

Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie
Laboratoire Environnement Ressources Provence Azur Corse

Décembre 2012 - RST.

Gonzalez J-L., Bouchoucha M., Chiffolleau J-F., Andral B.

lfremer

Expérimentation RINBIO 2011 Suivi de la cinétique de contamination chimique de moules (*Mytilus galloprovincialis*)



établissement public du ministère
de l'écologie, du développement
et de l'aménagement durables

Expérimentation RINBIO 2011
Suivi de la cinétique de contamination chimique de
moules (*Mytilus galloprovincialis*)

Fiche documentaire

Numéro d'identification du rapport : Diffusion : libre : <input checked="" type="checkbox"/> restreinte : <input type="checkbox"/> interdite : <input type="checkbox"/>		date de publication : Décembre 2012 nombre de pages : 109 bibliographie : oui illustration(s) : oui langue du rapport : française
Validé par : Bruno Andral Adresse électronique : bruno.andral@ifremer.fr		
Titre du rapport: Expérimentation RINBIO 2011. Suivi de la cinétique de contamination chimique de moules (<i>Mytilus galloprovincialis</i>): Synthèse des mesures de contaminants chimiques dans l'eau.		
Contrat n° Rapport intermédiaire <input type="checkbox"/> Rapport définitif <input checked="" type="checkbox"/>		
Auteur(s) principal(aux) : JL Gonzalez M. Bouchoucha JF Chiffolleau B. Andral	Organisme / Direction / Service, laboratoire Ifremer/RBE/BE/LBCM Ifremer/ODE/UL/LER-PAC Ifremer/RBE/BE Ifremer/ODE/UL/LER-PAC	
Cadre de la recherche : Destinataire : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse		
Résumé : Une des exploitations possibles des données acquises dans le cadre du réseau RINBIO est d'évaluer la concentration sous forme "biodisponible" de différents contaminants chimiques présents dans la colonne d'eau. Afin d'étudier cette possibilité, une expérimentation été conduite en parallèle sur trois sites en 2011 (baie du Lazaret, cap Cepet et baie de Calvi). Dans ces sites, des moules ont été "transplantées" et des mesures de la concentration de différents contaminants chimiques dans la colonne d'eau ont été réalisées. Le présent rapport traite plus spécifiquement des données concernant l'évolution temporelle des concentrations en métaux traces et composés hydrophobes mesurées pour les trois sites ateliers : par DGT (Diffusive Gradient in Thin film) et SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction), dans les phases "dissoutes" et "particulaires" (après filtration) et dans les moules. Pour chacun des contaminants métalliques et organiques, des BCF expérimentaux ont été calculés.		
Mots-clés RINBIO, contaminants chimiques, métaux traces, contaminants hydrophobes, moules, échantillonneurs passifs, DGT, SBSE.		

SOMMAIRE

1. CONTEXTE.....	8
2. MATERIEL ET METHODES	10
2.1. SITES CHOISIS	11
2.2. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE.....	11
2.3. PRESENTATION DES TECHNIQUES D'ECHANTILLONNAGE PASSIF UTILISEES ET CONTAMINANTS CHIMIQUES MESURES	14
2.3.1. <i>Les métaux par DGT (Diffusive Gradient in Thin film)</i>	14
2.3.2. <i>Les contaminants hydrophobes par SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)</i>	15
2.4. OPERATIONS DE TERRAIN ET ANALYSES	15
2.4.1. <i>DGT</i>	15
2.4.2. <i>SBSE</i>	17
2.4.3. <i>Les métaux "dissous" (après filtration à 0.4 µm)</i>	18
2.4.4. <i>Les métaux "particulaires" (associés aux matières en suspension)</i>	18
2.4.5. <i>Moules</i>	20
3. RESULTATS ET DISCUSSION	21
3.1. PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES (TEMPERATURE, SALINITE, MES).....	21
3.2. SUIVI TEMPOREL DE LA CROISSANCE DES MOULES ET DE L'INDICE DE CONDITION.....	23
3.3. SUIVI TEMPOREL DES CONCENTRATIONS EN CONTAMINANTS MESUREES DANS LA COLONNE D'EAU	25
3.3.1. <i>Métaux traces "particulaires"</i>	25
3.3.2. <i>Métaux traces "dissous"</i>	32
3.3.3. <i>Comparaison métaux "dissous" (après filtration à 0.4 µm)/DGT</i>	34
3.3.4. <i>Partition dissous/particulaire des métaux</i>	42
3.3.5. <i>Contaminants organiques hydrophobes mesurés par SBSE</i>	45
3.4. SUIVI TEMPOREL DE LA CONCENTRATION EN METAUX MESUREE DANS LES MOULES	56
3.5. SUIVI TEMPOREL DE LA CONCENTRATION EN CONTAMINANTS ORGANIQUES MESUREE DANS LES MOULES	60
4. ESTIMATION DE LA FRACTION BIODISPONIBLE DES CONTAMINANTS PRESENTS DANS LA COLONNE D'EAU	65
4.1. CONTAMINANTS METALLIQUES.....	65
4.2. CONTAMINANTS HYDROPHOBES	73
4.3. CALCUL DES BCF EXPERIMENTAUX	73
5. CONCLUSIONS	81
6. REFERENCES.....	82

Contexte

Les capacités d'accumulation des contaminants par les bivalves (huîtres, moules) ont été utilisées dans différents programmes de surveillance (Mussel Watch aux E.U., RNO et RINBIO en France). Ces organismes peuvent dans certaines conditions concentrer de façon intégrative des contaminants en relation avec leur concentration (fraction "biodisponible") dans le milieu. Cependant, l'interprétation des données obtenues pour comparer des sites différents, ou des séries temporelles, en termes quantitatifs ne peut être faite que dans des conditions bien définies du fait que la concentration d'un contaminant dans la chair d'un bivalve sera le résultat de l'interaction de différents paramètres dont l'importance relative peut être très variable (dans l'espace et le temps). Ainsi, la cinétique d'accumulation des métaux par exemple par les bivalves sera fonction d'un nombre important de facteurs abiotiques (capacité trophique du milieu, température, MES, hydrodynamique) et biotiques (cycle sexuel, âge, taille, taux d'ingestion et d'élimination) qu'il est difficile de prendre en compte simultanément pour "normaliser" les mesures afin de pouvoir comparer des sites différents ou d'interpréter une évolution temporelle.

La concentration d'un contaminant dans la chair des moules sera aussi conditionnée par les voies préférentielles d'accumulation (phase dissoute et/ou particules) qui peuvent être très variables en fonction des éléments et des conditions du milieu, rendant ainsi difficile la mise en relation de la concentration mesurée dans la chair avec celle dans la masse d'eau. Ainsi, malgré un grand nombre d'études sur les moules, l'extrapolation quantitative de l'exposition environnementale à la concentration dans l'individu et vice versa demeure incertaine (Rainbow, 2002).

Dans ce cadre, les travaux menés au cours de la thèse de S. Casas : "Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen" (Casas, 2005 ; Casas *et al.*, 2006 ; Casas *et al.*, 2008) suivi de ses travaux de post-doctorat : « Modélisation de la bioaccumulation des contaminants organiques (PCB, DDT et HAP) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen (Cassas, 2007) avaient pour objectif de déterminer s'il était possible, via le couplage d'un modèle de croissance et d'un modèle simple de bioaccumulation, d'estimer à partir des concentrations dans la moule, les concentrations dans l'eau des contaminants métalliques, des PCB, DDT et HAP. Les variables forçantes de ces modèles sont la température de l'eau, la concentration en phéopigments et les concentrations en contaminants totales. A ces facteurs environnementaux se rajoute modérément l'effet de la physiologie de la moule : cycle biologique, croissance, amaigrissement, repos sexuel et ponte. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'importance relative des différents processus responsables de la bioaccumulation de contaminants, d'évaluer leurs variations spatio-temporelles dans plusieurs sites et de préciser les conditions d'utilisation des moules comme biointégrateurs quantitatifs.

L'application des modèles par l'analyse inverse de données a été, dans un premier temps, réalisée avec les données du réseau RINBIO acquises grâce aux stations artificielles de moules (Andral et Stanisière, 1999 ; Stanisière *et al.*, 2002 ; Andral *et al.*, 2004). Ceci a permis d'estimer une concentration en contaminant dans l'eau à partir de la concentration dans le biote. Néanmoins, les variables forçantes du modèle n'étant pas toujours disponibles, son application en routine demeure encore à ce jour peu opérationnelle.

Depuis 1996, le réseau RINBIO a permis d'obtenir une base de données conséquente en ce qui concerne la surveillance de la contamination côtière via l'utilisation de transplants de moules. Ce réseau a par ailleurs pu être étendu à l'échelle de toute la façade méditerranéenne. Son objectif est d'obtenir une photographie de l'état de la contamination chimique et de fournir un outil capable de

suivre l'évolution des tendances et l'effet des mesures de gestion. L'analyse statistique des données a permis d'exprimer les concentrations en contaminants directement dans le milieu à partir de la concentration dans la chair. Ce calcul se fait en résolvant l'équation suivante :

$$C^{(k)}(t) = X^{(k)}(t) F[\vec{\alpha}, \vec{\Phi}^{(k)}(t)] \quad (I)$$

avec k le site, t la campagne, $C^{(k)}(t)$ concentration dans le coquillage à la date t, $X^{(k)}(t)$ concentration dans l'eau, F réponse de capteur de forme paramétrique simple, $\vec{\alpha}$ vecteur des paramètres et $\vec{\Phi}^{(k)}(t)$ vecteur des paramètres du capteur (Bouchoucha et Andral, 2010).

Contrairement aux précédentes études, ce modèle de capteur n'est pas un modèle bio-énergétique appliqué à la moule. Il ne s'applique pas à l'individu mais bien au capteur que représentent la poche RINBIO et le protocole associé. Sa validation se fait par identification aux données. Une telle simplification est acceptable au regard du niveau d'information recherché. Les résultats obtenus ont permis d'évaluer la réponse de capteur $F[\vec{\alpha}, \vec{\Phi}^{(k)}(t)]$ de manière très fiable. Ainsi, pour les contaminants pour lesquels le nombre de données est suffisant (cadmium, chrome total, cuivre, mercure, nickel, plomb, zinc, arsenic, DDT, DDE, DDD, PCB 138, PCB 153 et fluoranthène), il est désormais possible de calculer la concentration théorique dans l'eau $X^{(k)}(t)$ à partir de la concentration dans les moules $C^{(k)}(t)$ en résolvant l'équation (I) (Bouchoucha et Andral, 2010). Cependant, comme pour de nombreux capteurs, cette évaluation se fait à une constante près. La connaissance exacte de la concentration dans l'eau à partir de la concentration dans la moule nécessite donc une étape de calibrage dont le protocole et les résultats préliminaires sont ici présentés. Un second rapport présentera l'intégration des résultats pour le calibrage du modèle de capteur RINBIO.

Une étude a ainsi été menée à partir d'avril 2011 sur trois sites ateliers (Baie du Lazaret, Cap Cepet, Baie de Calvi). Les objectifs principaux étaient d'évaluer : le facteur de bioaccumulation in situ de la moule *Mytilus galloprovincialis* pour un certain nombre de contaminants chimiques métalliques et organiques hydrophobes ; la complémentarité et la représentativité des techniques basées sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs et d'organismes biointégrateurs (notamment dans le cadre de la mise en œuvre du volet chimie de la DCE) ; les possibilités d'utiliser des organismes "intégrateurs" pour estimer des concentrations dans l'eau de contaminants sous forme "biodisponible".

Une expérimentation de ce type avait déjà été menée dans le cadre du GDR MONIQUA (Kantin et Pergent, 2007). Afin d'étudier les cinétiques d'accumulation, des moules (*Mytilus galloprovincialis*) issues d'une zone peu "contaminée" avaient été immergées dans la Rade de Toulon et dans la baie de Calvi. Au cours de l'expérience, des prélèvements de moules transplantées furent réalisés conjointement avec la pose et la relève de DGT. Les résultats DGT obtenus ont mis en évidence que dans le cas d'un métal comme le cadmium, bien que la concentration moyenne soit du même ordre dans les deux sites (Figure 1), la concentration dans les moules immergées en baie de Calvi augmente régulièrement au cours du temps alors que dans la rade de Toulon aucun processus de bioaccumulation n'est clairement mis en évidence. Ce résultat pourrait être expliqué en partie par l'importance du facteur "variabilité des concentrations dans la colonne d'eau": la variabilité était beaucoup plus importante dans la baie de Calvi et les valeurs maximales atteintes étaient beaucoup plus fortes. Une dépendance du facteur de bioaccumulation aux conditions physico-chimiques environnantes pouvait également expliquer le phénomène.

Pour les autres métaux mesurés, ces tendances d'évolution des concentrations dans la chair des moules n'ont pas été mises en évidence, malgré des évolutions temporelles des concentrations dans l'eau assez comparables au sein de chaque site. Cette différence est peut être liée au fait que la voie de

contamination "dissoute" (évaluée par la technique DGT) n'est pas la voie préférentielle d'assimilation pour ces métaux ou que les conditions environnementales et/ou physiologiques ont fait que ces éléments n'ont pas été bioaccumulés de façon nette pendant la durée de l'expérimentation. En outre, certains invertébrés régulent leur contenu à un niveau à peu près constant dans une large gamme de concentration de espèces biodisponibles dans le milieu ambiant. Ces animaux ne sont donc pas de bons indicateurs de la contamination ambiante. Ainsi, selon plusieurs auteurs (Phillips, 1976 ; Hummel *et al.*, 1997 ; Philips et Rainbow, 1989), la régulation du cuivre et du zinc par les moules font de ces organismes de mauvais bioindicateurs de la contamination pour ces métaux. Ces affirmations sont cependant controversées (Webb et Keough, 2002 ; Casas, 2008).

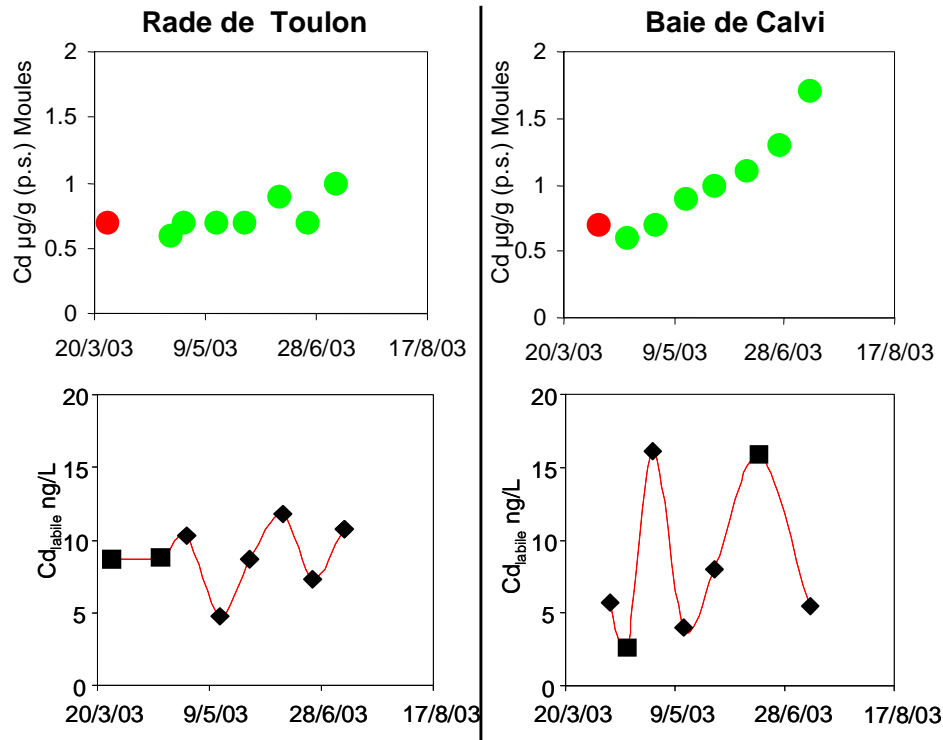


Figure 1 : Evolution des concentrations en cadmium dans la chair des moules immergées dans la rade de Toulon et la baie de Calvi (les points rouges représentent la concentration dans les moules avant immersion). Variations des concentrations moyennes mesurées par DGT dans la Rade de Toulon et la Baie de Calvi (suivi de l'ordre de 3.5 mois). Les mesures DGT ont été réalisées en triplicat, les valeurs présentées correspondent à la moyenne de : 3 échantillons (losange) ou 2 échantillons (carré).

1. Matériel et méthodes

1.1. Sites choisis

Les différents sites ont été choisis afin de déterminer s'il y a un effet notable sur les mécanismes de bioaccumulation de conditions trophiques diverses et de différents types de pressions anthropiques. Des moules ont été "transplantées" et des mesures de la concentration de différents contaminants chimiques dans la colonne d'eau (phase dissoute et particulaire) ont été réalisées :

- dans la baie du Lazaret (rade de Toulon) qui représente une zone soumise à des fortes pressions anthropiques (rejets urbains d'une agglomération importante, activités industrielles et portuaires, port militaire et port de pêche, activités aquacoles et mytilicoles) ;
- au Cap Cepet, à la sortie de la rade de Toulon, plus éloigné des pressions anthropiques et caractérisé par des conditions hydrodynamiques plus fortes ;
- la baie de Calvi, secteur de référence considéré comme "moins contaminé".

Les trois sites choisis se veulent représentatifs des conditions trophiques rencontrées en milieu côtier méditerranéen, à l'Est du Rhône. Leur choix est stratégique pour le calibrage du capteur RINBIO.

La localisation des stations est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Localisation des stations réalisées

	<i>Coordonnées (WGS 84, DD)</i>	
	<i>Latitude</i>	<i>Longitude</i>
<i>Lazaret</i>	<i>43.08809 N</i>	<i>5.90656 E</i>
<i>Cepet</i>	<i>43.08107 N</i>	<i>5.95003 E</i>
<i>Calvi</i>	<i>42.57987 N</i>	<i>8.72535 E</i>

1.2. Stratégie de ~~de~~chantillonnage

La stratégie expérimentale consistait à suivre, pour quelques contaminants métalliques et organiques hydrophobes, les cinétiques d'accumulation

- ✓ par des moules transplantées conjointement aux concentrations de ces contaminants dans l'eau mesurées ;
- ✓ par échantillonnage passif (DGT pour les métaux traces et SBSE pour les composés hydrophobes) ;
- ✓ par les techniques "classiques" pour les métaux (filtration et analyse des phases dissoutes et particulaires).

