
|------------------------------------|------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|-------------|
| Montsinéry | | | | | | | | | |
| Juillet 2010 | LD | 8.8 | 160.3 | 59.5 | 270.6 | 81.8 | 517.8 | 105.9 | 0.84 |
| DS% ou <i>min-max</i> | | 8 | 5 | 23 | 9 | 4 | 7 | 23.3 | 30 |
| Novembre 2010 | 1.7 | 13.7 | 78.1 | 146.7 | 247.2 | 47.9 | 594.9 | 72.9 | 1.93 |
| DS% ou <i>min-max</i> | 0 | 14 | 5 | 5 | 25 | 4 | 23 | 37 | 6 |
| Larivot | | | | | | | | | |
| Juillet 2010 | LD | 10.0 | LD | 111.2 | 150.0 | 4.4 | 451.3 | 11.9 | 3.69 |
| DS% ou <i>min-max</i> | | 7 | | 24 | 25 | 6 | 2 | 5.3 | 21 |
| Novembre 2010 | 2.0 | 6.1 | 32.7 | 162.1 | 478.2 | 3.6 | 467.2 | 61.9 | 4.91 |
| DS% ou <i>min-max</i> | 10 | 0.69 | 17 | 4.29 | 26 | 23 | 21 | 3.3 | 34 |
| Kourou | | | | | | | | | |
| Juillet 2010 | LD | 11.4 | 133.4 | 117.9 | 478.4 | 47.7 | 363.3 | 155.1 | 0.71 |
| DS% ou <i>min-max</i> | | 14 | 3 | 25 | 57.6 | 2 | 7 | 20 | 15 |
| Novembre 2010 | 2.2 | 10.9 | 88 | 208.7 | 542.0 | 8.7 | 432.2 | 123.7 | 1.55 |
| DS% ou <i>min-max</i> | 15 | 8 | | 32 | 31 | | 8.9 | 28.2 | 10 |
| Roura | | | | | | | | | |
| Juillet 2010 | LD | 5.0 | 173.2 | 152.6 | 238.6 | 27.8 | 333.8 | 162.6 | 1.14 |
| DS% ou <i>min-max</i> | | 0.57 | 8 | 7.98 | 9 | 3 | 4 | 33 | 26 |
| Novembre 2010 | 1.9 | 6.3 | 78.3 | 162.3 | 302.3 | 43.2 | 541.2 | 69.5 | 1.62 |
| DS% ou <i>min-max</i> | 0.24 | 7 | 12 | 8 | 17 | 10 | 6 | | 11 |
| Moyenne de toutes | | | | | | | | | |
| les stations | 1.3 | 9.3 | 94.1 | 138.6 | 332.3 | 35.4 | 464.0 | 102.7 | 2.0 |
| DS% | 61 | 32 | 63 | 36 | 46 | 74 | 22 | 56 | 74 |
| n (total= 24) | 22 | 22 | 22 | 22 | 23 | 22 | 23 | 18 | 24 |
| % de DGT éliminés | 8 | 8 | 8 | 8 | 4 | 8 | 4 | 25 | 0 |
| Variabilité en Juillet (%) | | 31 | 65 | 35 | 49 | 81 | 20 | 64 | 88 |
| Variabilité en Novembre (%) | 10 | 40 | 36 | 16 | 36 | 89 | 14 | 34 | 64 |
| [moyenne] Juillet | 0.6 | 8.8 | 117.9 | 110.3 | 284.4 | 40.4 | 416.6 | 108.9 | 1.6 |
| [moyenne] Novembre | 1.9 | 9.2 | 69.2 | 169.9 | 392.4 | 25.9 | 508.9 | 82.0 | 2.5 |

Les données ne mettent pas en évidence de tendance particulière bien marquée.

Les éléments qui se caractérisent par la plus grande variabilité des concentrations (spatiale et temporelle) sont Co, Mn, Pb et Zn (Tab. 3). Pour la plupart des métaux (sauf pour Cd et Mn) la variabilité inter-station est plus importante en juillet (Tab. 3).

A l'exception de Co, Mn et Pb, les concentrations moyennes des différents métaux, pour l'ensemble des stations, sont plus importantes en novembre lors de la période sèche (Tab. 3).

Pour chaque station, la comparaison des concentrations moyennes mesurées aux deux saisons (Tab. 3 et fig. 5) montre que :

- C'est à Montsinéry que les concentrations moyennes en Cd, Mn et Ni sont les plus élevées et les parmi les plus faibles pour Cu, Cr et Zn.

- La station de Larivot se caractérise par les teneurs Co, Pb et Mn les moins fortes et celles en Zn les plus importantes. Les faibles concentrations et inférieures aux limites de détection (Ag, Co) mesurées en juillet pourraient s'expliquer par le fait que le temps d'immersion à cette station n'a été que de 2 jours (Tab. 2), peut être pas suffisant si les teneurs de ces éléments dans l'eau étaient très faibles au cours de cette période.

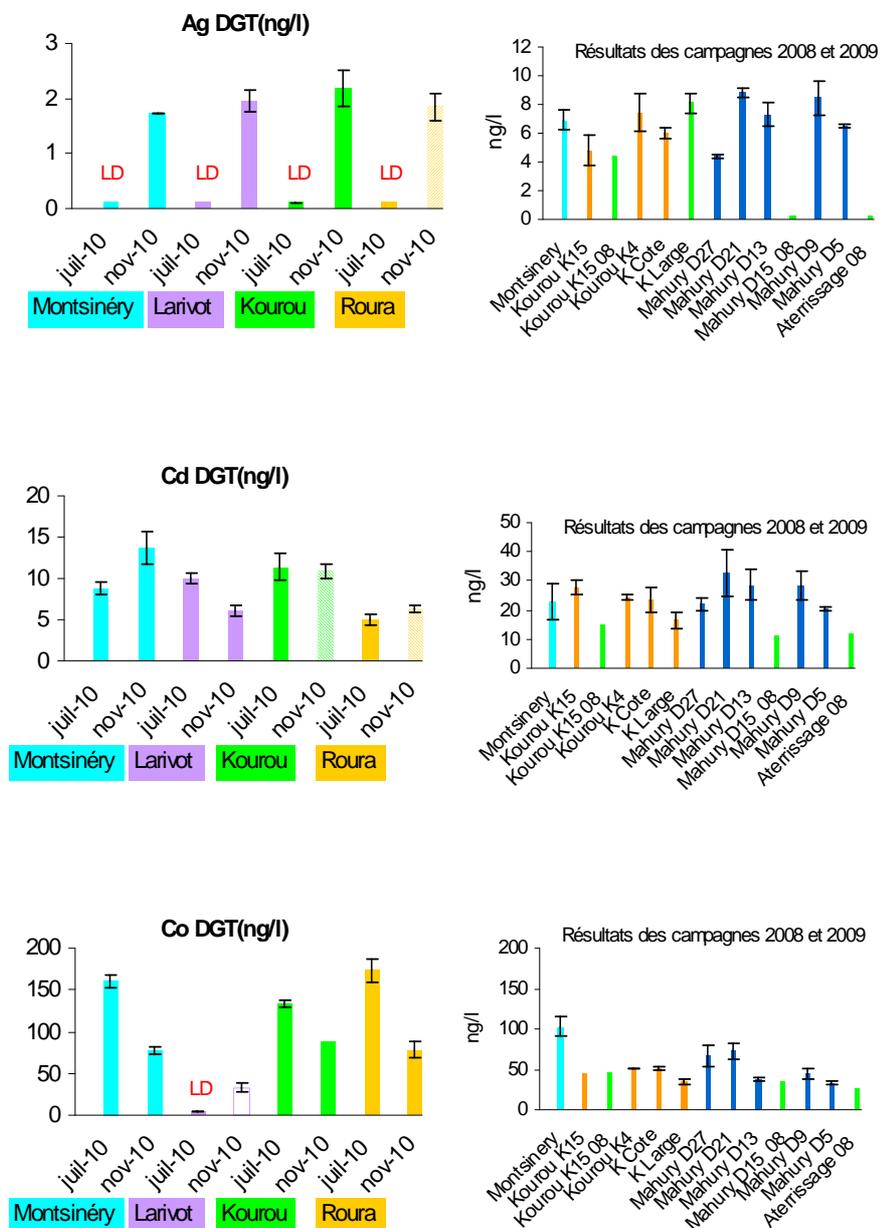
- Quelle que soit la saison (fig. 5), les concentrations de Cd, Co, Mn Ni et Pb diminuent de Montsinery vers Larivot ce qui semble indiquer, pour ces métaux, que les apports de la rivière de Montsinéry sont dilués au niveau de Larivot. A l'inverse, les concentrations en Cr, Cu et Zn sont plus importantes à Larivot ce qui pourrait être lié à une source locale ou à des apports de la rivière de Cayenne.

- Pour la plupart des métaux, les concentrations moyennes sont parmi les plus élevées à la station de Kourou, notamment pour Cd, Cu, Cr et Pb. Il n'y a que Ni qui présente les teneurs les plus faibles à cette station.

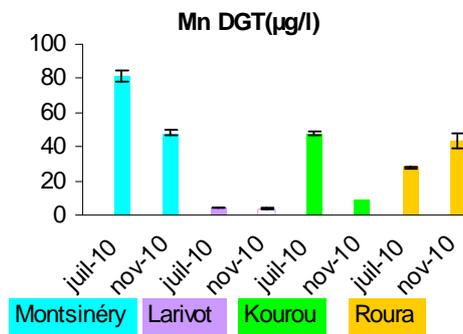
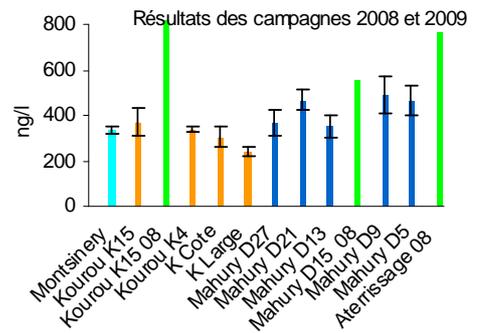
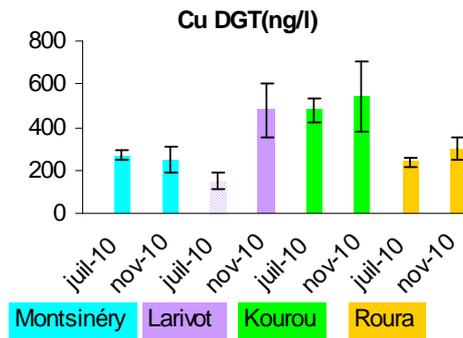
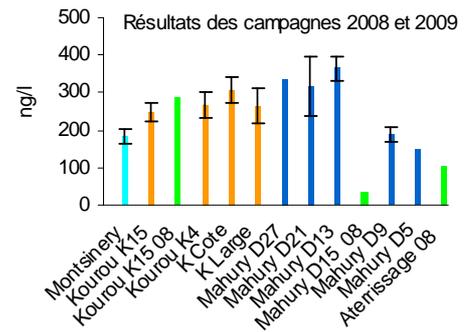
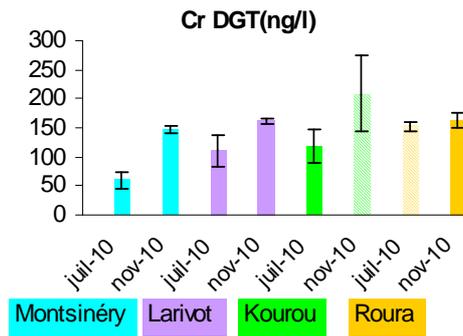
- Le site de Roura présente les concentrations moyennes les plus importantes en Co et Cr (avec Kourou), tandis qu'elles sont relativement faibles pour Cd, Cu et Zn.

Il est à noter les concentrations en Ag, inférieures aux limites de quantification en juillet, pourraient être le fait de causes naturelles (concentrations très faibles), mais comme ce métal a déjà été mesuré dans les eaux guyanaises par la technique DGT (Gonzalez et al, 2010b) et qu'il est présent à des niveaux détectables en novembre (fig. 5) il y a peut être eu un problème au niveau de la concentration de ce métal par les résines des DGT utilisés ou au niveau de la phase d'extraction, ce qui semble assez peu probable.

Par rapport aux mesures réalisées en 2008-2009 (fig. 5), pour la majorité des métaux (sauf Co et Pb), les concentrations moyennes mesurées en 2009 dans les eaux de Montsinéry et des estuaires de Kourou et du Mahury sont plus élevées, ce qui pourrait être expliqué par les conditions d'étiage exceptionnel rencontrées en octobre 2009, les très faibles débits pouvant être responsables d'une faible dilution des apports de ces métaux.



Suite de la figure 5 :



Suite de la figure 5 :

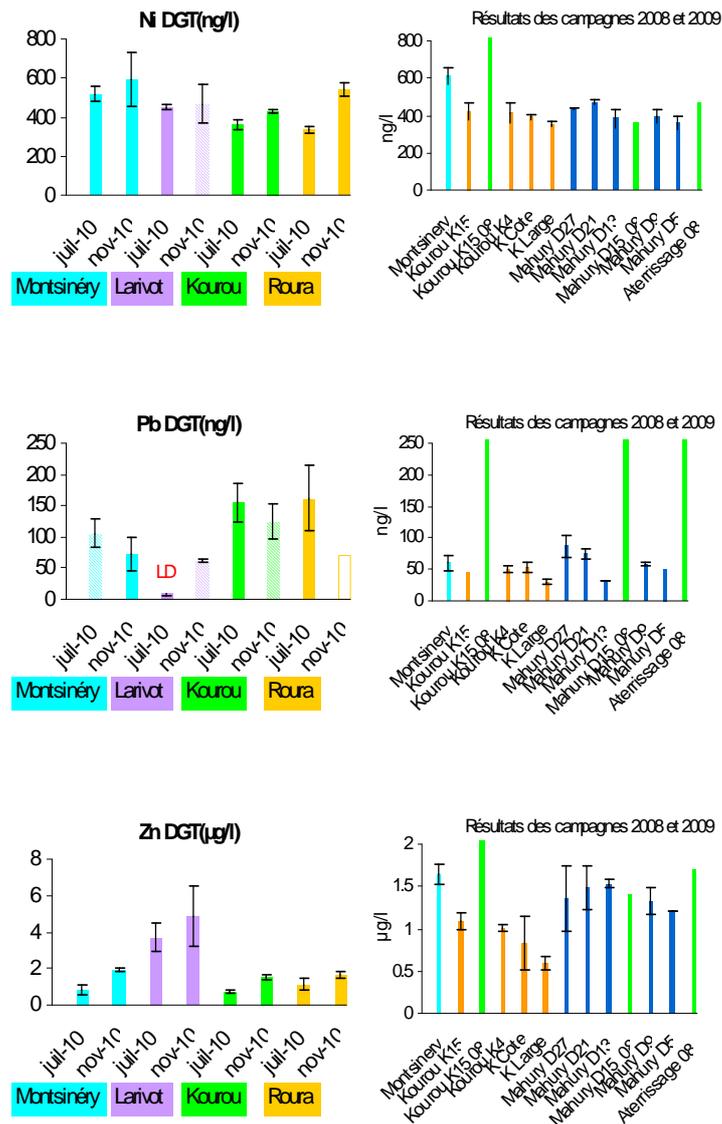


Figure 5 : A gauche, concentrations DGT moyennes mesurées aux différentes stations lors de la période humide (juillet) et lors de la saison sèche (novembre). Les concentrations correspondent à la moyenne de 3 DGT, de 2 DGT (surface hachurée) ou dans certains cas, à la concentration calculée à partir d'un seul DGT (surface non colorée, pour ces mesures l'écart type n'est pas représenté).