Les opérations réalisées sur les trois sites, ainsi que les paramètres mesurés, sont présentées dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Opérations réalisées sur chacune des stations et paramètres mesurés.**Caging moules**

	Début caging	Fin caging	Temps d'immersion (j)
Baie du Lazaret	12/04/11	05/07/11	84
Cap Cepet	12/04/11	05/07/11	84
Baie de Calvi	15/04/11	04/07/11	80

Lazaret et Cepet		Calvi	
Récupération moules	Temps d'immersion (j)	Récupération moules	Temps d'immersion (j)
19/04/11	7	19/04/11	4
26/04/11	14	26/04/11	11
10/05/11	28	10/05/11	25
24/05/11	42	25/05/11	40
07/06/11	56	07/06/11	53
21/06/11	70	21/06/11	67
05/07/11	84	04/07/11	80

Baie du Lazaret

Prof. immersion (m)	Pose DGT			Récupération DGT			Temps d'immersion (j)	Prélèvements d'eau (SBSE, métaux dissous et particulaires)		
	date/heure	Temp. (°C)	Salinité	date/heure	Temp. (°C)	Salinité		SBSE	Métaux	
2.5	12/04/11 15:47	16.8	37.2	19/04/11 11:13	15.5	37.5	6.81	12/04/11	X	X
2.5	19/04/11 11:15	15.5	37.5	26/04/11 11:05	16.9	37	6.99	19/04/11	X	X
2.5	26/04/11 11:05	16.9	37	10/05/11 11:00	18.4	37.4	14	26/04/11		X
2.5	10/05/11 11:05	18.4	37.4	24/05/11 10:50	21.1		13.99	10/05/11	X	X
2.5	24/05/11 10:50	21.1		07/06/11 10:45	20.6	38.3	14	24/05/11	X	X
2.5	07/06/11 10:55	20.6	38.3	21/06/11 11:20	18.7	38.9	14.02	07/06/11	X	X
2.5	21/06/2011 11:30	18.7	38.9	05/07/11 11:30	21.7	38.3	14	21/06/11	X	X
								05/07/11	X	X

Cap Cepet

Prof. immersion (m)	Pose DGT			Récupération DGT			Temps d'immersion (j)	Prélèvements d'eau (SBSE, métaux dissous et particulaires)		
	date/heure	Temp. (°C)	Salinité	date/heure	Temp. (°C)	Salinité		SBSE Métaux		
8	12/04/11 15:06	15.7	37.5	19/04/11 12:03	15.3	37.7	6.87	12/04/11	X	X
8	19/04/11 12:05	15.3	37.7	26/04/11 10:15	16.3	35.7	6.92	19/04/11	X	X
10	26/04/11 10:40	16.3	35.7	10/05/11 10:00	17.4	35.7	13.97	26/04/11		X
10	10/05/11 10:05	17.4	35.7	24/05/11 10:00	20.5	37.6	14	10/05/11	X	X
10	24/05/11 10:00	20.5		07/06/11 10:08	19.8	38.4	14.01	24/05/11	X	X
10	07/06/11 10:25	19.8	38.4	21/06/11 10:32	17.8	38.9	14	07/06/11	X	X
10	21/06/11 10:45	17.8	38.9	05/07/11 11:00	21.2	38.9	14.01	21/06/11	X	X
								05/07/11		X

Baie de Calvi

Prof. immersion (m)	Pose DGT			Récupération DGT			Temps d'immersion (j)	Prélèvements d'eau (SBSE, métaux dissous et particulaires)		
	date/heure	Temp. (°C)	Salinité	date/heure	Temp. (°C)	Salinité		SBSE Métaux		
								12/04/11		X
6	15/04/11 09:50	15.5	37.5	19/04/11 10:05	15.7	37.5	4.01	15/04/11	X	
6	19/04/11 10:09	15.7	37.5	26/04/11 09:50	16.1	38.1	6.99	19/04/11	X	X
6	26/04/11 09:50	16.1	38.1	10/05/11 08:15	16.8	37.7	13.93	26/04/11	X	X
6	10/05/11 08:15	16.8	37.7	25/05/11 07:55	18.2	37.9	14.99	10/05/11	X	X
6	25/05/11 07:58	18.24	37.9	07/06/11 09:03	19.65	37.8	13.05	25/05/11	X	X
6	07/06/11 09:00	19.65	37.8	21/06/11 08:25	20.64	38.1	13.98	07/06/11	X	X
6	21/06/11 08:24	20.64	38.1	04/07/11 08:12	22.19	38.1	12.99	21/06/11	X	X
								04/07/11		X
								05/07/11	X	

1.3. Présentation des techniques d'échantillonnage passif utilisées et contaminants chimiques mesurés

1.3.1. Les métaux par DGT (Diffusive Gradient in Thin film)

Le principe de ces échantillonneurs et leurs conditions d'utilisation a été décrit par Davison et Zhang (1994) ; Zhang et Davison (1995). Ces dispositifs peuvent permettre, après un temps d'immersion relativement court (quelques heures), une évaluation des espèces métalliques dissoutes les plus "biodisponibles" (Davison et Zhang, 2001 ; Zhang et Davison, 2000; 2001 ; Odzak *et al.*, 2002 ; Twiss et Moffet, 2002 ; Munksgaard et Parry, 2003).

Au cours de leur immersion, ces échantillonneurs accumulent (sur une résine Chelex100) les cations métalliques dissous les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion de l'échantillonneur (Figure 2). C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, la température et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine.

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

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

Les temps de réponse, en fonction de la concentration dans le milieu, peuvent être très courts (quelques heures). Dans cette étude, les DGT ont été immergés pendant des périodes allant de 4 à 15 jours (Tableau 2).

Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être connue car les coefficients de diffusion varient sensiblement avec la température et la valeur mesurée à 25°C, fournie par Lancaster Research Ltd, doit être ajustée. Au minimum, elle doit être mesurée lors de la mise en place et lors de la récupération des dispositifs.

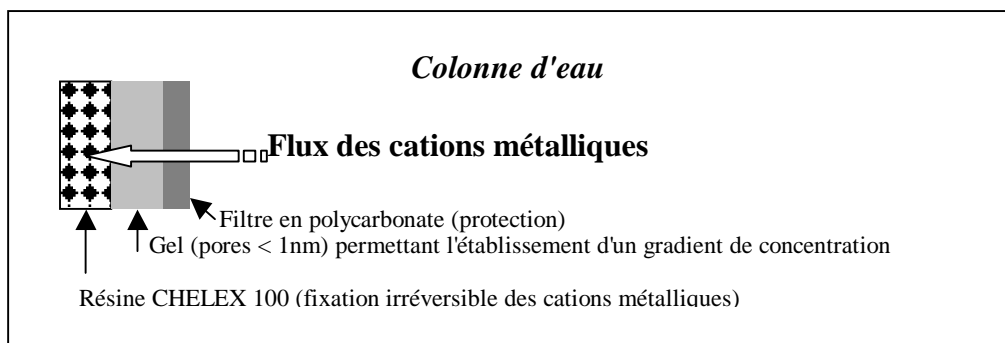


Figure 2 : Vue en coupe d'un dispositif DGT et principe de fonctionnement.

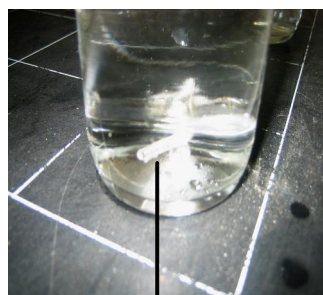
1.3.2. Les contaminants hydrophobes par SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)

La technique SBSE permet d'extraire et concentrer des composés organiques hydrophobes. Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur 0,5 à 1 mm (en fonction des applications) recouvre un barreau d'agitation aimanté ("twister") de 20 mm de long plongé dans l'échantillon d'eau à analyser (Figure 3). Après la phase d'extraction (en batch) qui dure quelques heures dans un volume d'échantillon de l'ordre de 100 ml, l'analyse des composés est faite "en direct" à partir du barreau, par thermo-désorption et analyse par GC-MS.

La SBSE permet d'extraire des composés de polarité moyenne ($\log K_{ow} > 3$) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection de l'ordre du ng/l. La majorité des molécules semi-volatiles constitutives des familles chimiques des HAPs, PCBs et pesticides organochlorés peuvent donc *a priori* être analysées selon ce principe. Une des premières applications pour les eaux marines a été publiée par Ifremer et le CEDRE (Roy *et al.*, 2005).

La liste des composés recherchés dans le cadre de cette étude est présentée en annexe 1. Les molécules analysées sont issues de 3 familles : les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles et les pesticides (dont organochlorés).

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



Barreau SBSE

Figure 3 : Barreau SBSE dans un échantillon d'eau.

1.4. Opérations de terrain et analyses

1.4.1. DGT

Les DGT ont été immergés en triplicat (Figure 4), à la profondeur souhaitée, reliés à une ligne de mouillage constituée d'une bouée de surface et d'un lest non métallique. Les temps d'immersion (Tableau 2) ont été compris entre 4 et 15 j.

Immédiatement après la récupération les DGT ont été rincés à l'eau "ultra-pure" et placés dans les boîtes de stockage propres pour éviter d'éventuelles contaminations, puis conservés dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire

Lors de la mise en place des DGT, et lors de leur récupération, la température de l'eau a été mesurée (Tableau 2).

De retour au laboratoire (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".

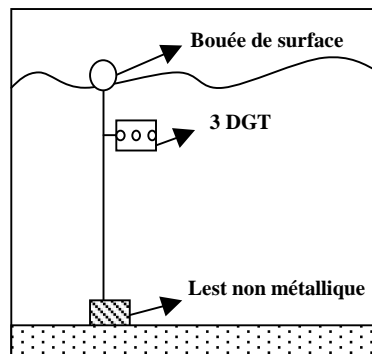


Figure 4 : Dispositif de mouillage.

L'analyse des éluats par ICP MS permet de déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques concentrés dans la résine. Les éléments qui ont été mesurés sont : Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn.

Connaissant le temps d'immersion et la température de l'eau, il est possible de calculer, d'après la première loi de Fick (qui met en relation le flux diffusif d'un composé avec son gradient de concentration et son coefficient de diffusion), les concentrations dans l'eau (métaux sous forme soluble "labile" = C_{DGT}). Pour le calcul, un facteur d'éluion de 0.8, ainsi que les coefficients de diffusion de chaque cation dans le gel de diffusion (D_g) préconisés par le fournisseur (DGT Research Ltd), ont été utilisés. Les coefficients de diffusion utilisés sont corrigés en fonction de la température mesurée (moyenne des températures mesurées à la pose et à la récupération des DGT).

$$\text{On a : } C_{DGT} = M * E_p / (D_g * t * S)$$

Avec :

C_{DGT} (ng/cm³) : concentration sous forme soluble "labile" opérationnellement définie

M (ng) : masse de l'élément métallique accumulé dans la résine

E_p (cm) : épaisseur de la couche de diffusion = gel + filtre

D_g (cm²/s) : coefficient de diffusion du métal dans le gel (fonction du coefficient de diffusion moléculaire du métal et de la température de l'eau durant la période d'immersion)

t (s) : temps d'immersion

S (cm²) : surface de diffusion

Des "blancs de résine" ont été effectués systématiquement sur chaque nouveau lot de DGT utilisé. 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. Les valeurs qui sont présentées correspondent à la moyenne de trois échantillons (avec le pourcentage de déviation standard), parfois deux échantillons (ou un seul) quand l'une (ou deux) des mesures du triplicat est jugée "anormale" (contamination, valeur en dessous de la limite de détection).

1.4.2. SBSE

A chaque station (Tableau 2), lors des opérations de mise à l'eau des DGT, un prélèvement d'eau de 500 ml a été réalisé. Les prélèvements ont été effectués manuellement 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 a été placé immédiatement à l'abri de la lumière dans une glacière. Au laboratoire, les échantillons ont été conservés au congélateur en attendant leur expédition au CEDRE pour l'extraction par SBSE et l'analyse des barreaux (par GCMS). Le principe de la technique est présenté dans la Figure 5. Contrairement aux DGT, les SBSE offre une mesure ponctuelle de la contamination.

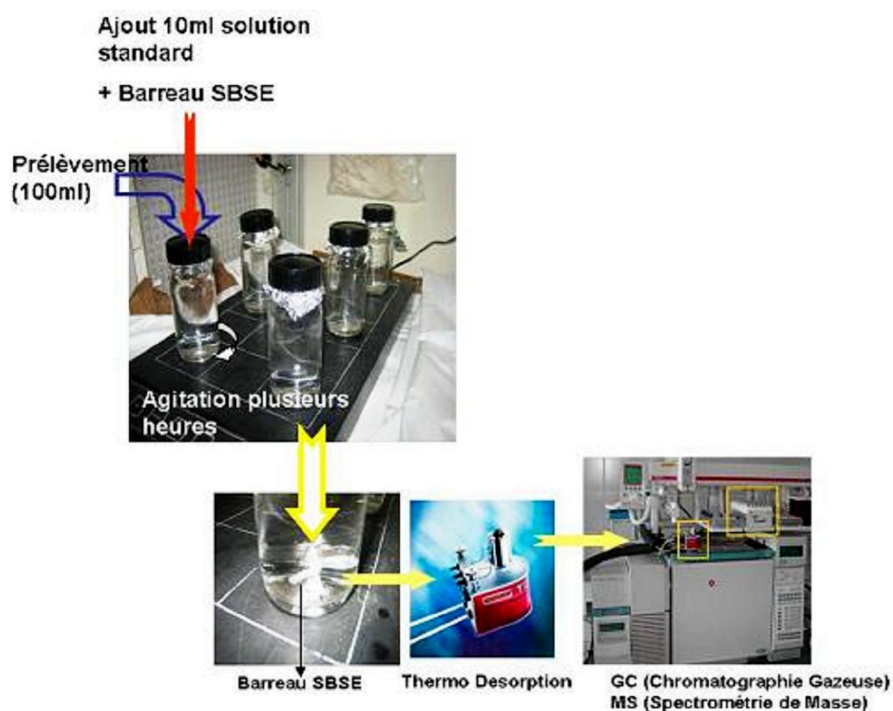


Figure 5 : Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE.

1.4.3. Les métaux "dissous" (après filtration à 0.4 µm)

Sur chaque sites des prélèvements de 500 ml d'eau destinés à l'analyse des métaux dissous (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg) ont été effectués manuellement en sub-surface surface lors des opérations de pose ou de relève des moules (Tableau 2).

Les échantillons ont été recueillis dans des flacons en polyéthylène rincés plusieurs fois avec l'eau du site avant chaque prélèvement.

Tous les prélèvements ont été réalisés dans les conditions requises pour l'analyse des métaux traces. L'ensemble du matériel qui a été utilisé pour le prélèvement et le stockage des échantillons (flacons en polyéthylène), a subi un nettoyage à l'acide et a été rincé à l'eau milliQ avant utilisation (Chiffolleau *et al.*, 2003).

Après le prélèvement les échantillons ont été maintenus au frais jusqu'à leur expédition à Ifremer Nantes (BE\LBCM). Les échantillons ont été filtrés à 0.4 µm (filtres Nuclepore en polycarbonate) puis, après une phase d'extraction/concentration (Danielsson *et al.*, 1982 ; Chiffolleau *et al.*, 2002) réalisée en salle blanche, ils ont été analysés par ICP MS. Les protocoles de filtration, d'extraction/concentration et d'analyse sont décrits par Chiffolleau *et al.* (2002). Ils ne sont pas repris dans le présent document.

Le mercure "dissous" a été dosé par spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide (CV-AFS) après minéralisation par BrCl et réduction par SnCl₂. La procédure détaillée de la méthode analytique est décrite par Cossa *et al.* (2003).

1.4.4. Les métaux "particulaires" (associés aux matières en suspension)

Parallèlement aux différents prélèvements (Tableau 2) des échantillons d'eau ont été réalisés pour l'analyse des métaux dans les matières en suspension.

Le protocole employé au cours de cette étude pour l'analyse des métaux dans les MES a été développé par le laboratoire d'Océanologie de l'Université de Liège qui a réalisé l'ensemble des analyses. Il est le résultat d'un travail visant à développer une méthode de prélèvement, de traitement et d'analyse des échantillons de MES efficace, facile à mettre en œuvre, minimisant les risques de contaminations, et adaptée à l'analyse des éléments traces par ICP-MS (et du Hg par DMA). Il fera l'objet d'une publication (Richir and Gobert, in prep.). Pour ces raisons, nous avons choisi de développer sa présentation dans le présent rapport.

Echantillonnage et filtration :

Les échantillons destinés à l'analyse des métaux particuliers ont été réalisés avec des flacons en polyéthylène préalablement traités pendant un minimum de 48h avec de l'HCl sp 4-5%. Les volumes sont de l'ordre de 20 litres par prélèvement. Les bidons ont été maintenus au frais jusqu'à la phase de filtration.

Cinq filtres omnipores en PTFE hydrophile de 0.45 µm de porosité et de 47 mm de diamètre ont été utilisés par prélèvement. Ces filtres ont été tarés au centième de milligramme et placés dans des

piluliers en verre ou en PE remplis de HCl sp 10% jusqu'à leur utilisation. Le système de filtration en polysulfone Nalgène a préalablement été décontaminé à l'acide, maintenu dans de l'eau milliQ acidifiée avant filtration et rincé abondamment à l'eau milliQ juste avant de placer le premier des cinq filtres sur le système (pas de rinçage du système entre les cinq filtres d'un même échantillonnage). L'ensemble du matériel servant à manipuler les filtres a été conservé dans de l'eau milliQ légèrement acidifiée.

Les filtres ont été conservés à 628°C avant lyophilisation.

Traitement des échantillons et analyse des métaux traces :

Chaque échantillon lyophilisé a été pesé à la balance de précision (centième de milligramme). La différence entre cette pesée (MES sèche comprise) et la tare initiale du filtre a donné la quantité de MES sur le filtre. Les filtres ont ensuite été minéralisés.

Deux séries de blancs ont été réalisées :

- les différents réactifs seuls ont été minéralisés, pour calculer les limites critiques de détection et de quantification de l'appareil (soit 14 blancs) (Grinzaid *et al.*, 1977 ; IUPAC *et al.*, 1998, Currie, 1999),

11 filtres en PTFE ont été rincés avec trois fois 200 ml d'eau de mer de référence de Calvi, préalablement filtrée sur des membranes cyclopores Whatman en polycarbonate, 0.1 µm de porosité, 47 mm de diamètre. Ces membranes ont été préalablement décontaminées en les rinçant avec 3x200 ml de HCl sp 10% et rincées (3x200 ml MilliQ). Le bruit de fond calculé en faisant la moyenne de ces 11 a été soustrait aux mesures de l'ICP-MS ; à l'exception du Zn dont le signal de l'eau de mer est du même ordre de grandeur que celui des MS.

En ce qui concerne la méthode de minéralisation des MES, une fois pesé, le filtre est placé dans une bombe en Téflon. Dans chaque bombe, sont ajoutés 1 ml de HNO₃ sp, 1 ml de H₂O₂ sp et 6 ml de MilliQ. Les bombes sont ensuite placées dans un four à micro-ondes pour minéralisation.

L'ensemble des minéralisats a été analysé par « Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using Dynamic Reaction Cell technology » (ICP-MS ELAN DRC II, PerkinElmer Inc.). Cet instrument utilise les réactions ions-molécules pour supprimer/diminuer les interférences et requiert l'utilisation d'un gaz de réaction approprié (Olesik and Jones, 2006 ; Luy *et al.*, 2012) : aucun gaz en mode standard (pour ¹⁰⁷Ag, ¹¹¹Cd, ²⁰⁸Pb), NH₃ (pour ⁵²Cr, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁶Zn) or H₂ (pour ⁷⁵As) en modes DRC.

Une digestion partielle à l'HNO₃-H₂O₂ (Pettersson and Olsson 1998) a été préférée à une digestion complète à l'HF (ex. Arslan *et al.* 2000; Cullen *et al.* 2001) car une minéralisation complète est moins représentative la fraction particulaire biodisponible pour les moules (dissolution de la fraction cristalline non digérée par les moules). Les attaques partielles sont souvent mises en oeuvre en écotoxicologie pour évaluer les fractions de contaminants les plus biodisponibles. Il faut cependant garder à l'esprit que pour des particules naturelles, aucune méthode de minéralisation n'est spécifique d'une fraction bien définie (matière organique détritique, oxy-hydroxides, alumino-silicates...). Ces méthodes définissent "opérationnellement" certaines fractions. Elles permettent de comparer les particules issues de différents milieux et d'évaluer la fraction qui sera plus facilement assimilée par les organismes filtreurs.

La méthode de digestion choisie permet aussi, lors de l'analyse multiélémentaire par ICP-MS, de doser le phosphore comme indicateur relatif de la biomasse (Cullen *et al.* 2001). Ceci permet d'avoir une indication rapide et complémentaire sur la qualité de la MES filtrée par les moules.

L'analyse du contenu en Hg des MES des filtres lyophilisés a été réalisée au moyen d'un « Direct Mercury Analyser » (DMA, Milestone Inc.). Une série de filtres rincés avec 3x200 ml d'eau de mer filtrée de référence de Calvi ont servi à déterminer le blanc moyen à soustraire aux échantillons. Les limites critiques de détection et de quantification de l'analyseur ont été calculées à partir d'une série de 10 cupules vides passées au DMA (Grinzaid *et al.*, 1977 ; IUPAC *et al.*, 1998 ; Currie, 1999).

Les niveaux d'éléments traces et de Hg ont été exprimés en concentrations par unité de volume d'eau de mer filtrée, ou en quantité par unité de masse de matière en suspension analysée.

1.4.5. Moules

Le protocole de caging de moules décrit par Andral *et al.*, 2004 et utilisé dans le cadre du réseau RINBIO a été appliqué. Un lot de moules originaires des filières en mer des Aresquiers en Languedoc-Roussillon, zone reconnue pour être peu contaminée au regard des résultats des précédentes études, a été utilisé. Pour garantir l'homogénéité du lot, une taille de 50 mm a été respectée, à plus ou moins 5 mm. Sept poches composées de 2,5 kg de moules maintenues à une dizaine de mètres par un lest de 30 kg et un mouillage de sub-surface ont été posées par site (Figure 6).