A droite, à titre de comparaison, résultats des mesures effectuées lors des campagnes 2008 et 2009 (Gonzalez *et al*, 2010b). En orange: stations de l'estuaire de Kourou, en bleu: stations de l'estuaire du Mahury, en vert: stations réalisées en 2008.

8.4. POCIS

L'ensemble des données obtenues grâce à la technique POCIS est présenté dans le tableau 4 (les composés **en gras** font partie de la liste des substances prioritaires de la DCE).

Tableau 4 : Concentration en ng/l des composés quantifiés par la technique POCIS (les limites de détection sont indiquées: <LD). Comparaison par rapport aux données d'octobre 2009.

| | Montsinéry | | Larivot | | Kourou | | Roura | | Montsinéry | Kourou Large |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|------------|--------------|
| | Juil-10 | Nov-10 | Juil-10 | Nov-10 | Juil-10 | Nov-10 | Juil-10 | Nov-10 | Oct-09 | Oct-09 |
| Immersion (j) | 24.2 | 21.0 | 21.2 | 21.0 | 24.2 | 21.0 | 21.3 | 21.1 | 22 | 20 |
| Alkylphénols | | | | | | | | | | |
| NP1EO | <1 | <1 | 1.5 | <1 | <1 | <1 | <1 | <1 | 6 | 11 |
| NP2EO | <0,4 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | <0,4 | | |
| 4-NP | <1,5 | 1.5 | 2.8 | <1,5 | <1,5 | <1,5 | 2.1 | <1,5 | 3.5 | 7 |
| 4-OP | <0,06 | <0,06 | 1.6 | <0,06 | 7.0 | <0,06 | <0,06 | <0,06 | | |
| NP1EC | <0,05 | <0,05 | 0.2 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | <0,05 | | |
| BPA | <7 | <7 | <7 | <7 | <7 | <7 | <7 | <7 | | |
| Pharmaceutiques | | | | | | | | | | |
| caféine | <0,5 | <0,5 | 11.2 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 11.1 | 3.8 | 0.9 | 3.7 |
| carbamazépine | 0.4 | 0.1 | 0.4 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | <0,1 | 0.3 | LD | 0.1 |
| théophylline | <0,5 | <0,5 | 5.6 | <0,5 | <0,5 | <0,5 | 6.9 | <0,5 | 0.9 | 1.2 |
| terbutaline | LD | 51 | 14 |
| Pesticides | | | | | | | | | | |
| acétochlore | <0,004 | 0.023 | 0.010 | 0.040 | 0.009 | 0.012 | 0.016 | 0.130 | | |
| azoxystrobine | <0,022 | <0,022 | <0,022 | <0,022 | <0,022 | <0,022 | 0.023 | 0.148 | | |
| carbendazime | <0,052 | <0,052 | <0,052 | <0,052 | <0,052 | <0,052 | 0.112 | <0,052 | | |
| diuron | 0.151 | <0,007 | 0.092 | 0.040 | 0.139 | 0.100 | 0.618 | 0.272 | 0.08 | 0.02 |
| DMSA | 0.065 | 0.040 | 0.053 | 0.020 | 0.122 | 0.059 | 0.065 | 0.023 | | |
| irgarol | 0.006 | 0.002 | 0.019 | 0.005 | 0.101 | 0.021 | 0.221 | 0.005 | | |
| isoproturon | 0.009 | 0.003 | 0.008 | 0.005 | 0.013 | 0.008 | 0.007 | 0.007 | | |
| metolachlore | <0,008 | <0,008 | <0,008 | <0,008 | <0,008 | <0,008 | <0,008 | 0.180 | | |
| terbuthrine | 0.013 | 0.005 | <0,004 | <0,004 | <0,004 | <0,004 | <0,004 | <0,004 | | |
| terbutylazine | 0.039 | <0,004 | 0.010 | 0.001 | 0.010 | 0.008 | 0.013 | 0.016 | 0.05 | 0.1 |

8.4.1. Alkylphénols

Les alkylphénols ont été détectés dans les POCIS à des niveaux de concentrations faibles (Tab. 4 et fig. 6).



Sur le site de Montsinéry, contrairement à ce qui avait été observé lors de la campagne 2009 où la présence de NP1EO et de 4-NP avait été mise en évidence à de très faibles niveaux de concentrations, aucun composé n'est détecté en 2010.

De la même façon sur le site de Kourou, seul le 4-OP est détecté en 2010, alors que la campagne 2009 avait permis la détection de 4-NP et NP1EO. Cette empreinte est étonnante car classiquement le 4-NP est présent en plus forte concentration que le 4-OP. Il faut cependant garder à l'esprit que ces concentrations sont très faibles, et qu'il peut être délicat d'en tirer des tendances.

A Roura seul le 4-NP a été détecté, et sur le site de Larivot tous les alkylphénols ont été détectés à des concentrations inférieures à 5 ng/l à l'exception du NP2EO et du BPA.

Il est à noter que pour les 2 stations échantillonnées en 2009 et 2010, des concentrations légèrement plus importantes sont observées en 2009. Par exemple, le 4-NP a été quantifié sur le site de Montsinéry à 3,5 ng/l en 2009, alors qu'il n'est pas détecté en juillet 2010 et qu'il est mesuré à une concentration de 1,5 ng/l en novembre 2010. Cette tendance peut être expliquée par le fort étiage qui a caractérisé la période de la campagne 2009 et qui a pu contribuer à "concentrer" les contaminants dans le milieu.

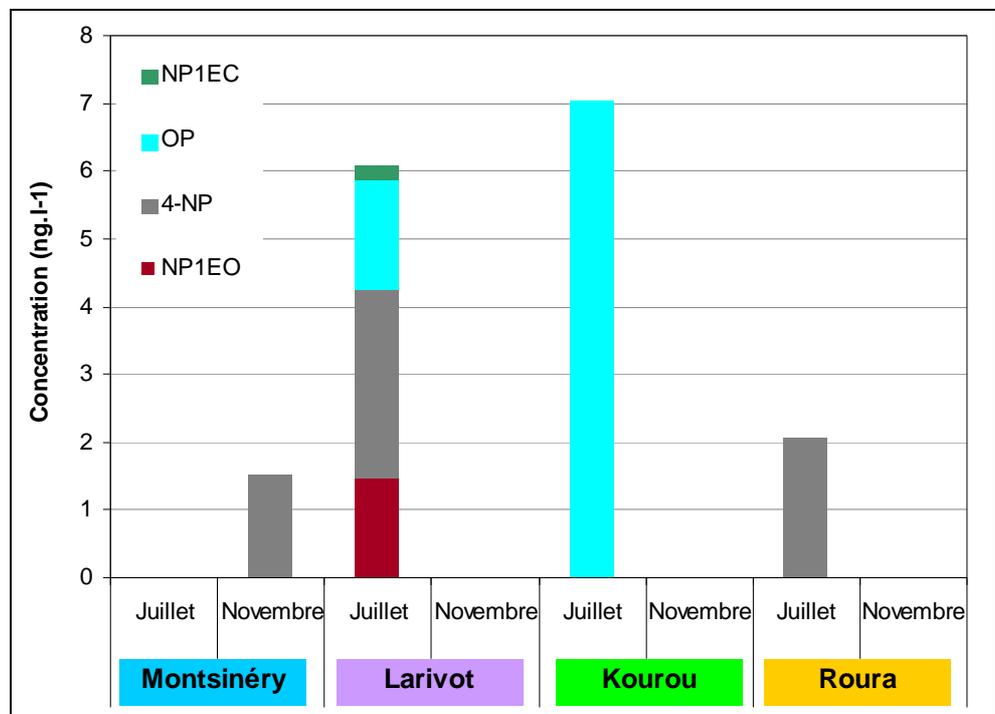


Figure 6 : Concentration en alkylphénols dans la colonne d'eau.

En juillet, les concentrations et le nombre d'alkylphénols augmentent de Montsinéry à Larivot, tandis qu'en novembre on constate l'effet inverse pour le 4-NP. La tendance de juillet semble indiquer qu'en période humide il y aurait à Larivot une source locale ou des apports de la rivière de Cayenne. Tandis qu'en période sèche, les apports de 4-NP de la rivière de Montsinéry sont dilués au niveau de Larivot. Cependant les concentrations observées restent très faibles, et il faut noter que les résultats n'ont pas été corrigés par des Rs obtenus *in situ* (approche PRC) mais par les Rs issus de la littérature. Les résultats obtenus ne tiennent donc pas compte de l'éventuelle influence du courant, des turbulences ou du fouling.

8.4.2. Substances pharmaceutiques

Sur les 21 molécules pharmaceutiques recherchées dans le cadre de cette étude (c.f. paragraphe 6) seulement 3 molécules ont été détectées (caféine, carbamazépine, théophylline), mais à des niveaux de concentrations très faibles (Tab. 4 et fig. 7).

La caféine et la théophylline sont présentes en quantité significative à Larivot et Roura. A Kourou aucune molécule n'a été détectée.

Les concentrations mesurées sont très faibles, il est à noter que ce niveau de détection n'aurait pas pu être atteint par les techniques d'échantillonnage classiques.

La comparaison des concentrations en substances pharmaceutiques sur les deux sites échantillonnés en 2009 et 2010 (Tab. 4), met en évidence une concentration plus élevée en caféine, carbamazépine et théophylline lors de la campagne 2009 (Gonzalez *et al*, 2010b). De la même façon, la terbutaline (bronchodilatateur, également utilisé pour retarder l'accouchement prématuré) a été détectée à des niveaux importants en 2009 alors que ce composé est en dessous de la LD dans les eaux des 4 stations échantillonnées en juillet 2010.

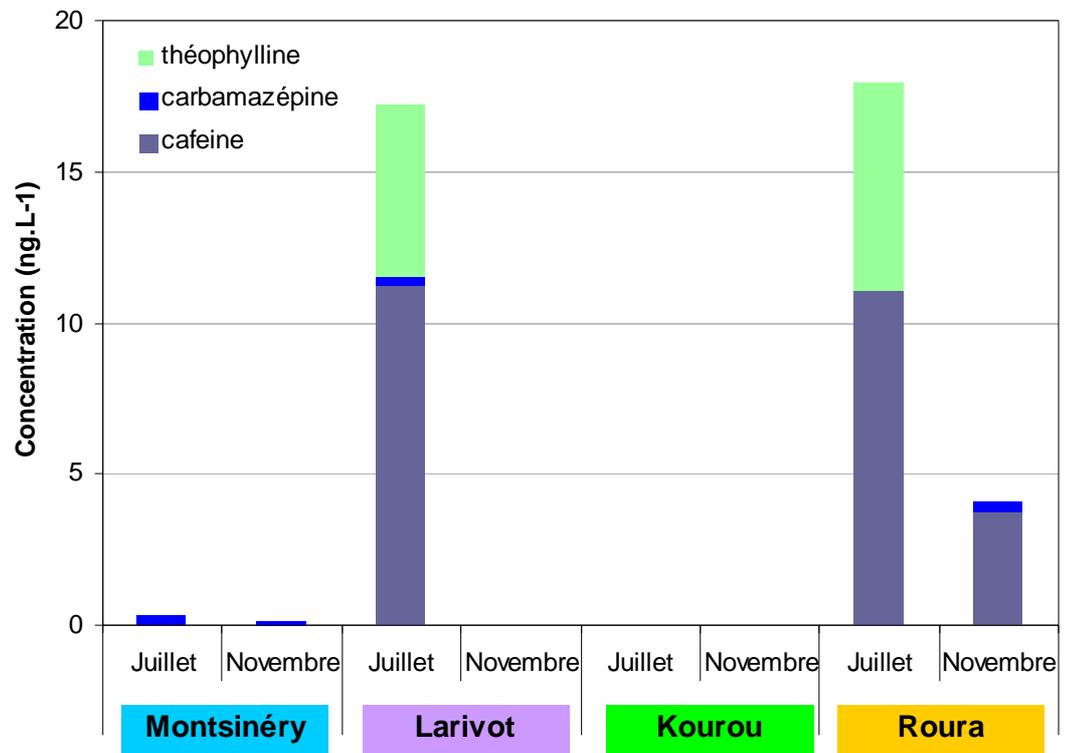


Figure 7 : Concentration en substances pharmaceutiques dans la colonne d'eau.

Comme pour les alkyphénols, en juillet les concentrations en composés pharmaceutiques augmentent de Montsinéry à Larivot ce qui montre qu'en période humide il pourrait y avoir à Larivot une source locale ou des apports de la rivière de Cayenne.

En novembre, on ne trouve que de la carbamazépine à Montsinéry et rien à Larivot, les apports de la rivière de Montsinéry plus faibles en période sèche seraient dilués au niveau de Larivot.

8.4.3. Pesticides

Sur l'ensemble des molécules de pesticides recherchées (cf. paragraphe 6) seules 10 molécules ont été détectées, à des niveaux de concentrations faibles.: acétochlore, azoxystrobine, carbendazime, **diuron**, DMSA, irgarol, isoproturon, métolachlore, terbuthrine, terbuthylazine (Tab. 4 et fig. 8) à des niveaux de concentrations faibles. Parmi les composés détectés on retrouve des molécules (ou des métabolites de molécules utilisées en tant qu'antifouling) utilisées dans certaines peintures antisalissures pour les bateaux comme l'irgarol, le diuron ou le DSMA qui est un des métabolites du dichlofluanide.

La station de Roura se distingue par les concentrations les plus élevées en pesticides (notamment en **diuron** et irgarol) et par la présence d'azoxystrobine et de carbendazime (fongicides) à des niveaux détectables. C'est à Larivot que les concentrations sont en moyenne les plus faibles.

Les mesures réalisées en 2009 (Tab. 4) ne montraient la présence que de 2 pesticides sur les 10 détectés en 2010 : le **diuron** (à des niveaux comparables à Montsinéry et beaucoup plus faibles à Kourou) et la terbuthylazine (à des niveaux comparables à Montsinéry et beaucoup plus forts à Kourou). Les campagnes de 2010 ont permis la détection de pesticides supplémentaires mais toujours à des niveaux de concentrations très faibles.

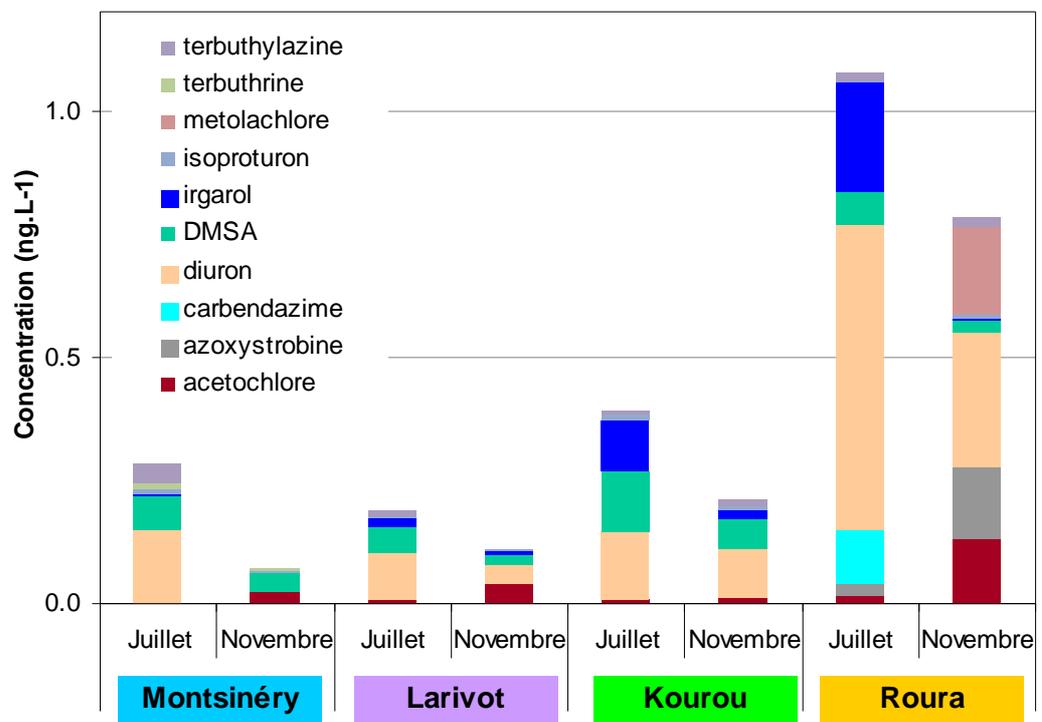


Figure 8 : Concentration en pesticides dans la colonne d'eau.