Figure 6 : Photo et illustration de la structure de mouillage RINBIO.

Des procédures standardisées ont été utilisées pour estimer sur chaque échantillon :

- mortalité du lot, taille de la coquille, poids humide de chair, poids sec de chair, poids sec de coquille, indice de condition ;
- concentrations moyennes en métaux lourds (cadmium, mercure, zinc, plomb, cuivre, arsenic, nickel et chrome) et en contaminants organiques (polychlorobiphényles (PCB), hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)), α HCH et γ HCH, DDT, DDE et DDD) analysés dans le périmètre du réseau RINBIO ;
- les contaminants appartenant aux annexes IX et X de la DCE sélectionnés en fonction de leur potentiel de bioaccumulation dans le périmètre du contrôle de surveillance de la DCE. Le critère retenu a été la valeur du coefficient de partage n - octanol / eau (supérieur à 3 pour un composé susceptible de se bioaccumuler) et la disponibilité d'une méthode analytique opérationnelle dans la matière vivante : Pentachlorobenzène, Hexachlorobenzène, Aldrine, Isodrine, Endosulfan, Trifluraline, Pentachlorophénol, Hexachlorobutadiène, Chloropyriphos, Composés du TBT, Chlofenvinphos, Nonylphénols, Octylphénols, Diethylhexylphtalate, (DEHP), C10-C13 Chloroalcanes, Diphenylethers bromés (PBDE), Trichlorobenzène.

Les listes des substances, les protocoles analytiques et les limites de détections sont fournies en annexe 2.

2. Résultats et discussion

2.1. Paramètres physico-chimiques (température, salinité, MES)

L'évolution des températures et salinités mesurées lors des opérations de pose et de relève des DGT sur les trois sites (Tableau 2) sont présentées dans la Figure 7. Les concentrations en MES ont été déterminées à partir des pesées des filtres ayant servi à l'analyse des métaux particuliers après filtration (voir paragraphe 1.4.3) et des volumes d'eau filtrés. Pour la plupart des échantillons plusieurs filtres ont été collectés ce qui a permis de calculer les écarts-types.

Pour les trois sites, la température augmente assez régulièrement, de 4 à 5 °C en fonction des sites. La salinité des eaux du Lazaret et du cap Cepet passe de 37.5 en moyenne à plus de 38 au cours du dernier mois. Suite à un problème technique les données de salinité pour le site de Calvi n'ont pas pu être mesurées.

Le site du Lazaret se caractérise par les teneurs en MES les plus élevées (de l'ordre de 6 mg/l en moyenne) et la baie de Calvi par les plus faibles (de l'ordre de 2 mg/l). Pour le Lazaret et Cepet (Figure 7), il est à noter une forte augmentation des concentrations en MES jusqu'à fin mai suivie d'une diminution jusqu'à la fin de l'expérimentation (retour aux niveaux du début des mesures). Il est à noter qu'après la filtration, afin de diminuer les risques de contamination et d'éviter l'éclatement des cellules phytoplanctoniques, les filtres n'ont pas été rincés. Le volume d'eau de mer restant, du fait de la salinité, peut entraîner une surestimation non négligeable du poids de MES, notamment pour les sites comme Calvi où les teneurs de MES sont très faibles.

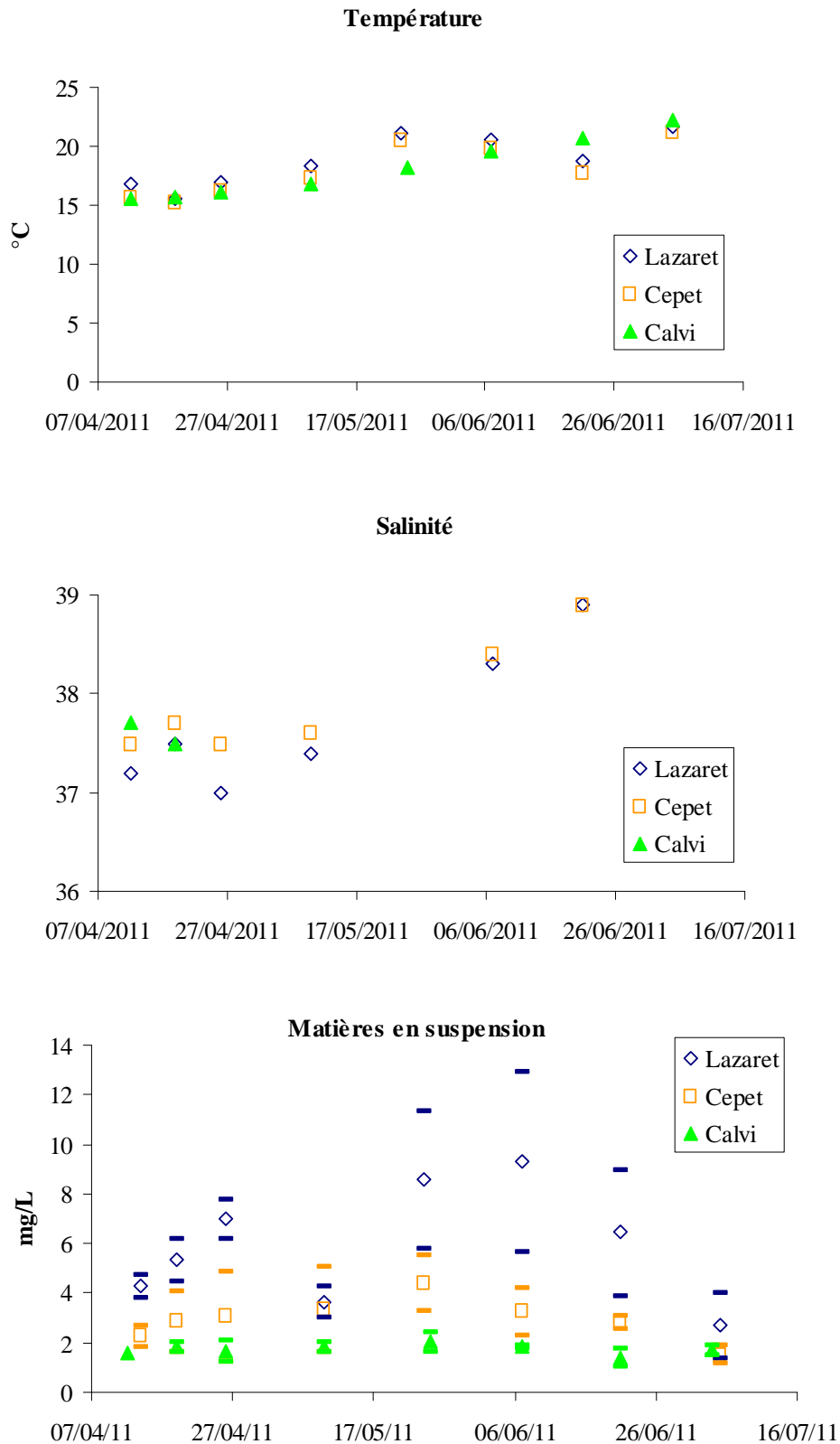


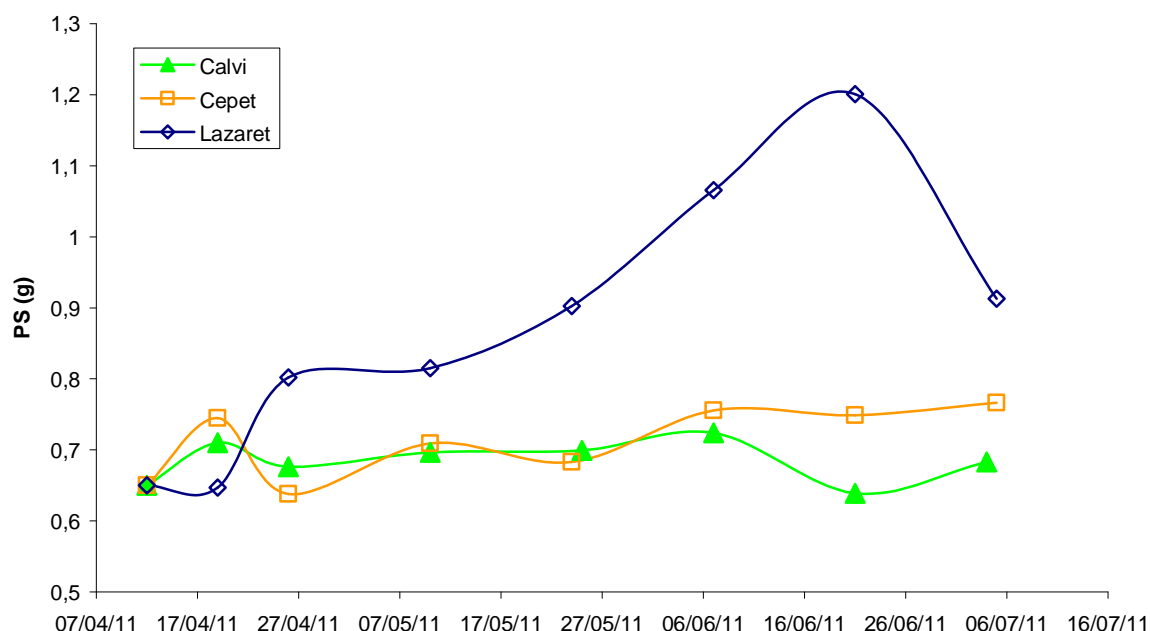
Figure 7 : Evolution de la température, de la salinité et des matières en suspension (MES) au cours de l'expérimentation. Pour les MES, la valeur moyenne et l'écart type (calculée à partir des 3 filtrations réalisées à partir de chaque prélèvement) sont présentés.

2.2. Suivi temporel de la croissance des moules et de l'indice de condition

Les évolutions des poids secs moyens, des poids de coquilles moyens ainsi que de l'indice de condition pour les trois sites sont présentés dans les figures ci-dessous. La croissance des moules est différente en fonction des sites : les conditions environnementales de la baie du Lazaret permettent une croissance des tissus mous supérieure à celle des deux autres sites. Par contre, la croissance de la coquille pour les trois sites est comparable. Les variations, notamment les diminutions, observées pour ce paramètre sont probablement liées à l'échantillonnage.

L'étude de l'indice de condition montre une stabilité pour le site de Cepet, une diminution pour le Site de Calvi à partir du 10 mai et une augmentation jusqu'à un plateau le 24 mai pour le site du Lazaret. Ces résultats sont conformes aux observations précédentes faites dans le cadre de RINBIO. Les erreurs liées à l'échantillonnage mises en évidence par le suivi du poids de coquille se répercutent sur l'indice de condition défini comme le rapport entre le poids sec de chair et le poids de coquille. Or Stanisière *et al.* (non publié) a montré que pour un même site à un même instant, la concentration bioaccumulée en métaux varie avec l'augmentation de l'indice de condition. Ces résultats sont confirmés par Mubiana *et al.* (2006). Les imprécisions liées à l'échantillonnage sont donc susceptibles d'influencer les mesures de contamination moyenne par station.

L'analyse comparée des trois graphiques met en évidence le fait que l'indice de condition sous-estime la croissance ou la décroissance des tissus mous. Ce résultat avait déjà été mis en évidence par Stanisière *et al.* (non publié).



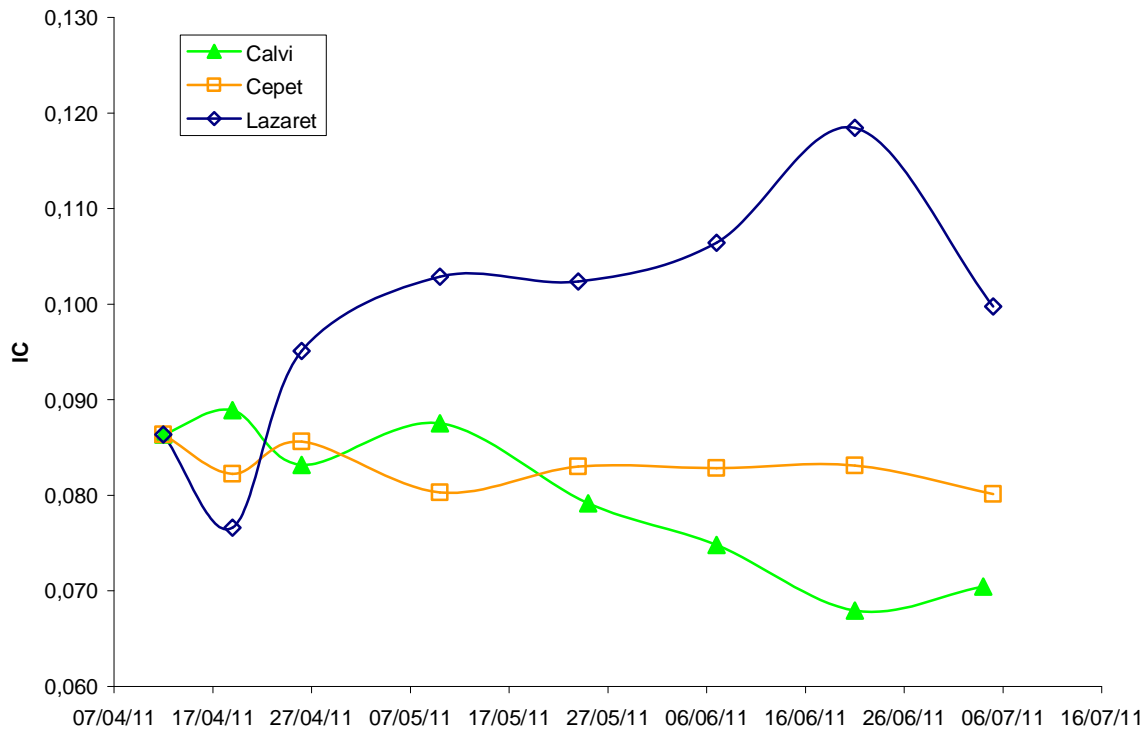
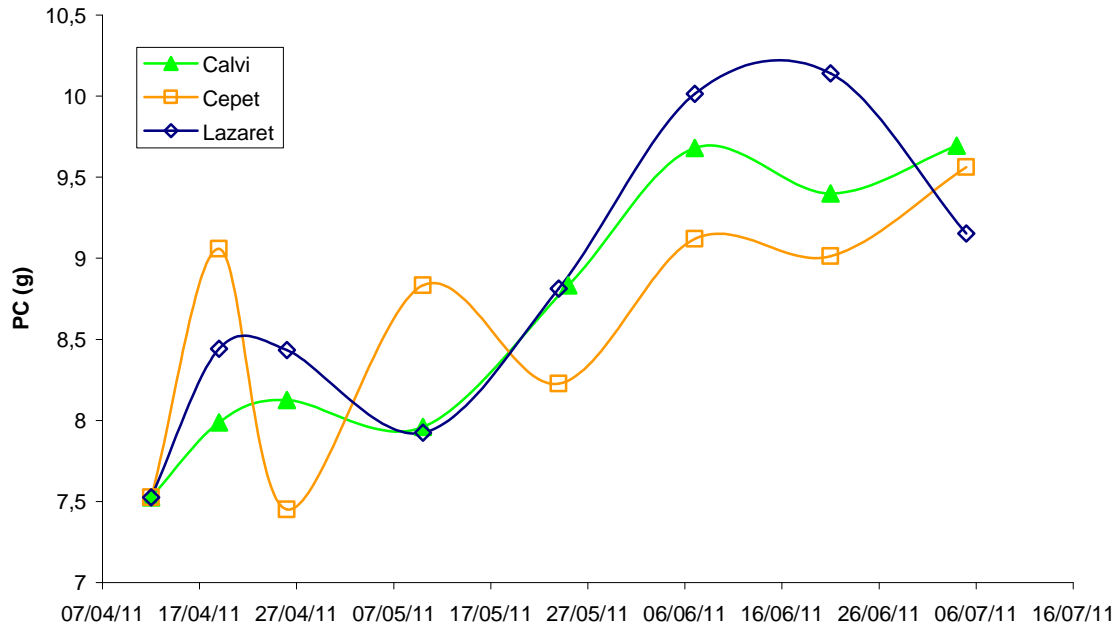


Figure 8 : Evolution du poids sec de chair moyen (PS), du poids moyen de coquille (PC) et de l'indice de condition moyen au cours de l'expérimentation

2.3. Suivi temporel des concentrations en contaminants mesurées dans la colonne d'eau

2.3.1. Métaux traces "particulaires"

Les concentrations de métaux mesurées selon le protocole décrit au paragraphe 1.4.3 sont présentées dans le Tableau 3.

La baie du Lazaret se caractérise (sauf pour Ag et Cd) par les concentrations en métaux associés aux MES les plus élevées. Dans le cas de Ag et Cd, c'est dans la baie de Calvi que les teneurs les plus fortes ont été mesurées. Les teneurs en MES étant aussi les plus élevées dans la baie du Lazaret (Figure 7), ce site se caractérise par des concentrations en métaux particuliers dans l'eau nettement plus élevées (Tableau 3). Il n'y a que pour Cd que les concentrations dans l'eau sont plus fortes dans la baie de Calvi, du fait des différences très importantes entre les teneurs mesurées dans la baie et les sites du Lazaret et du cap Cepet (concentrations 6 à 8 fois moins élevées) (Tableau 3).

Tableau 3 : Concentrations de métaux "particulaires" associés aux MES (mesure après minéralisation) exprimées par masse de particules ($\mu\text{g/g}$) et en concentration dans la colonne d'eau (en $\mu\text{g/l}$ connaissant la concentration en MES c.f. Figure 7).

	Al particulaire			Ag particulaire			Cd particulaire		
	$\mu\text{g/g}$	%ET	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l
Lazaret									
14/04/11	2015	18	8.6	0.07	8	0.31	0.02	32	0.09
19/04/11	2173	8	11.6	0.16	21	0.85	0.07	31	0.39
26/04/11	3426	13	24.1	0.08	13	0.55	0.02	40	0.14
10/05/11	3833	36	14.0	0.09	45	0.33	0.01	79	0.04
24/05/11	2711	36	23.3	0.05	31	0.43	0.01	71	0.10
07/06/11	2380	41	22.2	0.04	46	0.36	0.02	32	0.15
21/06/11	4224	33	27.2	0.07	27	0.46	0.02	132	0.11
05/07/11	2033	19	5.5	0.07	36	0.18	0.02	27	0.06
Moy	2849		17.1	0.08		0.43	0.02		0.14
%ET	30		48	46		46	83		80
Cepet									
14/04/11	1465	19	3.4	0.59	39	1.37	0.04	37	0.09
19/04/11	956	33	2.7	0.07	37	0.19	0.03	47	0.10
26/04/11	2803	49	8.7	0.08	47	0.24	0.02	29	0.08
10/05/11	2307	39	7.8	0.07	32	0.23	0.03	5	0.09
24/05/11	614	45	2.7	0.04	33	0.19	0.04	39	0.20
07/06/11	2285	37	7.5	0.06	22	0.20	0.05	64	0.16
21/06/11	1002	10	2.8	0.07	6	0.20	0.02	18	0.06
05/07/11	704	21	1.1	0.04	24	0.07	0.03	42	0.05
Moy	1517		4.6	0.13		0.34	0.03		0.10
%ET	55		63	147		125	30		51
Calvi									
12/04/11	1004		1.6	0.68		1.09	0.42		0.67
19/04/11	327	2	0.6	0.12	12	0.22	0.12	23	0.22
26/04/11	667	10	1.1	0.10	26	0.16	0.07	42	0.13
10/05/11	558	14	1.0	0.10	23	0.18	0.07	19	0.12
25/05/11	154	7	0.3	0.04	14	0.09	0.07	46	0.15
07/06/11	485	11	0.9	0.14	33	0.26	0.12	70	0.23
21/06/11	789	16	1.1	0.10	19	0.14	0.39	144	0.55
04/07/11	244	24	0.4	0.05	18	0.08	0.06	68	0.11
Moy	528		0.9	0.17		0.28	0.17		0.27
%ET	54		48	127		120	90		79

Suite tableau 3.