L'évolution des pesticides de Montsinéry à Larivot n'indique pas les mêmes tendances que les alkylphénols et les pharmaceutiques.

Pour chaque saison, il y a assez peu de différences de concentration entre les 2 sites. En juillet certains composés ne sont détectés qu'à Montsinéry (terbuthrine) et d'autres qu'à Larivot (acétochlore). De même en novembre, on ne trouve du **diuron** et de la terbuthylazine à des niveaux détectables qu'à Larivot. Comme en juillet, la terbuthrine n'a été mise en évidence qu'à Montsinéry.

La comparaison des concentrations en pesticides mesurées à une même station en juillet et novembre (Tab. 4) montre que pour la plupart des pesticides les concentrations sont plus faibles en période sèche (novembre), ce qui semble en contradiction avec les périodes d'épandage et la faible dilution des apports du fait des faibles débits caractérisant cette période. La présence de ces composés utilisés comme molécules antifouling (tout comme le DMSA et l'irgarol) peut être reliée à l'activité nautique.

A l'inverse, il est à noter que seul l'acétochlore (usage agricole en tant que désherbant) est surtout présent à des niveaux plus élevés lors de la période sèche, notamment à Roura. D'autres composés n'ont été détectés qu'à certaines stations: azoxystrobine (fongicide), carbendazime (fongicide et métabolite du bénomyl) et metolachlore à Roura; terbuthrine à Montsinéry (surtout en période humide).

8.5. SBSE

Les données obtenues lors de la campagne de novembre 2010 n'ont pas pu être exploitées.

Les résultats (Tab. 5) indiquent que, pour les 4 stations, les concentrations des différents composés détectés (HAPs, PCBs, pesticides) sont très élevées par rapport aux mesures de juillet. Ces fortes concentrations sont probablement liées à une contamination des échantillons comme l'indique le contrôle de l'étalon qui est aussi très élevé. Les données portant sur la validation de la méthode montrent qu'il n'y a pas eu de problème lié aux conditions analytiques.

La contamination systématique de tous les échantillons pourrait être issue de la contamination de la solution étalon (ajout systématique de 10 ml à chaque échantillon). Plusieurs causes possibles: méthanol contaminé, des ampoules d'étalons (peu probable car elles viennent d'un lot qui a déjà été utilisé sans problèmes de contamination); ou contamination lors de la phase de préparation de la solution étalon (verrerie contaminée) ou lors des ajouts en laboratoire (verrerie contaminée, contamination atmosphérique...).

Tableau 5 : Résultats SBSE de la campagne de novembre 2010 :**Concentration en HAPs
(ng/L)**

| Composés | Montsinéry | | Larivot | | Kourou | | Roura | | Etalon |
|-------------------------|------------|-------------|---------|-------------|--------|------------|--------|-------------|--------|
| | Moy | E T relatif | Moy | E T relatif | Moy | ET relatif | Moy | E T relatif | |
| Naphtalène | 522 | 3.98 | 457 | 3.56 | 549 | 3.94 | 511 | 1.56 | 416 |
| Benzothiophène | 12 | 11.5 | 11 | 13.6 | 13 | 4.04 | 12 | 5.91 | 9 |
| Biphényle | 184 | 5.21 | 185 | 1.22 | 184 | 2.01 | 182 | 1.78 | 180 |
| Acénaphtylène | 55 | 4.09 | 57 | 1.36 | 56 | 2.44 | 53 | 4.22 | 46 |
| Acénaphène | 76 | 12.9 | 135 | 6.49 | 133 | 4.00 | 149 | 21.4 | 113 |
| Fluorène | 317 | 2.46 | 328 | 2.92 | 303 | 5.67 | 309 | 5.16 | 289 |
| Dibenzothiophène | 22 | 0.71 | 22 | 0.53 | 22 | 0.18 | 22 | 0.52 | 21 |
| Phénanthrène | 134 | 0.77 | 133 | 0.64 | 133 | 0.12 | 133 | 1.24 | 132 |
| Anthracène | 30 | 2.20 | 29 | 1.58 | 30 | 3.59 | 31 | 2.62 | 31 |
| Fluoranthène | 53 | 1.86 | 52 | 0.74 | 53 | 1.13 | 54 | 2.04 | 56 |
| Pyrène | 28 | 2.36 | 27 | 0.38 | 28 | 0.002 | 28 | 1.74 | 27 |
| Benzo[a]anthracène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Chrysène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| benzo[b]fluoranthène | 0.7 | 1.05 | 0.7 | 4.98 | 0.7 | 4.85 | 0.7 | 7.00 | 0.8 |
| Benzo[k]fluoranthène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Benzo[e]pyrène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Benzo[a]pyrène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Pérylène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Indéno(1,2,3,-cd)pyrène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | 0.53 |
| Dibenzo(a,h)anthracène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Benzo(g,h,i)peryène | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Somme | 1433.0 | | 1436.4 | | 1503.6 | | 1483.8 | | 1321.2 |

**Concentration en PCB
(ng/L)**

| Composés | Montsinéry | | Larivot | | Kourou | | Roura | | Etalon |
|----------|------------|-------------|---------|-------------|--------|------------|-------|-------------|--------|
| | Moy | E T relatif | Moy | E T relatif | Moy | ET relatif | Moy | E T relatif | |
| PCB_7 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| PCB_28 | 1.8 | 16.2 | 1.7 | 32.5 | 3.4 | 7.14 | 2.0 | 30.9 | 1.7 |
| PCB_52 | 128 | 4.07 | 131 | 4.02 | 159 | 2.05 | 124 | 3.82 | 117 |
| PCB_35 | 2.9 | 5.85 | 3.0 | 13.8 | 3.0 | 24.9 | 2.6 | 14.2 | 3.5 |
| PCB_101 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| PCB_135 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| PCB_105 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| PCB_138 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |

| | | | | | | | | | |
|--------------|--------------|--|--------------|--|--------------|--|--------------|--|--------------|
| PCB_118 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| PCB_153 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| PCB_156 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| PCB_180 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| PCB_169 | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Somme | 133.1 | | 136.0 | | 165.6 | | 128.9 | | 122.1 |

| Composés | Montsinéry | | Larivot | | Kourou | | Roura | | Etalon |
|--------------------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|------------|---------------|-------------|---------------|
| | Moy | E T relatif | Moy | E T relatif | Moy | ET relatif | Moy | E T relatif | |
| Alpha_BHC | 58 | 49.3 | 70 | 0.84 | 71 | 1.95 | 69 | 7.37 | 81 |
| beta_BHC | 3.4 | 13.4 | 4.1 | 3.43 | 6.9 | 10.1 | 4.1 | 21.6 | 2.2 |
| gamma_BHC | 594 | 2.94 | 589 | 4.00 | 497 | 1.95 | 464 | 9.15 | 425 |
| Diazinon | <LQ | | <LQ | | 0.8 | 1.63 | <LQ | | 1.2 |
| Delta_BHC | 891 | 5.59 | 871 | 3.72 | 930 | 1.72 | 848 | 10.6 | 935 |
| Aldrine | 10 | 5.06 | 10 | 3.71 | 10.4 | 1.42 | 9 | 6.31 | 15 |
| Endosulfan alpha | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | 14.4 |
| Endosulfan beta | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | 2.1 |
| Isodrine | 0.8 | 17.0 | 0.8 | 14.7 | 0.8 | 5.45 | 1.4 | 22.7 | 19.3 |
| Dieldrine | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Endrine | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Alachlore | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Metolachlore | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| Metazachlore | 38 | 17.7 | 57 | 23.5 | 68 | 16.5 | 76 | 22.0 | 17 |
| Endosulfan sulfate | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| 2,4'_DDE | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | 0.5 |
| 4,4'_DDE | 0.7 | 18.0 | 0.6 | 9.00 | 0.7 | 1.99 | 0.8 | 3.86 | 8.7 |
| 2,4'_DDD | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| 4,4'_DDD | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ | | <LQ |
| 2,4'_DDT | 0.6 | 1.79 | 0.6 | 3.36 | 0.6 | 1.93 | 0.6 | 8.29 | 1.9 |
| 4,4'_DDT | 1.3 | 1.85 | 1.3 | 2.34 | 1.3 | 2.32 | 1.3 | 3.85 | 3.7 |
| Somme | 1597.6 | | 1604.4 | | 1587.6 | | 1473.8 | | 1526.2 |

Les résultats des composés mesurés lors de la campagne de juillet 2010 sont présentés dans les figures 9, 10 et 11.

8.5.1. HAPs (campagne de juillet 2010)

Tableau 6 : Concentrations en HAPs (campagne de juillet 2010)**Concentration en HAPs (ng/L)**

| | Montsinéry | Larivot | Kourou | Roura |
|--------------------------------|-------------------|----------------|---------------|--------------|
| Naphtalène | <LQ | 14.0 | <LQ | 13.7 |
| Benzothiophène | 0.8 | <LQ | <LQ | <LQ |
| Biphényle | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Acénaphthylène | <LQ | <LQ | 0.8 | 0.7 |
| Acénaphthène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Fluorène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Dibenzothiophène | <LQ | 0.9 | <LQ | <LQ |
| Phénantrène | <LQ | 4.1 | <LQ | <LQ |
| Anthracène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Fluoranthène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Pyrène | <LQ | 0.9 | <LQ | <LQ |
| Benzo[a]anthracène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Chrysène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| benzo[b]fluoranthène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Benzo[k]fluoranthène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Benzo[e]pyrène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Benzo[a]pyrène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Pérylène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Indéno(1,2,3,-cd)pyrène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Benzo(g,h,i)pérylène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Dibenzo(a,h)anthracène | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Somme | 0.8 | 19.9 | 0.8 | 14.4 |

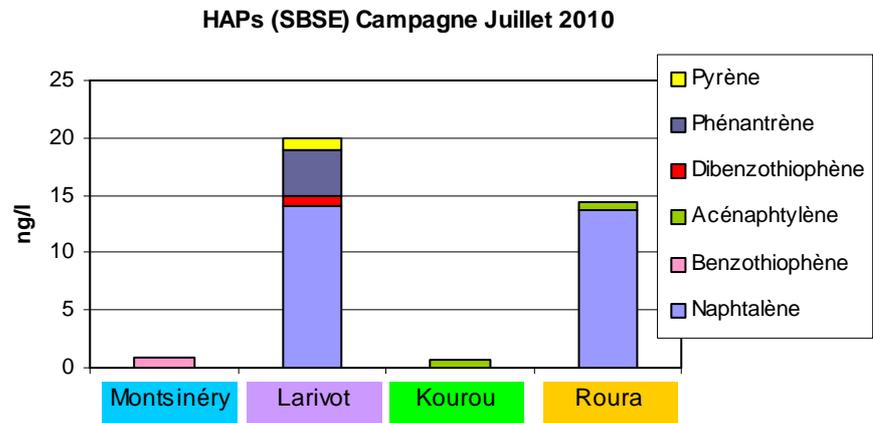


Figure 9 : Concentration des HAPs quantifiés par la technique SBSE.

Parmi les différents HAPs recherchés par la technique SBSE (cf. paragraphe 6), seuls 6 composés ont été mesurés à des niveaux détectables (Tab. 6 et fig. 9). Les seuls HAPs mis en évidence à Montsinéry et Kourou sont respectivement le benzothiophène et l'acénaphthylène à des concentrations très faibles, inférieures au ng/l.

Le pyrène, le phénanthrène et le dibenzothiophène sont uniquement présents, à de faibles niveaux à la station de Larivot.

C'est le **naphtalène**, seul composé de la liste des substances prioritaire qui a été mesuré à Larivot et Roura, à des concentrations de l'ordre de 15 ng/l, largement inférieures au NQE.

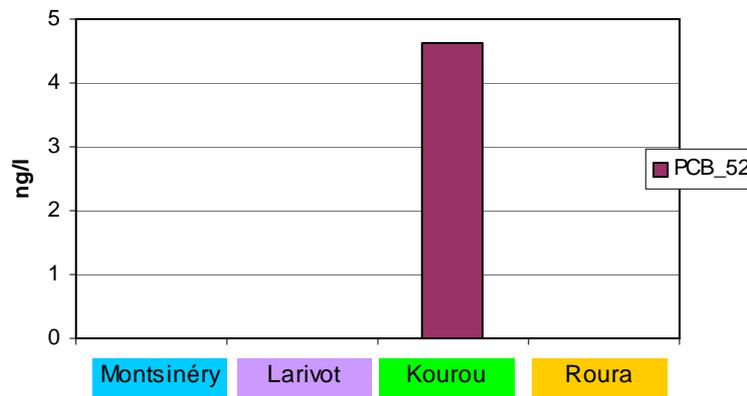
Comme pour de nombreux composés, les concentrations et le nombre de substances sont plus élevés à Larivot qu'à Montsinéry (source locale et/ou des apports de la rivière de Cayenne).

Par rapport aux données obtenues en octobre 2009 (Gonzalez *et al*, 2010b), les deux seuls pesticides qui avaient été mesurés grâce à la technique SBSE sont le **naphtalène** et le benzothiophène. Ces deux composés avaient été identifiés à pratiquement toutes les stations.

8.5.2. PCBs (campagne de juillet 2010)

Tableau 7 : Concentrations en PCBs (campagne de juillet 2010).

| Concentration en PCB (ng/L) | Montsinéry | Larivot | Kourou | Roura |
|-----------------------------|------------|---------|------------|-------|
| PCB_7 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| PCB_52 | <LQ | <LQ | 4.6 | <LQ |
| PCB_35 | <LD | <LQ | <LQ | <LQ |
| PCB_101 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| PCB_135 | <LD | <LQ | <LD | <LQ |
| PCB_105 | <LD | <LQ | <LQ | <LQ |
| PCB_138 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| PCB_118 | <LQ | <LQ | <LD | <LQ |
| PCB_153 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| PCB_156 | <LQ | <LQ | <LD | <LQ |
| PCB_180 | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| PCB_169 | <LD | <LD | <LD | <LD |
| Somme | 0.0 | 0.0 | 4.6 | 0.0 |

PCB (SBSE) Campagne Juillet 2010**Figure 10** : Concentration des PCBs quantifiés par la technique SBSE.

Le seul des PCBs mesurés (c.f. paragraphe 6) est le PCB52 (Tab. 7 et fig. 10). Comme tous les PCBs ce composé est très persistant dans l'environnement, il peut être issu des isolateurs et lubrifiants industriels.

En 2009 (Gonzalez *et al*, 2010b), ce sont les isomères 7 et 118 qui avait été détectés à toutes les stations.