	Co particulaire			Cr particulaire			Cu particulaire		
	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l
Lazaret									
14/04/11	0.32	18	1.4	8.3	9	36	12.4	19	53
19/04/11	0.41	16	2.2	14.0	18	75	17.8	19	95
26/04/11	0.51	6	3.6	11.6	9	82	15.7	9	110
10/05/11	0.65	35	2.4	11.7	36	43	20.1	45	73
24/05/11	0.44	28	3.8	7.1	32	61	11.7	25	101
07/06/11	0.45	34	4.1	8.6	9	80	14.0	30	130
21/06/11	0.63	34	4.1	9.2	23	59	23.6	41	152
05/07/11	0.36	29	1.0	6.2	38	17	7.5	37	20
Moy	0.47		2.8	9.6		57	15.3		92
%ET	26		44	28		41	33		46
Cepet									
14/04/11	0.38	26	0.9	10.1	16	23	9.2	19	21
19/04/11	0.24	35	0.7	6.9	42	20	7.3	38	21
26/04/11	0.58	43	1.8	12.3	35	38	14.0	39	43
10/05/11	0.46	34	1.5	9.3	42	31	9.4	28	32
24/05/11	0.18	26	0.8	5.5	61	24	2.8	33	12
07/06/11	0.46	24	1.5	5.3	19	17	10.6	20	35
21/06/11	0.27	9	0.8	6.0	26	17	3.7	3	10
05/07/11	0.17	12	0.3	4.7	32	7	3.8	20	6
Moy	0.34		1.0	7.5		22	7.6		23
%ET	44		51	36		42	52		58
Calvi									
12/04/11	0.44		0.7	14.5		23	15.9		25
19/04/11	0.23	35	0.4	2.9	31	5	4.6	45	9
26/04/11	0.27	0	0.5	3.5	31	6	6.0	5	10
10/05/11	0.21	17	0.4	5.9	31	11	5.7	38	11
25/05/11	0.07	14	0.1	4.3	40	9	2.7	20	6
07/06/11	0.22	11	0.4	7.1	44	13	7.6	41	14
21/06/11	0.21	1	0.3	0.1	173	0.1	7.7	7	11
04/07/11	0.12	17	0.2	5.9	7	10	4.2	18	7
Moy	0.22		0.4	5.5		10	6.8		12
%ET	49		45	77		70	59		53

Suite tableau 3.

	Fe particulaire			Mn particulaire			Ni particulaire		
	$\mu\text{g/g}$	%ET	$\mu\text{g/l}$	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l
Lazaret									
14/04/11	1701	14	7.3	13.7	15	59	1.8	17	7.7
19/04/11	1972	18	10.6	19.2	15	103	3.6	13	19.2
26/04/11	2529	9	17.8	21.4	9	150	2.7	8	18.9
10/05/11	3270	34	12.0	42.5	46	155	3.2	37	11.6
24/05/11	2098	27	18.0	32.6	26	280	2.0	28	17.1
07/06/11	1896	40	17.7	28.1	28	262	2.0	36	18.3
21/06/11	3453	35	22.3	23.0	38	148	3.3	34	21.4
05/07/11	1721	31	4.7	14.9	30	40	2.2	31	6.1
Moy	2330		14	24.4		150	2.6		15.0
%ET	30		44	40		58	27		38
Cepet									
14/04/11	2648	50	6.1	27.7	27	64	2.3	25	5.2
19/04/11	1636	65	4.7	16.8	36	48	1.5	34	4.3
26/04/11	2459	43	7.6	38.8	46	120	2.8	43	8.5
10/05/11	1918	34	6.5	34.8	33	118	2.3	32	7.8
24/05/11	432	36	1.9	10.0	26	44	1.2	28	5.2
07/06/11	1639	29	5.4	27.2	23	89	2.3	26	7.4
21/06/11	2148	39	6.1	18.1	13	51	1.7	6	4.8
05/07/11	503	13	0.8	12.5	13	19	1.2	27	1.8
Moy	1673		5	23.2		69	1.9		5.6
%ET	49		48	45		52	31		39
Calvi									
12/04/11	1615		2.6	14.1		22	3.5		5.6
19/04/11	367	57	0.7	7.2	10	13	1.2	16	2.2
26/04/11	512	17	0.9	7.4	13	12	1.4	6	2.4
10/05/11	430	23	0.8	8.0	17	15	2.1	26	3.9
25/05/11	120	9	0.2	2.8	11	6	0.7	14	1.5
07/06/11	474	17	0.9	5.9	10	11	2.0	14	3.6
21/06/11	799	16	1.1	8.3	15	12	1.6	7	2.2
04/07/11	214	41	0.4	3.0	16	5	0.8	10	1.3
Moy	567		1	7.1		12	1.7		2.8
%ET	83		77	50		45	55		51

Suite tableau 3.

	Pb particulaire			Hg particulaire		
	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l	$\mu\text{g/g}$	%ET	ng/l
Lazaret						
14/04/11	9.7	13	42	0.29		0.26
19/04/11	20.9	18	112	0.20		0.19
26/04/11	16.2	18	114	0.32		0.29
10/05/11	21.9	46	80	0.51		0.43
24/05/11	14.4	25	123	0.59		0.49
07/06/11	13.4	39	125	0.25		0.22
21/06/11	17.3	41	112	0.34		0.30
05/07/11	8.1	33	22	0.16		0.15
Moy	15.2		91	0.33		0.29
%ET	32		43	44		40
Cepet						
14/04/11	9.1	20	21	0.15		0.14
19/04/11	6.4	42	18	0.26		0.22
26/04/11	15.9	49	49	0.26		0.23
10/05/11	10.8	35	36	0.37		0.32
24/05/11	1.8	37	8	0.08		0.07
07/06/11	7.0	27	23	0.22		0.18
21/06/11	4.2	11	12	0.16		0.13
05/07/11	1.8	23	3	0.12		0.10
Moy	7.1		21	0.20		0.17
%ET	67		71	47		47
Calvi						
12/04/11	8.4		13	0.23		0.20
19/04/11	1.7	41	3			
26/04/11	3.1	16	5			
10/05/11	3.2	25	6	0.15		0.13
25/05/11	1.4	51	3	0.07		0.07
07/06/11	7.4	84	14	0.13		0.12
21/06/11	5.1	20	7	0.15		0.13
04/07/11	1.2	35	2	0.09		0.08
Moy	3.9		7	0.14		0.12
%ET	71		69	41		39

L'évolution des concentrations des métaux associés aux MES est présentée dans les figures 9 et 10. Pour la majorité des métaux (Tableau 3 et Figure 9), c'est dans la baie de Calvi que les concentrations ont le plus varié au cours de l'expérimentation. Cependant, pour Al, Ag et Hg c'est au cap Cepet que les concentrations étaient le plus variables.

Il est à noter que les MES prélevées dans les 3 sites se caractérisent par des teneurs en Al très faibles ce qui peut être expliqué par la méthode de minéralisation partielle choisie qui ne minéralise pas la totalité des aluminosilicates présents. La présence d'une fraction organique (détritique et vivante) importante dans les MES pourrait aussi contribuer à ces résultats. En effet, en général, une MES minérale contient environ 50 000 $\mu\text{g/g}$ (Chiffolleau, Comm Pers). Nous sommes donc en présence de MES biologiques (du plancton ou des débris organiques sans doute). La variation de ces teneurs en Al peut être due à la quantité de matière détritique présente ; la variabilité des autres métaux dans les MES peut avoir la même origine ou être due à la variabilité des espèces de plancton qui se succèdent.

Pour presque tous les éléments (sauf Al et Hg), les teneurs dans les MES prélevées à Calvi le premier jour sont très élevées par rapport aux mesures réalisées les jours suivants (Figure 9). Ces fortes valeurs pourraient être le résultat de la présence de MES très riches en métaux pendant un temps relativement court ou d'une contamination de l'échantillon lors des opérations de prélèvement et/ou traitement. La même observation est faite au cap Cepet, mais uniquement dans le cas de Ag.

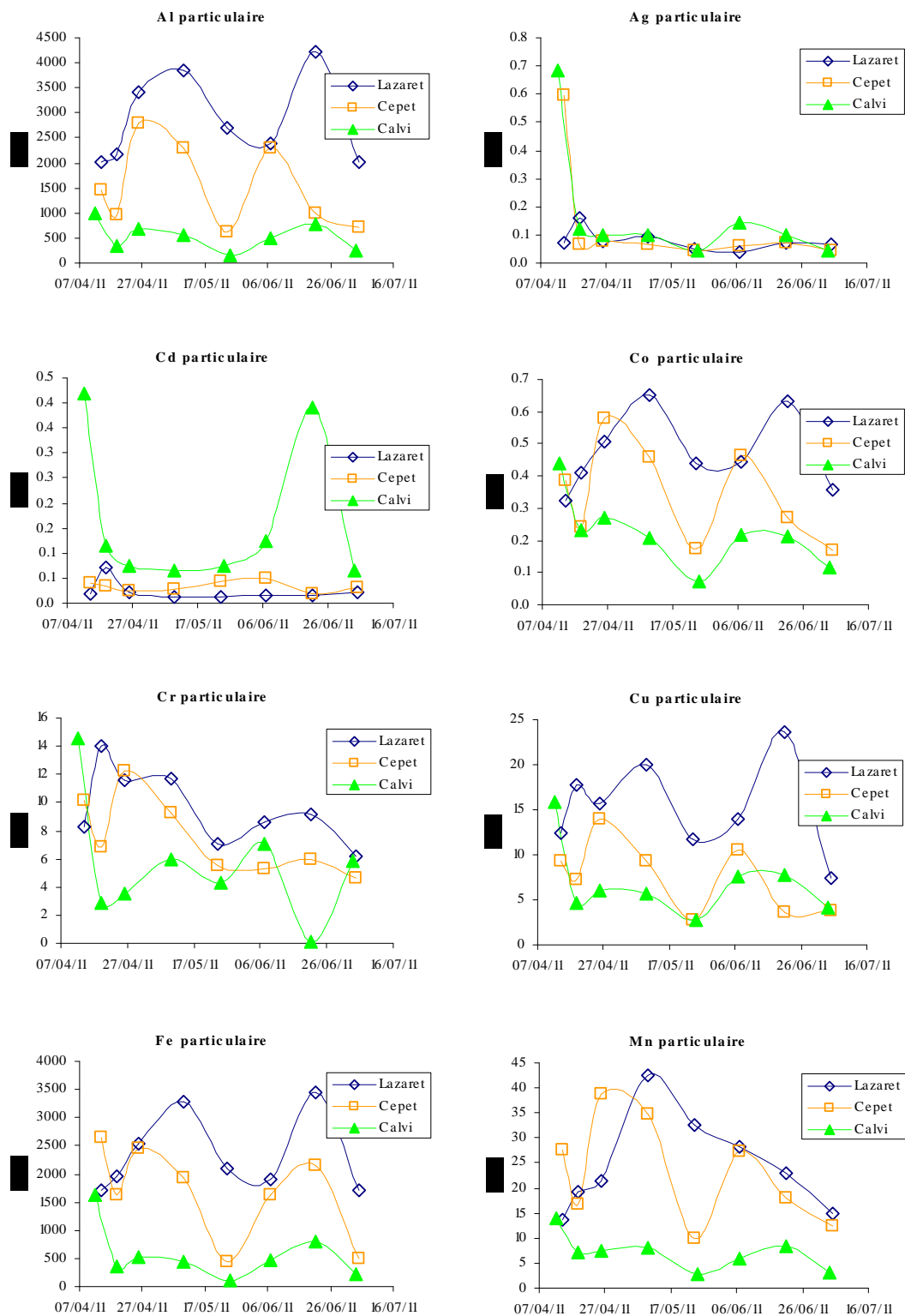
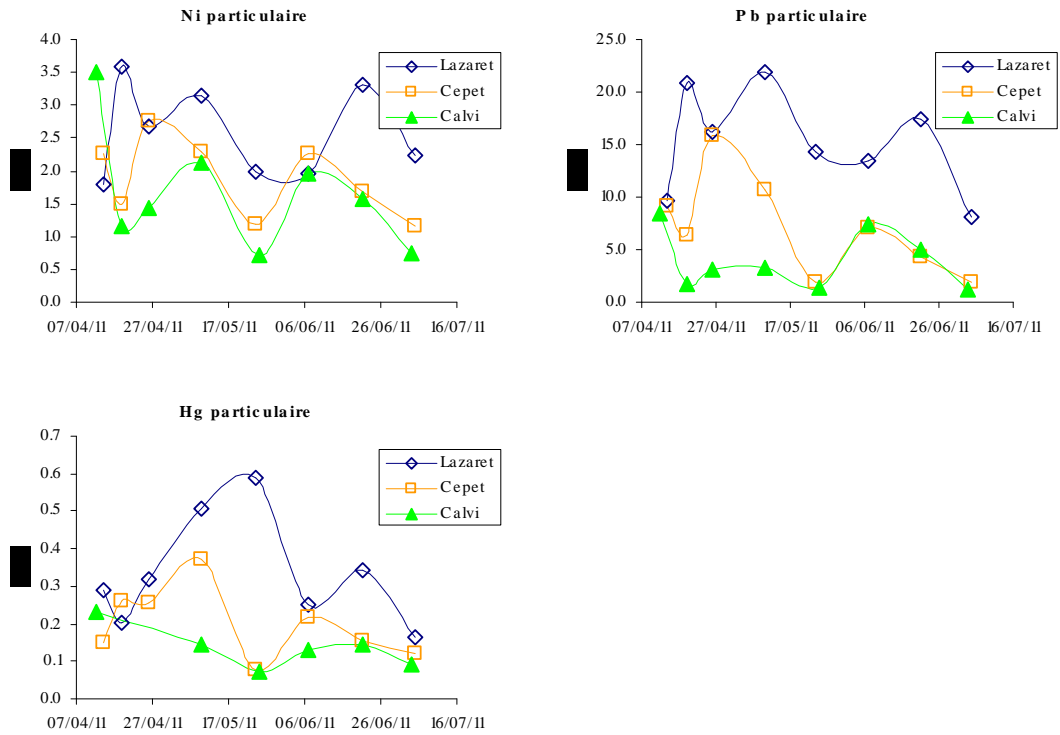


Figure 9 : Evolution des concentrations en métaux associés aux MES (mesure après minéralisation) en µg/g de particules sèches.



suite **Figure 9**.

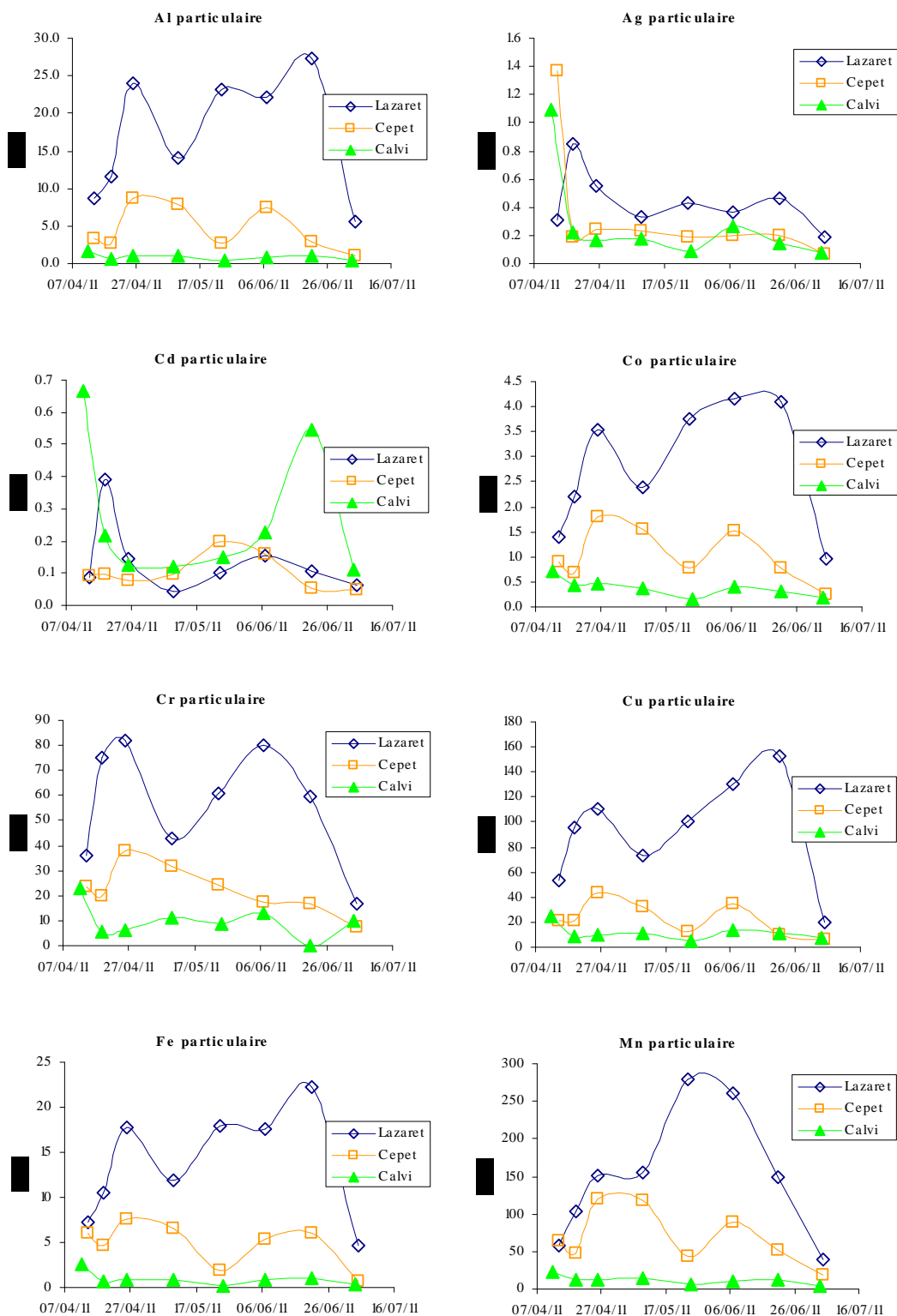
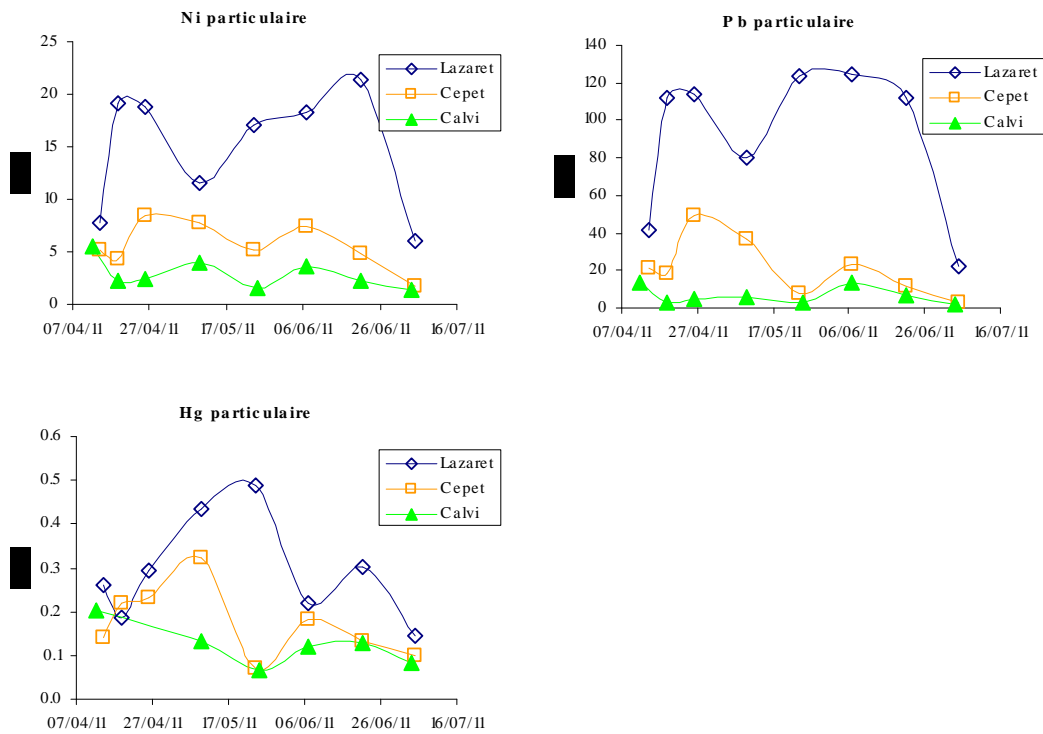


Figure 10 : Evolution des concentrations en métaux "particulaires" (associés aux MES) dans la colonne d'eau en µg/l.



suite **Figure 10**.

2.3.2. Métaux traces "dissous"

Les mesures par DGT (Tableau 4) montrent que pour la plupart des éléments les concentrations sont les plus élevées dans la baie du Lazaret ; en fonction des métaux, les plus faibles dans la zone du cap Cepet (Ag, Cd, Cr, Zn) ou dans la baie de Calvi (Co, Cu, Mn, Ni, Pb). Certains éléments se caractérisent par une variabilité importante des concentrations au cours du temps : Ag, Cr, Zn (pour les trois sites) ; Mn (au cap Cepet).

A titre de comparaison, les concentrations mesurées par DGT dans la baie du Lazaret en 2008 (Gonzalez *et al.*, 2009) sont du même ordre sauf pour le cuivre et le nickel dont les concentrations moyennes étaient environ deux fois plus élevées en 2008. Dans la baie de Calvi les concentrations en argent, cadmium, cobalt, chrome, cuivre et zinc étaient deux à quatre fois plus élevées en 2009 (Gonzalez *et al.*, 2011). Il n'y a que pour le plomb que les mesures de 2009 et 2011 sont du même ordre.

Tableau 4 : Concentration des métaux sous forme dissoute "labile" mesurée par DGT : valeurs moyennes et écarts type (%ET) exprimés en pourcentage (non calculé quand une ou deux valeurs du triplicat ont été éliminées).

	Ag DGT		Cd DGT		Co DGT		Cr DGT		Cu DGT		Mn DGT		Ni DGT		Pb DGT		Zn DGT	
	ng/l	%ET	ng/l	%ET	ng/l	%ET	ng/l	%ET	ng/l	%ET	µg/l	%ET	ng/l	%ET	ng/l	%ET	µg/l	%ET
Lazaret																		
12 au 19/04/11	2.0	8	11	3	20	5	135	3	501	4	0.95	4	260	7	152		3.09	11
19 au 26/04/11	1.8	14	9	5	21	2	120	18	566	5	1.00	3	254	7	142	3	2.41	14
26 au 10/05/11	0.9	5	9	1	22	2	47	5	690	2	0.94	9	246	2	154	8	2.59	
10 au 24/05/11	1.7	8	10	16	22	2	84	31	571	3	0.88	3	311	1	136	16	1.35	3
24 au 7/06/11	0.9	11	7	2	19	4	59	11	460	8	0.73	4	232	3	103	6	1.25	7
7 au 21/06/11	0.5	0	6	1	12	3	58	22	267	10	0.47	4	174	1	69	5	0.61	29
21 au 5/07/11	0.7	11	6	7	13	6	68	13	312	5	0.49	7	229	5	70	22	0.75	23
Moy	1.2		8		18		81		481		0.78		244		118		1.72	
%ET	49		23		24		42		31		29		17		31		56	
Cepet																		
12 au 19/04/11	1.8	6	7	4	13	5	121	11	128	9	0.96	4	226	1	66		1.29	23
19 au 26/04/11	1.4	20	6	10	12	5	87	12	117	1	1.03	3	214	9	53		0.55	39
26 au 10/05/11	1.1	7	6	3	11	2	47	31	132	7	0.97	9	196	0	51	29	0.58	32
10 au 24/05/11	1.1	18	7	8	14	3	84	2	178		0.50	2	266	5	32	10	0.44	24
24 au 7/06/11	0.6	3	6	4	11	3	63	12	144	6	0.42	5	221	3	40	24	0.50	3
7 au 21/06/11	0.6	27	6	7	9	4	69	6	249	16	0.31	3	213	5	34	13	0.55	22
21 au 5/07/11	0.5	0	6	9	10	9	36	11	113	13	0.34	6	194	2	29	7	0.19	65
Moy	1.0		6		12		72		151		0.65		219		44		0.58	
%ET	48		7		13		39		32		50		11		31		57	
Calvi																		
15 au 19/04/11	2.0		9	16	12		197	21	110	11	0.21	12	274	11	41		1.60	
19 au 26/04/11	1.6	12	7	8	9	12	99	38	67	9	0.16	8	192	6	32	32	0.39	46
26 au 10/05/11	0.7		6	3	7	3	38	27	59	21	0.13	6	178	2	28	13	0.28	53
10 au 25/05/11	1.0		10	3	9	8	82	3	98		0.23	8	227	14	22	25	0.43	21
25 au 7/06/11	0.9		7	26	10	13	69	2	94		0.22	8	227	7	13		0.92	40
7 au 21/06/11	1.3		5	4	7	3	70	10	149		0.20	10	183	6	35	29	0.90	
21 au 4/07/11	0.7		5	8	9	26	70	11	81	7	0.18	7	200	14	24	15	0.60	11
Moy	1.2		7		9		89		94		0.19		211		28		0.73	
%ET	41		29		19		57		32		18		16		33		62	

Les concentrations des métaux sous forme "dissoute" (après filtration à 0.4 µm) sont présentées dans le Tableau 5. Comme pour les mesures faites par DGT, la baie du Lazaret se caractérise par les teneurs en métaux les plus fortes par rapport aux autres sites, notamment pour le cuivre, le plomb, le zinc et le mercure. Pour la majorité des métaux, les eaux de la baie de Calvi présentent les concentrations mesurées les plus faibles. La variabilité temporelle des concentrations en mercure est importante dans la baie du Lazaret et dans la zone du cap Cepet pour le cuivre, le plomb, zinc ainsi que dans la baie de Calvi pour le cobalt.

Tableau 5 : Concentration des métaux sous forme "dissoute" mesurée après filtration à 0.4µm.

	Cd dissous ng/l	Co dissous ng/l	Cu dissous ng/l	Ni dissous ng/l	Pb dissous ng/l	Zn dissous µg/l	Hg dissous ng/l
Lazaret							
12/04/2011	18	16	939	258	108	1.94	0.80
19/04/2011	18	18	984	261	153	2.24	0.93
26/04/2011	15	23	1170	271	201	3.04	0.67
10/05/2011	14	18	958	236	153	2.38	1.14
24/05/2011	16	20	968	251	171	2.19	0.84
07/06/2011	19	23	1128	258	166	2.72	0.71
21/06/2011	18	15	779	243		1.87	0.41
05/07/2011	15	10	215	216	59	0.87	0.34
Moy	17	18	892	249	145	2.2	0.7
%ET	11	23	33	7	32	30	36
Cepet							
12/04/2011	15	11	384	232	44	0.81	0.47
19/04/2011	13	11	367	228	54	0.68	0.46
26/04/2011	12	14	507	236	85	1.26	0.46
10/05/2011	12	11	325	221	59	0.68	0.36
24/05/2011	14	9	150	201	25	0.15	0.36
07/06/2011	15	11	325	216	52	0.66	0.34
21/06/2011	14	8	180	207	28	0.30	0.24
05/07/2011	14	10	146	212	28	0.22	0.38
Moy	14	11	298	219	47	0.6	0.4
%ET	9	15	43	6	44	61	21
Calvi							
12/04/2011	17	7	116	209	26	0.40	0.27
19/04/2011	16	7	114	219	26	0.33	0.25
26/04/2011	12	7	118	204	25	0.36	0.29
10/05/2011	8	6	121	160	10	0.14	0.47
25/05/2011	15	15	219	221	30	0.60	0.30
07/06/2011	13	7	154	189	21	0.35	0.26
21/06/2011	14	7	115	183	26	0.27	0.24
05/07/2011	13	8	97	184	29	0.18	0.28
Moy	14	8	132	196	24	0.3	0.3
%ET	20	35	29	11	25	43	25

2.3.3. Comparaison métaux "dissous" (après filtration à 0.4 µm)/DGT

En fonction des éléments métalliques et notamment de leur affinité pour la matière organique présente dans le milieu (macromolécules, colloïdes), les concentrations DGT seront plus ou moins proches de celles mesurées classiquement qui, après filtration à 0.4 µm, représentent toutes les espèces "dissoutes" (complexes organiques et minéraux), les cations associés aux colloïdes ainsi qu'aux "petites" particules (de taille inférieure à 0.4 µm).

Les DGT concentrent sur la résine les cations dissous sous les formes les plus "labiles" définies opérationnellement (ions hydratés, complexes minéraux, complexes organiques "faibles" ou "rapidement dissociables"). Cette dernière fraction (organique "labile") sera plus ou moins importante en fonction des propriétés du cation métallique (affinité plus ou moins forte pour les composés organiques) et de la nature, ainsi que de la concentration, des ligands organiques présents dans le milieu.

Dans le cas des concentrations mesurées de façon "classique" (après filtration), les formes mesurées seront toutes les espèces (minérales, organiques et colloïdales) qui seront passées à travers le filtre. A

titre indicatif, la comparaison des espèces métalliques mesurées en fonction des techniques d'extraction et d'analyse est présentée dans la Figure 11.

Schématiquement pour un élément donné (en considérant que les concentrations n'ont pas varié pendant la période de mesure), les concentrations déterminées classiquement seront supérieures ou du même ordre que les concentrations mesurées avec des DGT. Le premier cas correspond aux éléments dont une partie non négligeable est sous forme de complexes très stables avec la matière organique et/ou associée à la fraction colloïdale, tandis que le second cas correspond aux éléments ayant moins d'affinité pour la matière organique.

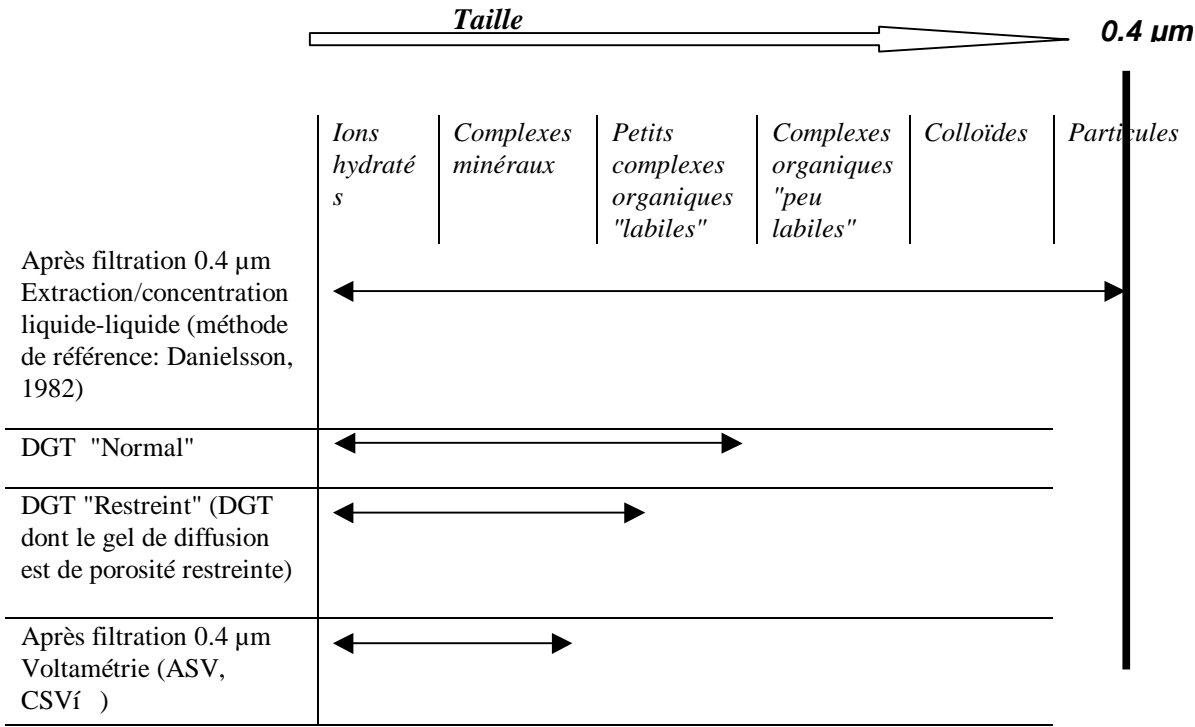


Figure 11 : Exemple des espèces métalliques mesurées en fonction des techniques de traitement et d'analyse des échantillons d'eau (non exhaustif). Des DGT de type "normal" ont été utilisés dans la présente étude.

Les études sur la spéciation de certains des éléments mesurés par DGT montrent qu'en milieu aquatique Cd, Co, Ni et Pb sont principalement sous forme de complexes minéraux (Odzak *et al.*, 2002 ; Twiss and Moffett, 2002 ; Dunn *et al.*, 2003 ; Gimpel, *et al.*, 2003 ; Meylan *et al.*, 2004), donc labiles, tandis que des cations comme ceux de Cu et de Zn sont en proportion importante sous forme de complexes organiques peu "labiles" (Sunda and Huntsman, 1991 ; Xue and Sunda, 1997).

Il est aussi important de préciser que les différences parfois observées entre les mesures "classiques" et DGT peuvent être directement liées au fait que dans le premier cas il s'agit de mesures ponctuelles alors que les secondes sont intégrées sur un temps plus ou moins long.

L'évolution des mesures DGT au cours du temps ainsi que la comparaison avec les concentrations "classiques" (quand elles sont disponibles) sont présentées dans la Figure 12.

Pour Cd et Cu, les mesures sur les échantillons ponctuels, après filtration à 0.4 µm, sont nettement plus élevées que les concentrations des ces métaux sous forme "labile" déterminées par la technique DGT. Pour les autres éléments (Co, Ni, Pb et Zn), les concentrations mesurées par les deux

techniques sont relativement proches. Nous observons néanmoins ponctuellement des écarts pouvant être significatifs (Co à Calvi, Zn au Lazaret).

Dans le cas de Cd et de Cu, ces différences indiquent qu'une partie non négligeable des espèces "dissoutes" sont sous forme de complexes organiques stables (non "labiles") et/ou associées à la fraction colloïdale. Les autres éléments (Co, Ni, Pb et Zn) seraient majoritairement présents sous forme de complexes minéraux, complexes organiques "faibles" de petite taille ou "rapidement dissociables".

Pour la majorité des éléments une forte variabilité des concentrations sur les différents sites est observée. Les concentrations varient d'un facteur 2 à 4. Il est à noter que pour les éléments dont nous disposons de données DGT et de mesures "classiques", les résultats montrent que l'amplitude des variations est du même ordre et que les évolutions des concentrations mesurées par les deux méthodes sont comparables. Certains "pics" de concentration mis en évidence par les mesures sur des échantillons ponctuels ne sont pas mis en évidence par la technique DGT, ce qui est le résultat du caractère intégratif de la méthode.