8.5.3. Pesticides (campagne de juillet 2010)

Tableau 8 : Concentrations en pesticides (campagne de juillet 2010).

| Concentration en Pesticides (ng/L) | | | | |
|------------------------------------|------------|-------------|--------|-------|
| | Montsinéry | Larivot | Kourou | Roura |
| Alpha_BHC | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| beta_BHC | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| gamma_BHC | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Delta_BHC | <LQ | 19.1 | <LQ | <LQ |
| Diazinon | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Endosulfan alpha | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Aldrine | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Isodrine | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Endrine | <LD | <LQ | <LQ | <LQ |
| Dieldrine | <LD | <LQ | <LQ | <LQ |
| Alachlore | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Metolachlore | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Metazachlore | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Endosulfan sulfate | <LQ | <LQ | <LD | <LQ |
| 2,4'_DDE | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 4,4'_DDE | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 2,4'_DDD | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 4,4'_DDD | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 2,4'_DDT | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| 4,4'_DDT | <LQ | <LQ | <LQ | <LQ |
| Somme | 0.0 | 19.1 | 0.0 | 0.0 |

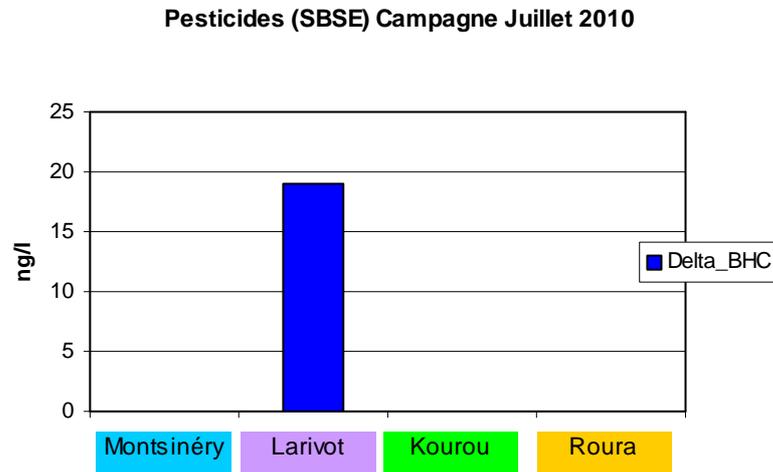


Figure 11 : Concentration des pesticides quantifiés par la technique SBSE.

Larivot est la seule station où la présence de pesticides a été mise en évidence en juillet. Les concentrations en delta-BHC (l'un des isomères de l'**hexachlorocyclohexane**) sont de l'ordre de 19 ng/l (Tab. 8 et fig. 11).

En 2009 (Gonzalez *et al*, 2010b), ce composé avait été mesuré à des niveaux beaucoup plus faibles dans les eaux de l'estuaire de Kourou et du Mahury. Les très fortes concentrations métazachlore rencontrées à pratiquement chaque station en 2009 n'ont pas été quantifiées dans les eaux prospectées en juillet 2010.

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

A titre indicatif, les concentrations des composés faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE sont comparées aux Normes de Qualité Environnementales (NQE) disponibles.

Pour les deux campagnes, cette comparaison montre que:

- Pour les métaux de la liste des substances prioritaires (Cd, Pb et Ni), même pour les sites où les concentrations sont les plus élevées: Montsinéry pour Cd et Ni; Roura pour Pb (en juillet), les C_{DGT} sont très largement inférieures aux NQE (Tab. 9).

- Aucun des composés mesurés par la technique POCIS ne présente des niveaux supérieurs aux NQE.

- Parmi les composés déterminés par SBSE, les eaux de la station de Larivot dépassent pour l'**hexachlorocyclohexane** (concentrations en delta-BHC de 19 ng/l) la NQE-MA fixée par la DCE (<10ng/l), mais restent inférieures à la NQE-CMA (50 ng/l).

Lors de la campagne 2009, des concentrations en **endosulfan** supérieures à la NQE-MA avaient été mesurées à Montsinéry (station relativement proche de celle de 2010, c.f. fig. 3), ce composé n'a pas été détecté en 2010, ce qui pourrait être le résultat des conditions d'étiage exceptionnel rencontrées en octobre 2009 (très faible dilution des apports).

Tableau 9 : Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour les composés mesurés faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE (NQE-MA: Moyenne Annuelle; NQE-CMA: Concentration maximale admissible; so: sans objet).

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

9. Conclusions

Pour chacune des stations, à l'exception de l'**hexachlorocyclohexane** (concentrations en delta-BHC de 19 ng/l) mesuré en juillet à Larivot, les composés faisant partie des substances prioritaires de la DCE et analysés après extraction/concentration par les techniques DGT, SBSE ou POCIS ne présentent pas de concentrations supérieures aux NQE-MA ou aux NQE-CMA définies par la DCE pour les eaux de transition et les eaux marines.

Il est à noter que pour la majorité des composés, les concentrations qui avaient été mesurées en 2009 dans les eaux de Montsinéry et des estuaires de Kourou et du Mahury étaient plus élevées. Les conditions d'étiage exceptionnel rencontrées en octobre 2009, associées à de très faibles débits, pourraient être responsables d'une faible dilution des apports en contaminants. Il est aussi à noter qu'en 2009, beaucoup plus de pesticides différents ont été détectés.

La comparaison des données obtenues à une même station en juillet et novembre ne montre pas de tendance particulière. Pour la plupart des métaux les concentrations moyennes sont plus importantes en novembre lors de la période sèche (sauf pour Co, Mn et **Pb**), tandis que pour les composés pharmaceutiques et pour la majorité des pesticides (POCIS), les concentrations moyennes sont plus faibles en période sèche, ce qui pour ces derniers semble en contradiction avec les périodes d'épandage et la faible dilution des apports du fait des faibles débits. Il est à noter que seul l'acétochlore est surtout présent lors de la période sèche.

L'ensemble des résultats obtenus contribue au dimensionnement du réseau de surveillance de l'état des masses d'eau guyanaises et à la mise en place d'une méthodologie pour constituer un réseau de surveillance.

10. Recommandations

Ces campagnes confirment une nouvelle fois l'intérêt de ces techniques qui permettent de réduire de façon importante les problèmes de logistique et les coûts de transport. L'ensemble des échantillons collectés au cours des deux campagnes représente l'équivalent de plusieurs centaines de litres d'eau qu'il aurait fallu envoyer en métropole, pour les opérations de filtration et d'extraction/concentration en laboratoire avant analyse, sans aucune garantie sur les conditions de transport et la représentativité de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse.

L'une des principales difficultés d'ordre pratique est d'assurer un taux de récupération optimal (pas de pertes, récupération des échantillonneurs en bon état) des échantillonneurs, notamment des POCIS qui nécessitent de rester plus longtemps immergés ce qui augmente leur probabilité de perte (accidentelle ou vandalisme). L'expérience acquise à la Réunion sur le même

type d'opération et à plus grande échelle (Gonzalez *et al*, 2010a) montre qu'une adaptation des mouillages aux conditions locales (conditions hydrodynamiques, vandalisme...) est possible et qu'un taux de récupération proche de 100% peut être atteint.

De plus, l'expérience acquise lors des deux campagnes 2010 montre qu'il faut aussi pouvoir mettre en place des mouillages dans les estuaires guyanais, caractérisés par de très forts courants (risque de dégradation et perte des échantillonneurs), et pouvoir les fixer à des supports très divers et non adaptés (pile de pont, structure métallique, piquet...) dans des zones pouvant être relativement fréquentées. Dans le cas où ce type de site soit choisi pour un suivi "pérenne", une solution est proposée (fig. 12). Cette solution permettrait de réduire de façon importante la visibilité des mouillages, d'éliminer les sources de contamination potentielle des échantillonneurs (par le support de fixation du mouillage), de diminuer les risques de détérioration et de faciliter les opérations de récupération. De plus, ce type de mouillage peut être utilisé dans de très nombreuses situations (conditions de type 2008 et 2009: mouillages fixés à des bouées de balisage ou à proximité de ces balises; conditions de la campagne de juillet 2010: fixation à des piles de ponts, structures métalliques...) et dans des conditions hydrodynamiques très fortes.