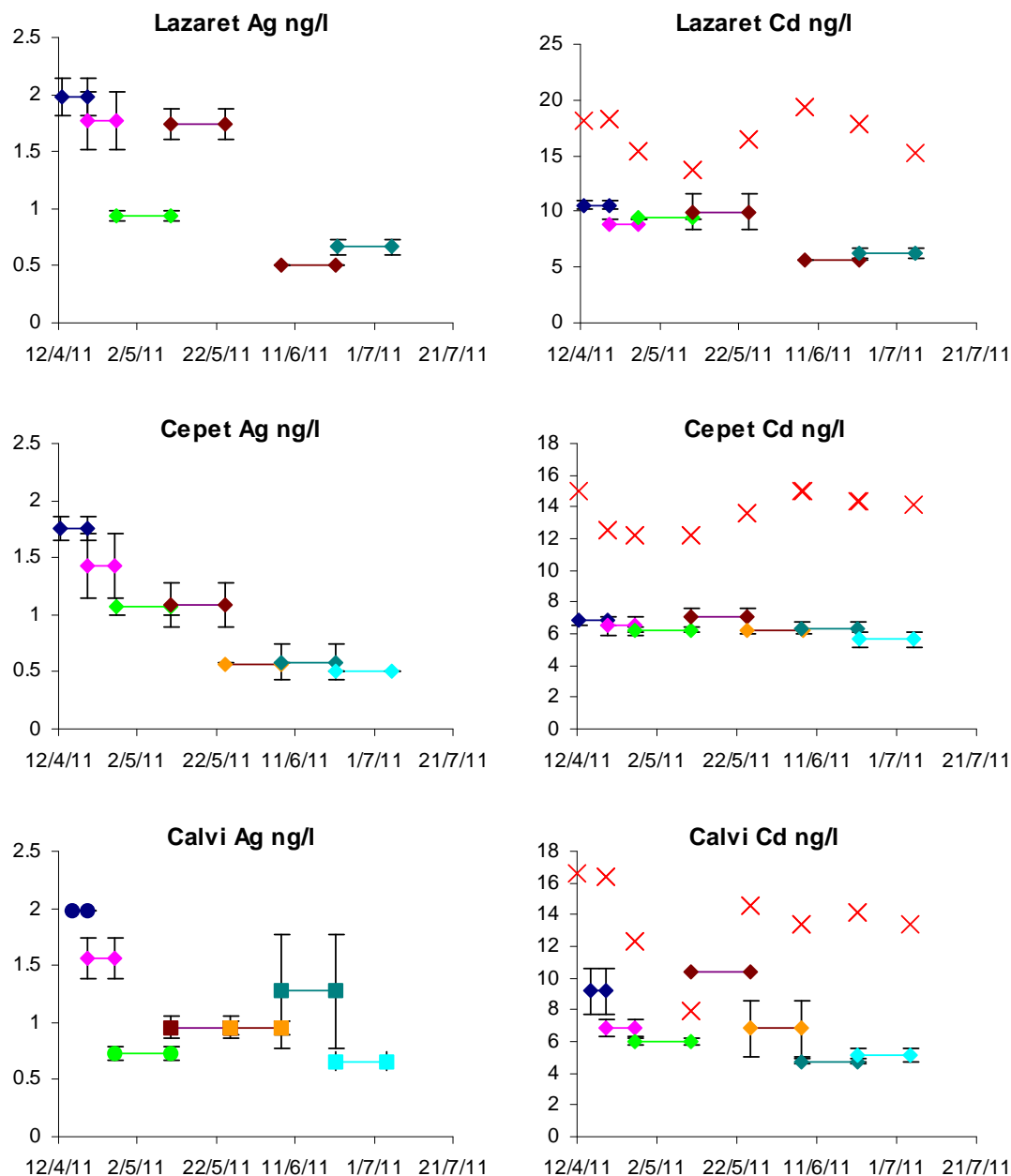
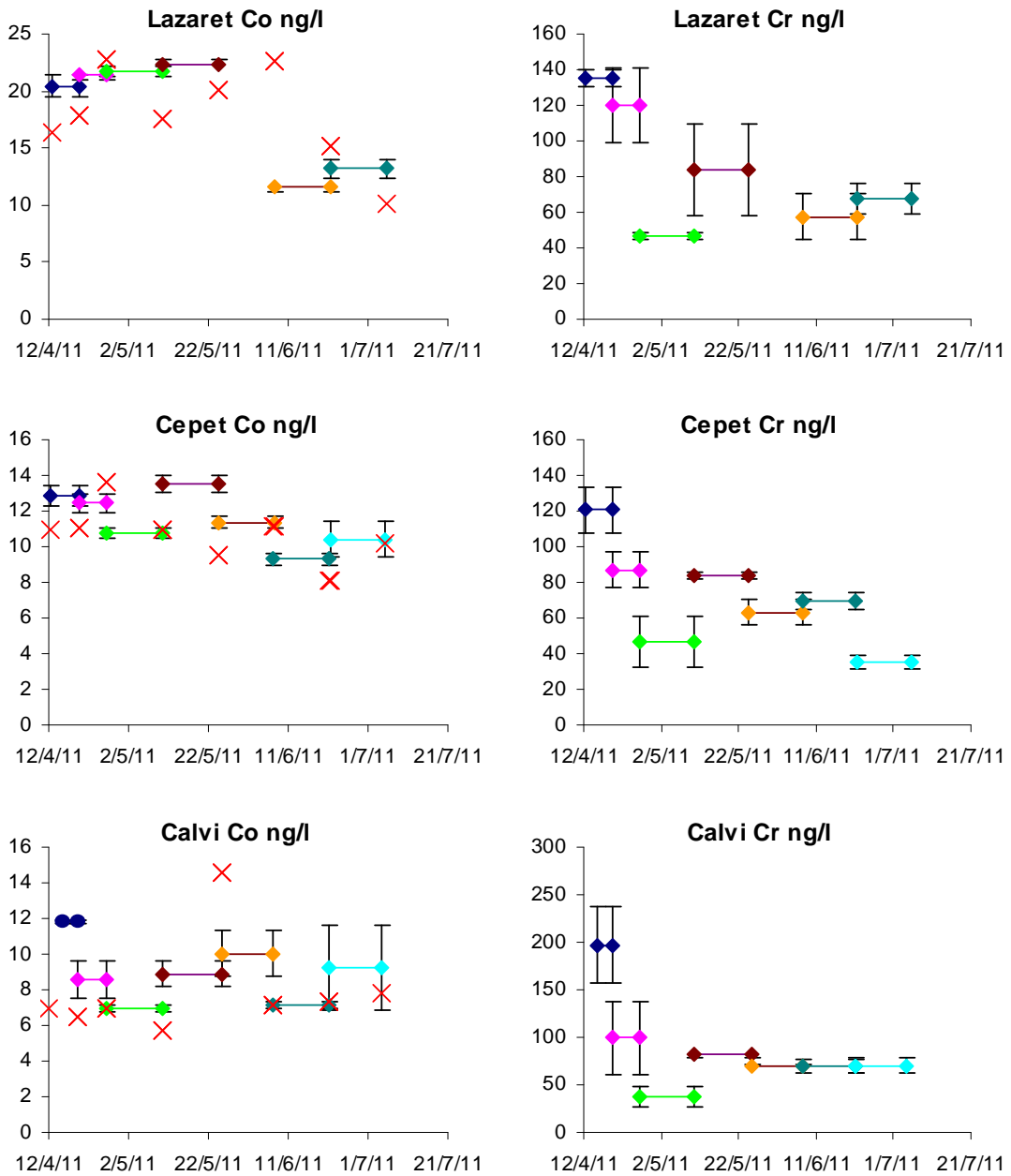
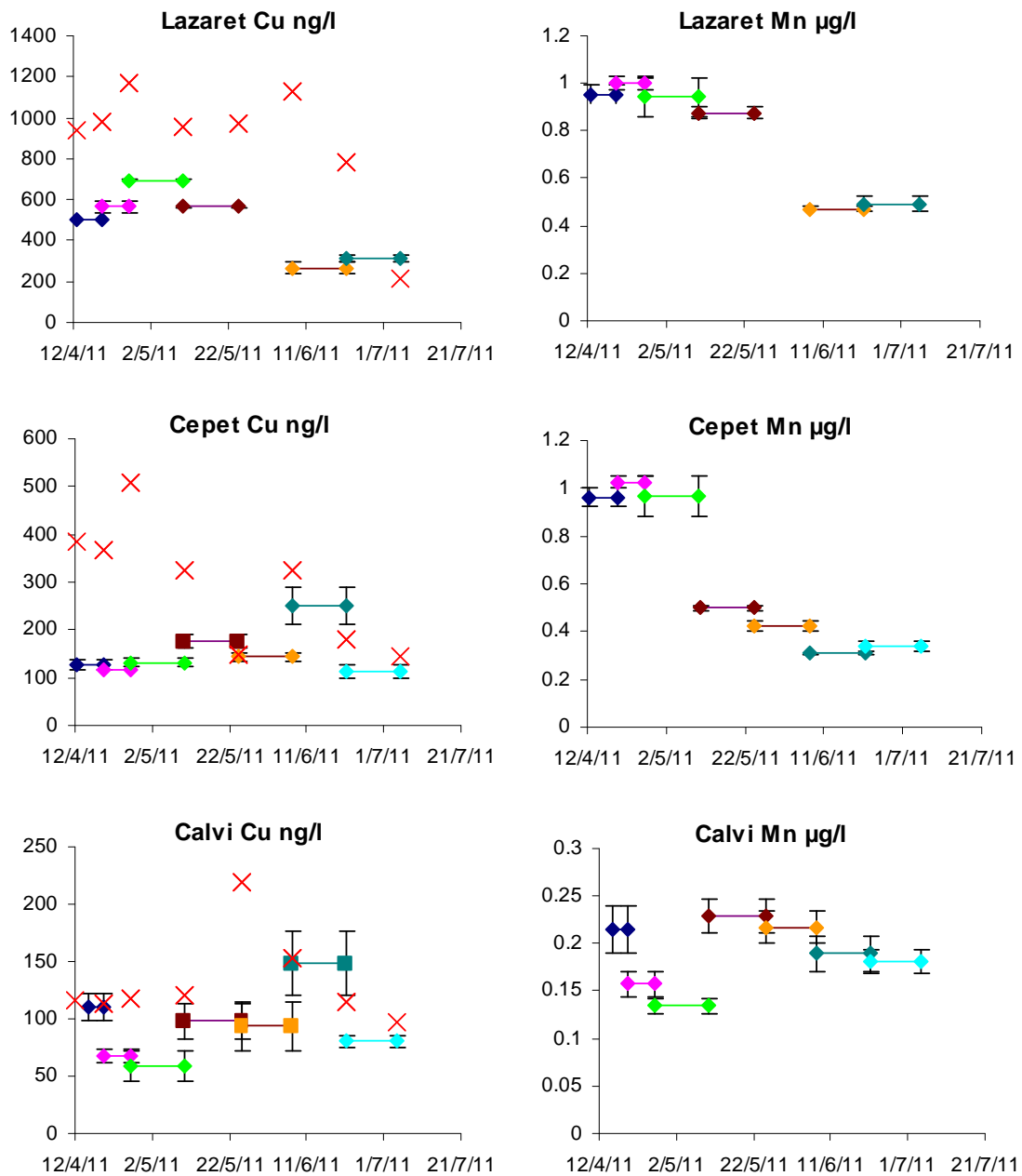


Figure 12 : Evolution des concentrations mesurées par DGT (représentées en fonction de la durée d'intégration) et des mesures "classiques" (prélèvements ponctuels et filtration à 0.4 μm). Les mesures DGT ont été réalisées en triplicat, les valeurs présentées correspondent :

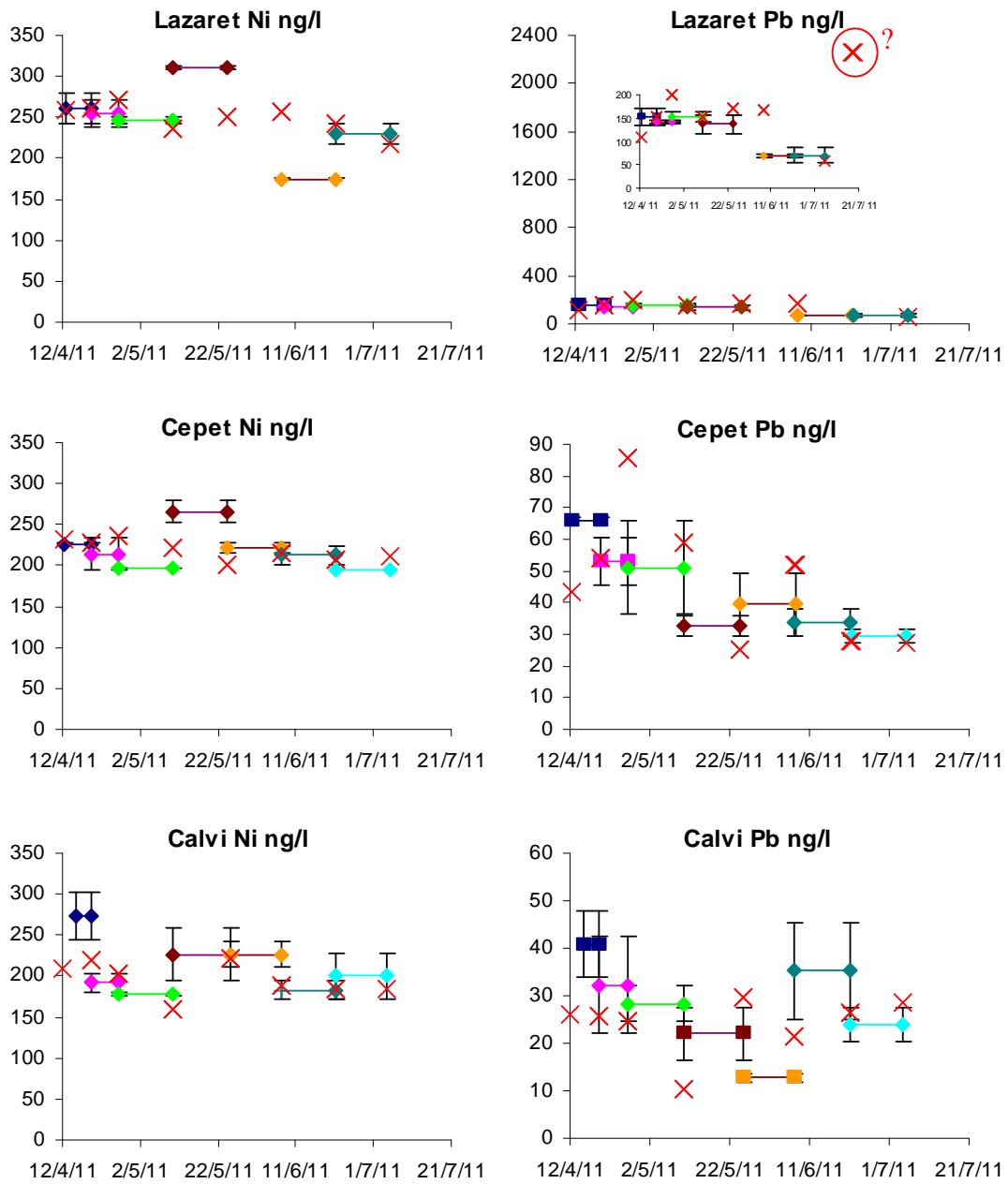
- à la moyenne de 3 échantillons = losange encadré par l'écart type (traits),
 - à la moyenne de 2 échantillons = carré encadré par l'écart entre la valeur maxi (ou mini) mesurée et la moyenne,
 - ou une seule mesure = rond quand l'une (ou deux) des mesures du triplicat est jugée "anormale" (contamination, valeur en dessous de la limite de détection) ou qu'un DGT a été perdu ou a été détérioré.
- Les mesures "classiques" sont représentées par des croix rouges.

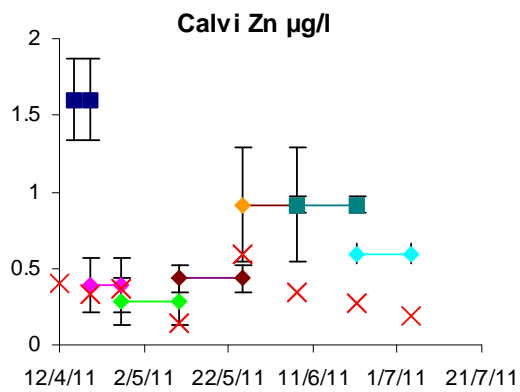
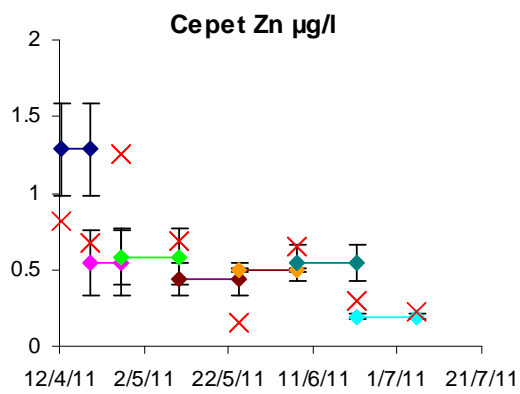
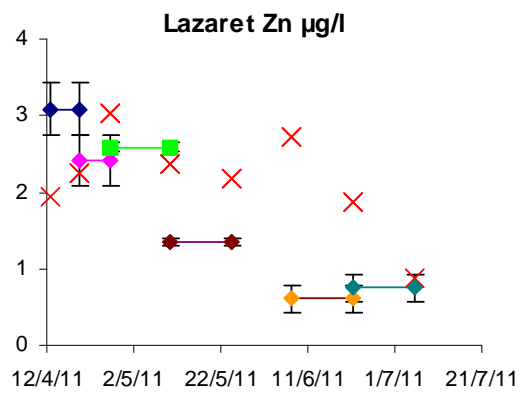


suite **Figure 12.**



suite **Figure 12.**

suite **Figure 12.**



suite **Figure 12.**

2.3.4. Partition dissous/particulaire des métaux

L'estimation de la distribution des éléments métalliques entre la phase "dissoute" et particulaire a été réalisée à partir des mesures réalisées sur les particules et la fraction dissoute (après filtration 0.4 µm et DGT). Cette évaluation (Tableau 6) montre que **la plupart des éléments sont présents dans la colonne d'eau, à plus de 70 %, sous forme dissoute**. Ce résultat est lié au fait que les mesures des concentrations des métaux associés aux particules sont relativement faibles (ce qui peut être le résultat d'une minéralisation partielle des particules) et que les teneurs en MES dans la colonne d'eau sont peu importantes. Il n'y a que pour le chrome, le plomb et le mercure que l'on rencontre ponctuellement une fraction particulaire de l'ordre de 50 %.

Tableau 6 : Estimation de la distribution "dissous/particulaire" des métaux traces présents dans la colonne d'eau (P : mesure après minéralisation des métaux associés aux particules ; D : métaux "dissous" (après filtration à 0.4 µm) ; % dissous : pourcentage de métal sous forme "dissoute" (après filtration à 0.4 µm) ; %DGT : pourcentage de métal dissous sous forme DGT "labile").

	Ag P	Ag D	Ag DGT	% dissous	% DGT	Cd P	Cd D	Cd DGT	% dissous	% DGT
	ng/l	ng/l	ng/l			ng/l	ng/l	ng/l		
<i>Lazaret</i>										
14/04/11	0.31					0.09	18		99.5	
19/04/11	0.85		2.0	70.0		0.39	18	11	97.9	96.4
26/04/11	0.55		1.8	76.4		0.14	15	9	99.1	98.4
10/05/11	0.33		0.9	73.8		0.04	14	9	99.7	99.5
24/05/11	0.43		1.7	80.3		0.10	16	10	99.4	99.0
07/06/11	0.36		0.9	71.6		0.15	19	7	99.2	97.9
21/06/11	0.46		0.5	52.1		0.11	18	6	99.4	98.1
05/07/11	0.18		0.7	78.4		0.06	15	6	99.6	99.0
<i>Cepet</i>										
14/04/11	1.37					0.09	15		99.4	
19/04/11	0.19		1.8	90.2		0.10	13	7	99.2	98.6
26/04/11	0.24		1.4	85.5		0.08	12	6	99.4	98.9
10/05/11	0.23		1.1	82.2		0.09	12	6	99.2	98.5
24/05/11	0.19		1.1	85.4		0.20	14	7	98.6	97.3
07/06/11	0.20		0.6	73.6		0.16	15	6	98.9	97.5
21/06/11	0.20		0.6	74.2		0.06	14	6	99.6	99.1
05/07/11	0.07		0.5	88.5		0.05	14	6	99.7	99.2
<i>Calvi</i>										
12/04/11	1.09					0.67	17		96.1	
19/04/11	0.22		2.0	89.9		0.22	16	9	98.7	97.7
26/04/11	0.16		1.6	90.5		0.13	12	7	99.0	98.2
10/05/11	0.18		0.7	80.1		0.12	8	6	98.5	98.0
25/05/11	0.09		1.0	91.4		0.15	15	10	99.0	98.6
07/06/11	0.26		0.9	78.4		0.23	13	7	98.3	96.7
21/06/11	0.14		1.3	90.3		0.55	14	5	96.3	89.8
04/07/11	0.08		0.7	89.3		0.11	13	5	99.2	97.9

suite **Tableau 6.**

	Co P ng/l	Co D ng/l	Co DGT ng/l	% dissous	% DGT	Cr P ng/l	Cr D ng/l	Cr DGT ng/l	% dissous	% DGT
Lazaret										
14/04/11	1.4	16		92.2		36				
19/04/11	2.2	18	20	89.0	90.2	75		135		64.3
26/04/11	3.6	23	21	86.5	85.7	82		120		59.5
10/05/11	2.4	18	22	88.0	90.1	43		47		52.0
24/05/11	3.8	20	22	84.2	85.6	61		84		57.9
07/06/11	4.1	23	19	84.5	81.9	80		59		42.6
21/06/11	4.1	15	12	78.8	73.9	59		58		49.2
05/07/11	1.0	10	13	91.4	93.2	17		68		80.1
Cepet										
14/04/11	0.9	11		92.5		23				
19/04/11	0.7	11	13	94.1	94.9	20		121		85.9
26/04/11	1.8	14	12	88.4	87.4	38		87		69.6
10/05/11	1.5	11	11	87.6	87.4	31		47		59.7
24/05/11	0.8	9	14	92.4	94.6	24		84		77.5
07/06/11	1.5	11	11	88.0	88.3	17		63		78.3
21/06/11	0.8	8	9	91.4	92.4	17		69		80.4
05/07/11	0.3	10	10	97.5	97.6	7		36		83.3
Calvi										
12/04/11	0.7	7		90.9		23				
19/04/11	0.4	7	12	93.8	96.5	5		197		97.3
26/04/11	0.5	7	9	93.8	94.9	6		99		94.4
10/05/11	0.4	6	7	93.6	94.7	11		38		77.6
25/05/11	0.1	15	9	99.0	98.4	9		82		90.4
07/06/11	0.4	7	10	94.7	96.2	13		69		84.1
21/06/11	0.3	7	7	96.1	96.0	0.1		70		99.9
04/07/11	0.2	8	9	97.5	97.9	10		70		87.5

	Cu P ng/l	Cu D ng/l	Cu DGT ng/l	% dissous	% DGT	Mn P ng/l	Mn D µg/l	Mn DGT ng/l	% dissous	% DGT
Lazaret										
14/04/11	53	939		94.6		59				
19/04/11	95	984	501	91.2	84.0	103		953		90.3
26/04/11	110	1170	566	91.4	83.7	150		1004		87.0
10/05/11	73	958	690	92.9	90.4	155		941		85.8
24/05/11	101	968	571	90.6	85.0	280		875		75.8
07/06/11	130	1128	460	89.7	78.0	262		732		73.7
21/06/11	152	779	267	83.6	63.7	148		466		75.9
05/07/11	20	215	312	91.4	93.9	40		493		92.5
Cepet										
14/04/11	21	384		94.8		64				
19/04/11	21	367	128	94.6	86.0	48		963		95.2
26/04/11	43	507	117	92.1	72.9	120		1026		89.5
10/05/11	32	325	132	91.1	80.6	118		966		89.1
24/05/11	12	150	178	92.4	93.6	44		499		91.8
07/06/11	35	325	144	90.4	80.6	89		422		82.6
21/06/11	10	180	249	94.5	96.0	51		311		85.9
05/07/11	6	146	113	96.1	95.0	19		341		94.7
Calvi										
12/04/11	25	116		82.1		22				
19/04/11	9	114	110	93.0	92.8	13		215		94.2
26/04/11	10	118	67	92.2	87.0	12		157		92.7
10/05/11	11	121	59	91.9	84.7	15		134		90.0
25/05/11	6	219	98	97.5	94.6	6		229		97.6
07/06/11	14	154	94	91.6	87.0	11		217		95.2
21/06/11	11	115	149	91.4	93.2	12		200		94.5
04/07/11	7	97	81	93.1	91.8	5		181		97.2

suite **Tableau 6.**

	Ni P ng/l	Ni D ng/l	Ni DGT ng/l	% dissous	% DGT	Pb P ng/l	Pb D ng/l	Pb DGT ng/l	% dissous	% DGT
Lazaret										
14/04/11	7.7	258		97.1		42	108		72.2	
19/04/11	19.2	261	260	93.2	93.1	112	153	152	57.7	57.6
26/04/11	18.9	271	254	93.5	93.1	114	201	142	63.8	55.5
10/05/11	11.6	236	246	95.3	95.5	80	153	154	65.7	65.7
24/05/11	17.1	251	311	93.6	94.8	123	171	136	58.2	52.5
07/06/11	18.3	258	232	93.4	92.7	125	166	103	57.1	45.3
21/06/11	21.4	243	174	91.9	89.1	112		69		38.1
05/07/11	6.1	216	229	97.3	97.4	22	59	70	73.0	76.3
Cepet										
14/04/11	5.2	232		97.8		21	44		67.5	
19/04/11	4.3	228	226	98.2	98.2	18	54	66	74.6	78.1
26/04/11	8.5	236	214	96.5	96.2	49	85	53	63.5	52.0
10/05/11	7.8	221	196	96.6	96.2	36	59	51	61.9	58.4
24/05/11	5.2	201	266	97.5	98.1	8	25	32	75.6	79.9
07/06/11	7.4	216	221	96.7	96.8	23	52	40	69.3	63.4
21/06/11	4.8	207	213	97.8	97.8	12	28	34	69.8	73.7
05/07/11	1.8	212	194	99.2	99.1	3	28	29	90.7	91.2
Calvi										
12/04/11	5.6	209		97.4		13	26		66.1	
19/04/11	2.2	219	274	99.0	99.2	3	26	41	89.3	93.0
26/04/11	2.4	204	192	98.8	98.8	5	25	32	82.3	86.0
10/05/11	3.9	160	178	97.6	97.8	6	10	28	63.6	82.8
25/05/11	1.5	221	227	99.3	99.4	3	30	22	91.5	88.8
07/06/11	3.6	189	227	98.1	98.4	14	21	13	61.4	48.5
21/06/11	2.2	183	183	98.8	98.8	7	26	35	78.7	83.2
04/07/11	1.3	184	200	99.3	99.4	2	29	24	93.5	92.4

	Hg P ng/l	Hg D ng/l	Hg DGT ng/l	% dissous	% DGT
Lazaret					
14/04/11	0.26	0.80		75.3	
19/04/11	0.19	0.93		83.2	
26/04/11	0.29	0.67		69.4	
10/05/11	0.43	1.14		72.5	
24/05/11	0.49	0.84		63.3	
07/06/11	0.22	0.71		76.2	
21/06/11	0.30	0.41		57.7	
05/07/11	0.15	0.34		69.8	
Cepet					
14/04/11	0.14	0.47		77.3	
19/04/11	0.22	0.46		67.9	
26/04/11	0.23	0.46		66.5	
10/05/11	0.32	0.36		52.8	
24/05/11	0.07	0.36		84.0	
07/06/11	0.18	0.34		65.0	
21/06/11	0.13	0.24		64.4	
05/07/11	0.10	0.38		79.1	
Calvi					
12/04/11	0.20	0.27		56.8	
19/04/11		0.25			
26/04/11		0.29			
10/05/11	0.13	0.47		78.3	
25/05/11	0.07	0.30		81.8	
07/06/11	0.12	0.26		68.2	
21/06/11	0.13	0.24		64.8	
04/07/11	0.08	0.28		77.2	

2.3.5. Contaminants organiques hydrophobes mesurés par SBSE

Les résultats concernant la mesure par SBSE des contaminants organiques hydrophobes par la technique SBSE sont présentés dans les Tableau 7, Tableau 8 et Tableau 9. L'évolution dans les trois sites des concentrations des différents composés est présentée dans les Figure 13 et Figure 14.

La baie de Calvi se caractérise par les concentrations en HAPs mesurés les plus faibles. Le naphthalène, le composé majoritaire dans les sites du Lazaret et de Cepet, y est présent à des niveaux inférieurs à la limite de détection. Seuls les composés comme l'acénaphthylène, le benzo(a)pyrène, indénol(1,2,3-cd)pyrène et le dibenzo(a,h)anthracène présentent des concentrations équivalentes à celles mesurées dans les deux autres sites.

En ce qui concerne le naphthalène, dont la présence dans l'environnement est liée en grande partie à la combustion incomplète de matières organiques (pétrole, charbon, ordures ménagères, moteurs, feux de forêt), il est à noter qu'entre le 19 et le 21 juin, un feu a détruit plusieurs dizaines d'hectares de forêt dans la région de Martigues (feu le plus important enregistré sur le département pour cette période), ce qui pourrait expliquer le pic de naphthalène du 21 juin observé au cap Cepet (et dans une moindre mesure dans la baie du Lazaret).

Dans l'ensemble, les concentrations en PCBs sont en dessous de limites de détection. Seul le PCB 7 a pu être mesuré une fois au Lazaret et à Calvi. La présence des congénères 138 et 153, régulièrement mesurés dans les moules sur le site du Lazaret (Andral, 2010), n'a pas pu être mise en évidence par les SBSE.

Comme pour les HAPs, la baie de Calvi se caractérise par les concentrations en pesticides mesurés les plus faibles. Il est à noter les concentrations relativement fortes le 26 avril à Calvi par rapport aux mesures réalisées les autres jours et celles relativement faibles le 10 mai et le 21 juin au cap Cepet. Les pesticides les plus abondants sont : le métazachlore, qui représente la majorité des pesticides à Cepet et à Calvi pendant la quasi-totalité de la durée de l'expérimentation ; le delta BHC au Lazaret pendant les deux derniers mois.

Tableau 7 : Concentrations en HAPs (ng/l) mesurées par la technique SBSE.

LAZARET	12-avr	19-avr	10-mai	24-mai	7-juin	21-juin	5-juil
Naphtalène	4.1	<LQ	9.3	11.6	7.4	15.0	9.2
Benzothiophène	1.5	1.1	0.9	0.9	1.1	1.6	1.1
Biphényl	<LQ	<LQ	<LQ	7.7	2.1	2.5	3.4
Acénaphtylène	2.6	2.3	2.3	3.4	2.5	2.6	2.3
Acénaphtène	1.1	0.9	3.2	4.4	4.1	6.7	4.0
Fluorène	<LQ	<LQ	<LQ	5.3	2.6	4.0	3.6
Dibenzothiophène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.0	<LQ	<LQ
Phénantrène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6.1	5.0	2.5
Anthracène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.0	0.8	<LQ
Fluoranthène	<LQ	<LQ	2.2	3.2	3.7	4.2	3.2
Pyrène	<LQ	<LQ	1.8	2.1	3.2	3.8	2.7
Benzo[a]anthracène	1.3	1.2	1.6	1.6	1.9	1.9	1.6
Chrysène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.9	1.4	0.6
benzo[b]fluoranthène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.8	<LQ
Benzo[k]fluoranthène	0.6	0.6	0.8	0.7	1.0	1.1	0.7
Benzo[e]pyrène	0.5		0.8	0.7	0.9	1.1	0.8
Benzo[a]pyrène	1.5	1.5	1.7	1.7	1.8	1.8	1.7
Pérylène	2.3	2.1	2.2	2.1	2.2	2.2	2.1
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	3.5	3.1	3.6	3.3	3.5	3.7	3.5
Dibenzo(a,h)anthracène	2.9	2.3	2.7	2.3	2.4	2.7	2.3
Benzo(g,h,i)pérylène	2.2	1.5	2.0	1.6	1.8	2.0	1.7
<i>Somme</i>	24	17	35	53	51	65	47

CEPET	12-avr	19-avr	10-mai	24-mai	7-juin	21-juin
Naphtalène	6.3	8.4	26.8	22.5	15.3	60.5
Benzothiophène	1.0	1.1	0.7	1.1	1.3	0.8
Biphényl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Acénaphtylène	2.3	2.2	2.2	2.2	2.4	2.2
Acénaphtène	1.4	0.0	<LQ	2.9	1.4	<LQ
Fluorène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dibenzothiophène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Phénantrène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Anthracène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fluoranthène	1.2	<LQ	<LQ	2.5	1.2	<LQ
Pyrène	1.1	<LQ	<LQ	1.8	1.5	<LQ
Benzo[a]anthracène	1.7	1.2	1.3	1.6	1.5	1.3
Chrysène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzo[b]fluoranthène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[k]fluoranthène	0.7	<LQ	<LQ	0.7	0.9	0.6
Benzo[e]pyrène	0.7	<LQ	<LQ	0.7	0.8	0.6
Benzo[a]pyrène	1.6	1.4	1.4	1.7	1.6	1.5
Pérylène	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	3.1	3.0	2.9	3.1	3.2	3.1
Dibenzo(a,h)anthracène	2.1	2.0	2.0	2.1	2.1	2.0
Benzo(g,h,i)pérylène	1.5	1.3	1.2	1.3	1.4	1.4

Somme 27 23 41 46 37 76

Suite **Tableau 7.**

CALVI	15-avr	19-avr	26-avr	10-mai	25-mai	7-juin	21-juin	5-juil
Naphtalène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Benzothiophène	0.7	0.7	0.9	0.7	0.7	0.7	0.9	0.9
Biphényl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Acénaphthylène	2.0	2.0	2.1	2.0	2.2	2.3	2.1	2.2
Acénaphène	<LQ	<LQ	0.9	0.6	<LQ	1.1	<LQ	1.0
Fluorène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Dibenzothiophène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Phénantrène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Anthracène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Fluoranthène	<LQ	<LQ	1.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Pyrène	<LQ	<LQ	1.4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[a]anthracène	1.4	1.3	1.4	1.3	1.3	1.3	1.3	1.5
Chrysène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
benzo[b]fluoranthène	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[k]fluoranthène	0.5	<LQ	0.7	0.6	0.5	0.5	0.7	0.7
Benzo[e]pyrène	<LQ	<LQ	0.6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Benzo[a]pyrène	1.5	1.4	1.5	1.5	1.4	1.4	1.5	1.5
Pérylène	<LQ	<LQ	2.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	<LQ	3.0	4.2	3.0	2.9	3.0	2.9	3.1
Dibenzo(a,h)anthracène	<LQ	2.0	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Benzo(g,h,i)pérylène	<LQ	1.2	2.0	1.2	1.2	1.2	1.2	1.3
<i>Somme</i>	6.1	11.7	21.1	12.9	12.3	13.5	12.5	14.4

Tableau 8 : Concentrations en PCBs (ng/l) mesurées par la technique SBSE.

LAZARET	12-avr	19-avr	10-mai	24-mai	7-juin	21-juin	5-juil
PCB_7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	5.3	<LQ
PCB_28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_101	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_135	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_105	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_138	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_118	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_153	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_156	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD
PCB_180	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB_169	<LQ	<LD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LD
<i>Somme</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>5.3</i>	<i>0.0</i>

CEPET	12-avr	19-avr	10-mai	24-mai	7-juin	21-juin
PCB_7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ
PCB_101	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_135	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_105	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_138	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_118	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LD
PCB_153	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_156	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB_180	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB_169	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
<i>Somme</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.0</i>

CALVI	12-avr	19-avr	26-avr	10-mai	25-mai	7-juin	21-juin	5-juil
PCB_7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	1.5	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_28	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_52	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_35	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_101	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_135	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_105	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_138	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_118	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ
PCB_153	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
PCB_156	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ
PCB_180	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
PCB_169	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ

Somme **0.0** **0.0** **0.0** **0.0** **1.5** **0.0** **0.0** **0.0**

Tableau 9 : Concentrations en Pesticides (ng/l) mesurées par la technique SBSE.

LAZARET	12-avr	19-avr	10-mai	24-mai	7-juin	21-juin	5-juil
Alpha_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
beta_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
gamma_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Diazinon	<LQ	<LQ	11.4	15.1	14.1	8.4	5.8
Delta_BHC	<LQ	<LQ	10.6	23.7	29.8	28.8	28.7
Aldrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan alpha	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan beta	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Isodrine	0.6	0.6	0.6	0.7	0.6	0.7	0.6
Dieldrine	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrine	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD
Alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metazachlore	5.7	5.3	15.7	14.5	13.4	25.3	17.0
Endosulfan sulfate	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,4'_DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4,4'_DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,4'_DDD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4,4'_DDD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,4'_DDT	1.3	1.2	1.4	1.3	1.3	1.5	1.3
4,4'_DDT	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ
<i>Somme</i>	7.6	7.2	39.8	55.3	59.2	64.7	53.4

CEPET	12-avr	19-avr	10-mai	24-mai	7-juin	21-juin
Alpha_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
beta_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
gamma_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Diazinon	<LQ	<LQ	<LQ	9.1	7.7	<LQ
Delta_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Aldrine	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan alpha	<LD	<LD	<LD	<LQ	<LD	<LQ
Endosulfan beta	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Isodrine	0.6	0.7	0.6	0.6	0.7	0.7
Dieldrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrine	<LD	<LQ	<LD	<LD	<LD	<LD
Alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metazachlore	41.2	5.7	4.8	36.1	59.7	7.7
Endosulfan sulfate	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,4'_DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4,4'_DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,4'_DDD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LD
4,4'_DDD	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LD	<LD
2,4'_DDT	1.3	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3

4,4'_DDT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>Somme</i>	43.1	7.6	6.7	47.1	69.4	9.7

CALVI	12-avr	19-avr	26-avr	10-mai	25-mai	7-juin	21-juin	5-juil
Alpha_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
beta_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
gamma_BHC	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Diazinon	<LQ	<LQ	7.2	<LQ	<LQ	<LQ	4.1	<LQ
Delta_BHC	12.1	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	3.0
Aldrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan alpha	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endosulfan beta	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Isodrine	0.6	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6	0.6	0.6
Dieldrine	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Endrine	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LQ
Alachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metolachlore	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Metazachlore	3.6	4.9	34.9	5.7	5.5	5.0	25.0	5.7
Endosulfan sulfate	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
2,4'_DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4,4'_DDE	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
2,4'_DDD	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
4,4'_DDD	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LD	<LQ	<LQ
2,4'_DDT	1.2	1.3	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
4,4'_DDT	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
<i>Somme</i>	17.6	6.8	44.0	7.7	7.5	6.9	31.1	10.7

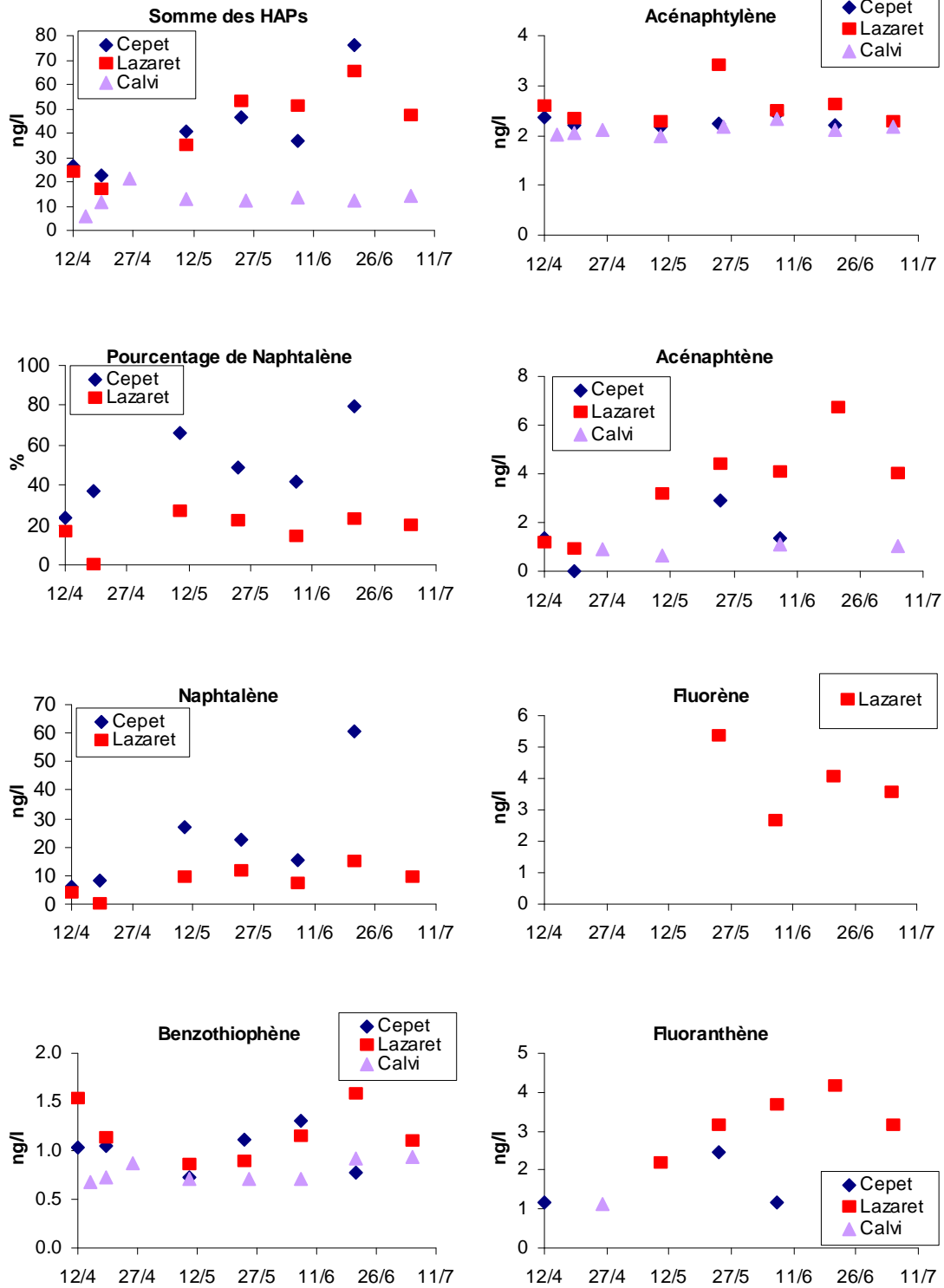
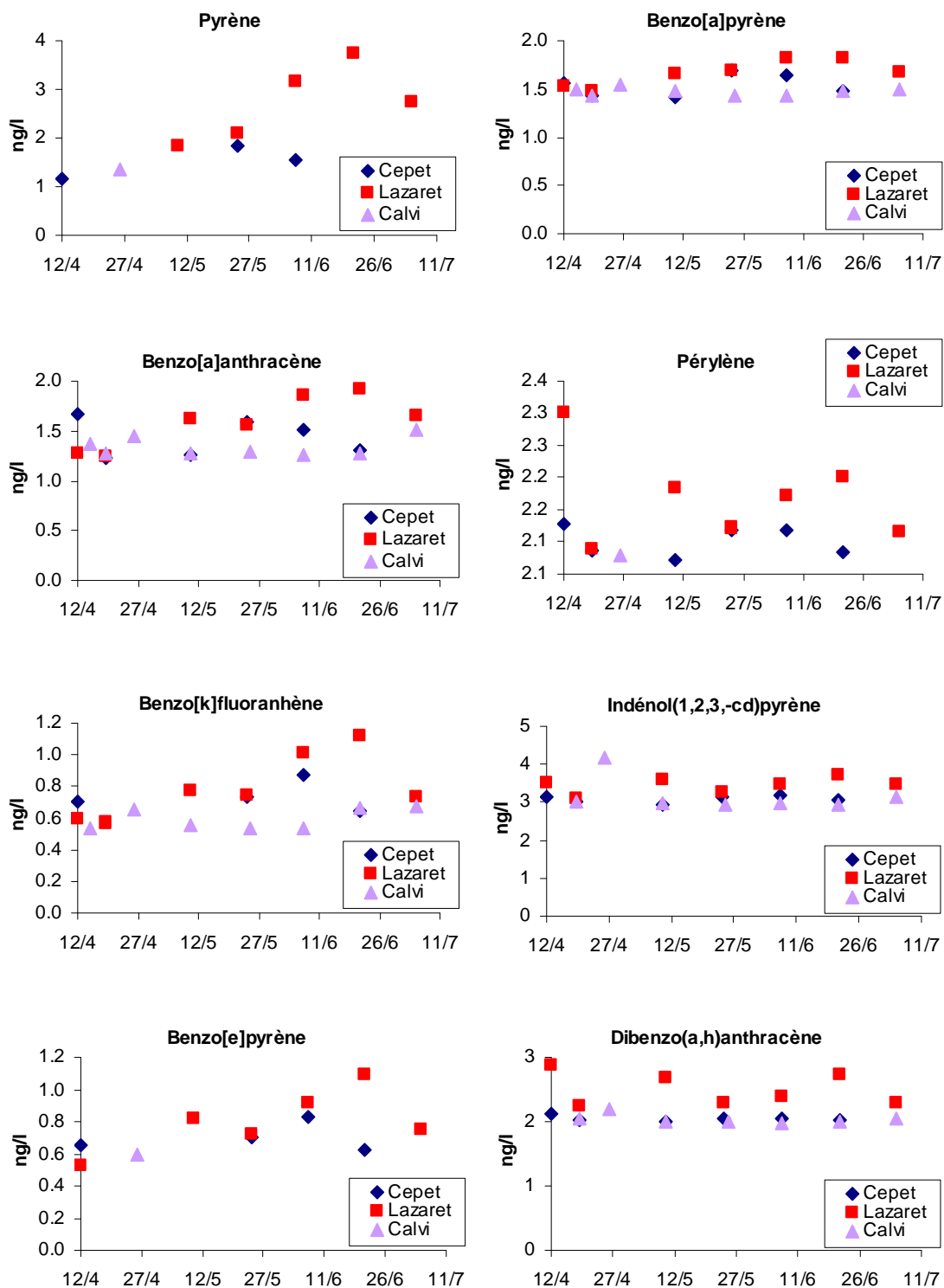
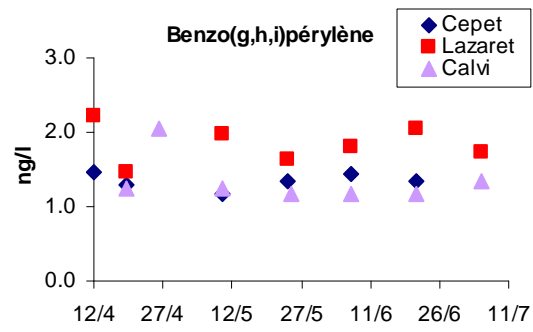


Figure 13 : Evolution des concentrations en HAPs en ng/l mesurées par la technique SBSE.