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

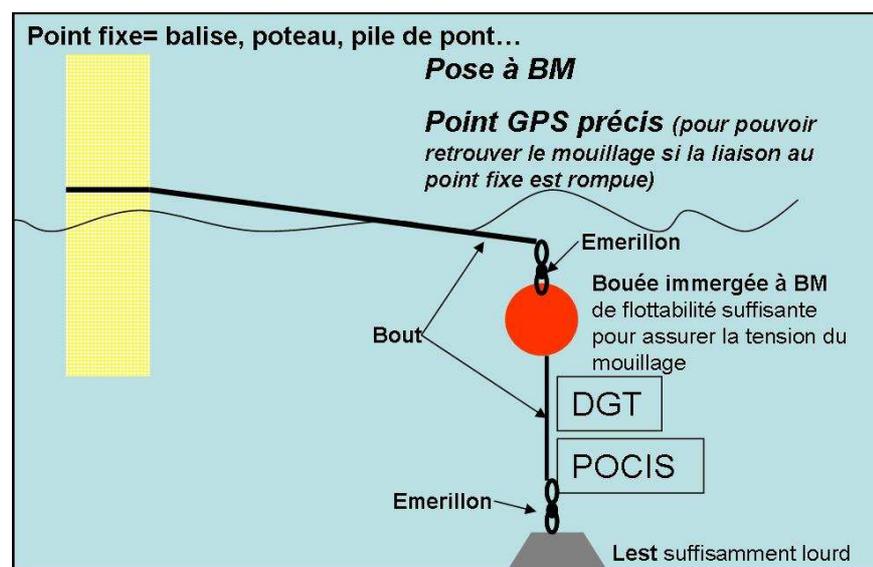


Figure 12 : Proposition de mouillage.

Un des objectifs de ces campagnes, réalisées sur les mêmes stations à des saisons différentes, était de contribuer à l'optimisation du suivi DCE (choix des stations, fréquences, saison). La comparaison des données obtenues aux deux saisons n'indique pas une tendance générale qui permettrait de choisir une période optimale (quand les concentrations sont les plus élevées par exemple). En fonction des contaminants, les concentrations à une même station peuvent être plus importantes lors de la période sèche, c'est le cas de la plupart des métaux (sauf pour Co, Mn et Pb), tandis que pour les composés pharmaceutiques et pour la majorité des pesticides (POCIS), les concentrations moyennes sont plus élevées en période humide. Ces tendances n'ont pas pu être mises en évidence pour les contaminants hydrophobes car les résultats de la campagne de novembre n'ont pas pu être exploités.

Par rapport à 2009, les données obtenues indiquent néanmoins que pour la majorité des contaminants, les concentrations qui ont été mesurées lors des campagnes de 2010 sont plus faibles ce qui pourrait être expliqué par les conditions d'étiage exceptionnel rencontrées en octobre 2009. Lors de cette période, les très faibles débits pourraient être responsables d'une faible dilution des apports, de plus la saison sèche peut aussi correspondre à la période d'épandage de certains composés. Ce constat montre que c'est au cours des périodes d'étiage que l'on a le plus de chances de mesurer les concentrations les plus élevées, ce qui ne présume pas de l'importance des flux qui seront une fonction des concentrations (probablement plus élevées en période sèche) et des débits (plus élevées en période humide).

La poursuite de l'acquisition de données sur la contamination chimique des masses d'eau guyanaises doit être étendue à l'ensemble des masses d'eau de surface (eaux côtières, eaux de transition et eaux de surface continentales) sur lesquelles on ne dispose pas encore de données. Cette démarche a été poursuivie par une campagne initiée en septembre 2011. L'ensemble des données acquises devrait permettre de préparer le volet chimique du contrôle de surveillance. Elle devra être optimisée (pour limiter les sorties) en s'insérant dans les réseaux de surveillance existants ou à venir.

Les différentes campagnes menées depuis 2009 (2009: 5 masses d'eau côtière et 5 masses d'eau de transition en période d'étiage. 2010: 4 masses d'eau de transition en période sèche et humide) permettent de mettre en évidence certaines masses d'eau qui risquent de poser problème par rapport à l'atteinte du Bon état à l'horizon 2015, sachant que toutes les substances prioritaires n'ont pas fait l'objet de mesures dans le cadre de ces campagnes (Tab. 10). Il convient donc de suivre en priorité ces masses d'eau dans le cadre du contrôle opérationnel. Une stratégie devra aussi être mise en place pour pouvoir faire la part des pressions d'origine guyanaise et des apports "externes" (Amazone...). La comparaison des données obtenues dans les masses d'eau côtières et de transition devrait apporter des éléments de réponse. De plus, il faudra privilégier des sites permettant d'identifier les relations entre la qualité des eaux de transition et les eaux côtières.

Tableau 10 : Masses d'eau risquant de poser problème par rapport à l'atteinte du Bon état (à noter que toutes les substances prioritaires n'ont pas fait l'objet de mesures lors des campagnes d'échantillonnage passif)

| Campagne | Masse d'eau | Substance prioritaire risquant de poser problème | Concentration mesurée |
|------------------------------------|-----------------|--|-----------------------|
| Octobre 2009 Etiage très marqué | Montsinéry (ET) | Endosulfan | 1.9 ng/l (SBSE) |
| Juillet 2010 (période humide) | Larivot (ET) | hexachlorocyclohexane (delta-BHC) | 19 ng/l (SBSE) |

Les résultats obtenus ont aussi permis d'initier une évaluation des pressions qualitatives en identifiant par exemple une partie des substances utilisées dans le domaine agricole (phytosanitaires) et domestiques (alkylphénols, substances pharmaceutiques) ainsi que les périodes où les impacts sur le milieu aqueux semblent les plus importants.

La formation réalisée sur place en septembre 2011, complétée par une opération terrain, a permis de former de nombreuses personnes à la pose et la récupération des échantillonneurs passifs (DGT, POCIS, prélèvements et extraction SBSE).

Par rapport aux campagnes précédentes, le laboratoire de l'IRD (LAMA) constitue le lieu de réception et de conservation de tous supports avant utilisation et après récupération. Les opérations de préparation des échantillonneurs avant les campagnes de pose et leur conditionnement (préparation POCIS, récupération résines DGT, extraction SBSE) après récupération pour envoi en métropole pour les analyses chimiques sont maintenant centralisées et réalisées de façon autonome au LAMA, ce qui va permettre d'optimiser la logistique et la qualité des résultats.

Références

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

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

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

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

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

Danielsson L.G., Magnusson B., Westerlund S., Zhong K., 1982, Trace metals determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Analytica. Chim. Acta.* 144, 183-188.

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

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

Divis P., Leermakers M., Dočekalová H. and Gao Y. (2005) Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, Vol 382, 7,1715-1719.

Dočekalová H. and Divis P. (2005) Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta*, Vol. 65, Issue 5, 1174-1178.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., S. Van Ganse et M. Luglia (2010b) PROJET PEPS *Guyane* Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif. Application et soutien à la mise en place de la DCE, 59p.

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

Huckins, J. N.; Petty, J. D.; Lebo, J. A.; Almeida, F. V.; Booij, K.; Alvarez, D. A.; Cranor, W. L.; Clark, R. C.; Mogensen, B. B. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. Environ. Sci. Technol. 2002, 36 (1), 85–91.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Turquet J., Nicet J-B., Cambert H., Denis Y., Gonzalez J-L., Bigot L., Guyomarch J., Budzinski H., Tapie N., Jamon A., Pribat B. (2010) Définition des réseaux de surveillance DCE de la qualité des masses d'eau côtières de l'île de Mayotte - Rapport final Tome 1 Synthèse et propositions. N° HASAR091005-2.

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

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

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

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

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

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

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

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