Suite Figure 13.



Suite Figure 13.



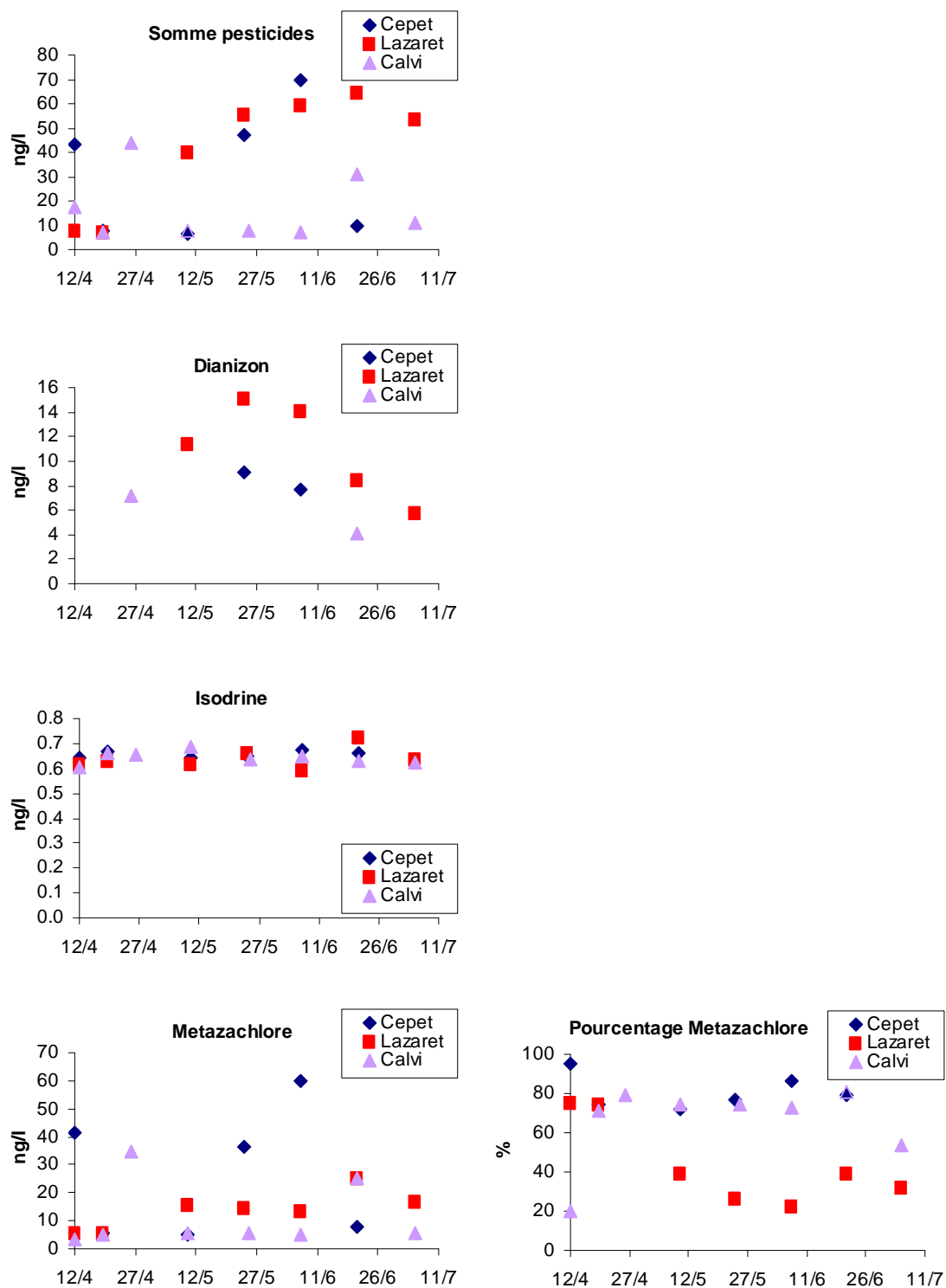
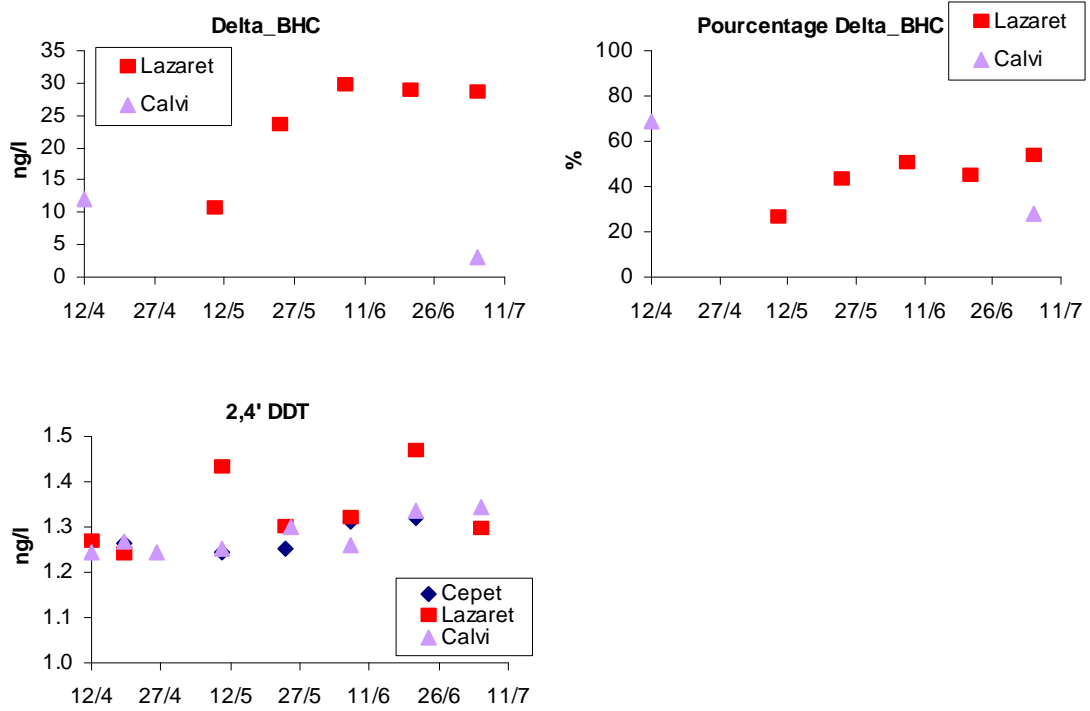


Figure 14 : Evolution des concentrations en pesticides en ng/l mesurées par la technique SBSE.

Suite Figure 14.



2.4. Suivi temporel de la concentration en métaux mesurée dans les moules

Les résultats montrent que pour le mercure, le plomb et le cuivre, les moules de la baie du Lazaret sont plus contaminées (Tableau 10 et Figure 15). Pour les deux premiers, nous observons pour ce site une courbe d'accumulation caractéristique avec l'atteinte d'un plateau en quelques semaines (Figure 15). Ces résultats sont concordants avec les observations de Casas *et al.* (2008). Pour le cuivre, après une brusque augmentation à la pose, une diminution de la concentration dans le biote est observée.

Les concentrations en zinc et nickel sont plus élevées à Calvi. Pour ce dernier, une forte variabilité des concentrations dans le temps est observée.

Il n'y a qu'à Calvi que les concentrations en cadmium augmentent de façon relativement régulière. Dans les deux autres sites la tendance est plutôt à la baisse des teneurs en Cd.

Le cobalt ne montre pas de tendance particulière.

Les concentrations mesurées en argent sont en dessous de la limite de quantification.

Les concentrations mesurées en plomb et en mercure sont plus élevées dans la baie du Lazaret. Ces résultats rejoignent les observations faites dans le cadre du réseau RINBIO (Andral, 2010).

Tableau 10 : Concentrations en métaux (mg/kg) mesurés dans les moules.

	Co	Ni	Cu	Zn	Ag
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<i>Calvi</i>					
19/04/2011	0,82	1,31	5,92	211,63	0,03
26/04/2011	0,80	1,61	6,43	198,92	0,03
10/05/2011	0,94	3,30	5,53	267,05	0,03
25/05/2011	0,87	1,58	5,38	220,67	0,03
07/06/2011	0,97	4,43	6,38	252,74	0,03
21/06/2011	0,92	1,97	5,35	248,58	0,03
04/07/2011	1,01	1,59	4,91	240,49	0,03
<i>Cepet</i>					
19/04/2011	0,87	1,65	6,19	189,16	0,03
26/04/2011	1,02	1,40	7,22	203,21	0,03
10/05/2011	0,90	1,23	6,34	175,80	0,03
24/05/2011	1,01	1,11	5,89	192,55	0,03
07/06/2011	0,83	0,97	5,45	198,45	0,03
21/06/2011	0,82	1,24	6,13	205,85	0,03
05/07/2011	0,78	1,55	5,18	171,23	0,03
<i>Lazaret</i>					
19/04/2011	0,82	1,20	9,33	220,33	0,03
26/04/2011	0,82	1,13	9,61	210,84	0,03
10/05/2011	0,58	0,78	7,91	152,52	0,03
24/05/2011	0,73	0,91	7,48	187,73	0,03
07/06/2011	0,56	0,79	7,82	153,86	0,03
21/06/2011	0,53	0,94	6,50	159,11	0,03
05/07/2011	0,59	1,39	6,44	160,44	0,03

	Cd	Pb	Hg	As
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
<i>Calvi</i>				
19/04/2011	1,07	1,74	0,13	25,20
26/04/2011	1,09	1,54	0,12	23,60
10/05/2011	1,30	1,64	0,12	25,20
25/05/2011	1,24	1,56	0,12	26,80
07/06/2011	1,44	1,91	0,13	26,60
21/06/2011	1,41	2,08	0,13	28,20
04/07/2011	1,60	1,52	0,13	27,30
<i>Cepet</i>				
19/04/2011	1,03	2,09	0,15	24,40
26/04/2011	1,10	2,64	0,20	21,80
10/05/2011	1,02	2,11	0,18	23,60
24/05/2011	1,09	2,12	0,19	23,70
07/06/2011	0,99	2,16	0,17	26,00
21/06/2011	0,93	2,52	0,19	27,70
05/07/2011	0,95	1,76	0,17	29,70
<i>Lazaret</i>				
19/04/2011	0,96	3,57	0,28	25,80
26/04/2011	0,98	4,31	0,32	25,40
10/05/2011	0,76	3,72	0,31	23,90
24/05/2011	0,82	3,95	0,30	23,40
07/06/2011	0,67	3,75	0,29	24,70
21/06/2011	0,73	3,81	0,28	22,40
05/07/2011	0,75	3,11	0,28	27,10

Suite **Tableau 10.**

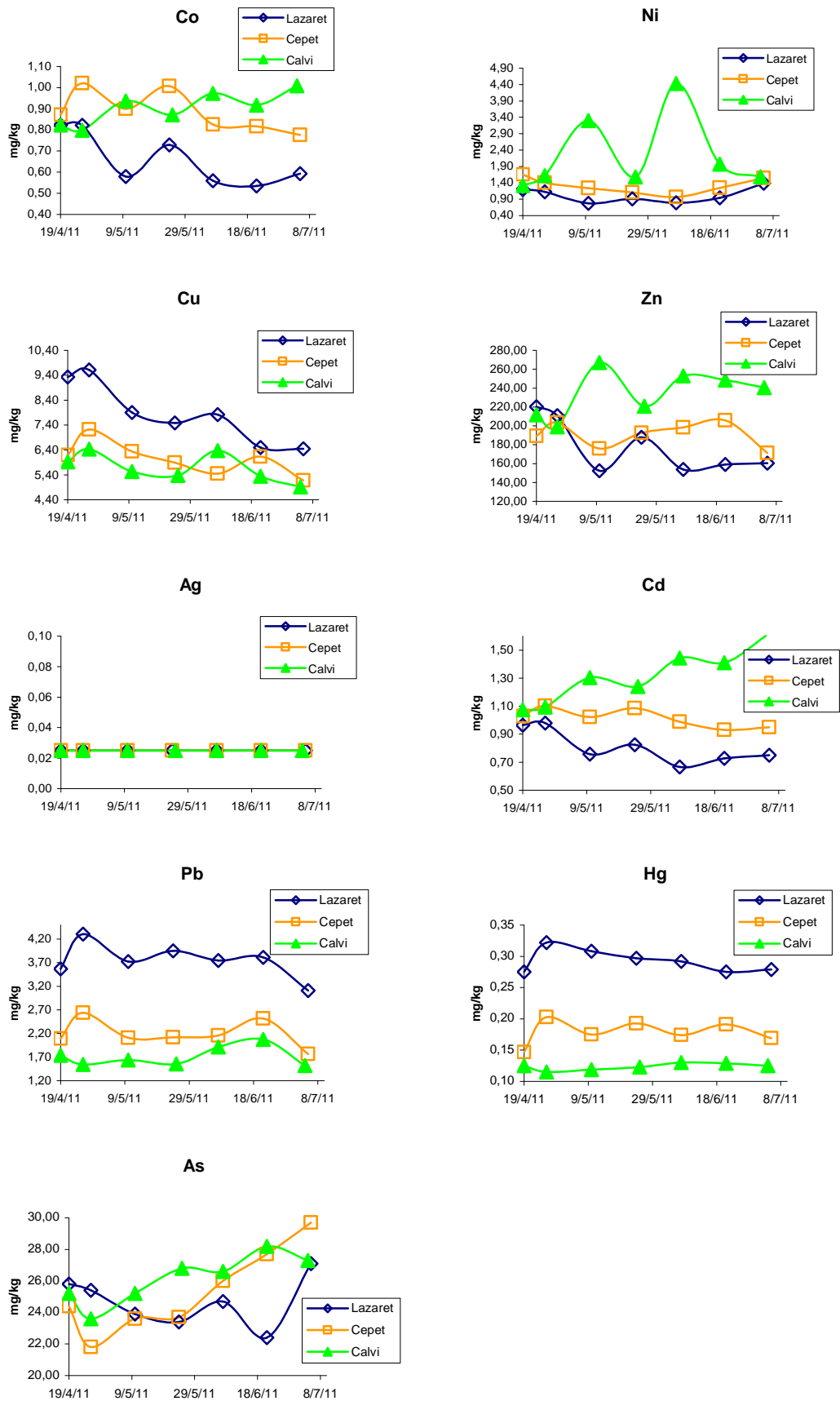


Figure 15 : Evolution des concentrations en métaux en mg/kg mesurés dans les moules.

2.5. Suivi temporel de la concentration en contaminants organiques mesurée dans les moules

Soixante-quatorze molécules ont été mesurées dans les moules (Tableau 11 et annexe 2). Trente-cinq ont présenté des valeurs au-dessus des seuils de détection.

Le site du Lazaret est le plus contaminé par les PCB, la plupart des HAP (benzo(a)anthracène, 4-para-nonylphénol, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, chrysène, fluoranthène, phénanthrène et pyrène), le TBT (ainsi que ses dérivés) et certains pesticides comme l'aldrine.

Le site de Cepet est le plus contaminé en acénaphène, naphthalène et en isodrine (pesticide).

Les concentrations en BDE à Calvi sont les plus élevées.

Tableau 11 : Concentrations en composés organiques mesurés dans les moules ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{sec}$).

Calvi	19-avr	26-avr	10-mai	25-mai	07-juin	21-juin	04-juil
1.2.3-trichlorobenzène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1.2.4-trichlorobenzène	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1.3.5-trichlorobenzène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-n-nonylphénol	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-n-octylphénol ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-para-nonylphénol ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	362	387	421	371	331	284	282
4-ter-octylphénol ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acénaphène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acénaphtylène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Aldrine ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	3	0,5	1,9	0,5	1,4	0,5	0,5
Alpha HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Anthracène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(a)anthracène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,2
Benzo(a)pyrène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(b)fluoranthène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1,3	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,8
Benzo(g,h,i)pérylène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(k)fluoranthène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Beta HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C10-C13 Chloroalcanes (mg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Chrysène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1,8	1,4	1,2	<LD	<LD	<LD	1,8
op' DDD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pp' DDD ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1,5	0,8	0,6	0,6	0,4	0,4	0,4
op' DDE ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pp' DDE ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	2,5	1,9	1,4	0,9	0,8	0,6	0,6
op' DDT ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pp' DDT ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	1,6	1,3	1,1	1,1	0,9	1	0,9
Delta HCH ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibenzo(a,h)anthracène ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibutylétain ($\mu\text{g Sn}/\text{kg}$)	2,4	1	2,2	1	1	1	1
Dieldrine ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Diéthylhexylphtalate ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	118	<LD	<LD	<LD	<LD
Endosulfan alpha ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Endosulfan beta (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	2,2	<LD	<LD	<LD
Endosulfan sulfate (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Endrine (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ethylchlorpyrifos (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fluoranthène (µg/kg)	2,7	2,3	2,3	1,2	1,2	0,5	3
Fluorène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Gamma HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobenzène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobutadiène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Indéno(1.2.3-cd)pyrène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Isodrine (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Monobutylétain (µg Sn/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Naphtalène (µg/kg)	3,7	3	2,9	2,8	2,7	2,7	2,6
Nonylphénol (mélange technique) (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Octabromodiphényléther (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 101 (µg/kg)	1,4	1,4	1,2	1	0,9	1	0,8
PCB 105 (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 118 (µg/kg)	0,8	0,8	0,6	0,5	0,4	0,3	0,3
PCB 138 (µg/kg)	1,5	1,5	1,3	1,1	1	0,9	0,8
PCB 153 (µg/kg)	3	2,9	2,7	2,2	2,1	2	1,7
PCB 156 (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 180 (µg/kg)	0,5	0,4	0,3	0,3	0,2	0,1	0,1
PCB 28 (µg/kg)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
PCB 31 (µg/kg)	0,2	0,2	0,1	0,1	0,3	0,3	0,3
PCB 35 (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 52 (µg/kg)	0,5	0,1	0,1	0,3	0,3	0,1	0,1
Pentabromodiphényléther (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pentachlorobenzène	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pentachlorophénol (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Phénanthrène (µg/kg)	4,9	4	3,9	3,4	3,1	3,2	3,4
Pyrène (µg/kg)	1,6	1,5	3,7	1,3	1,1	0,5	3,2
Tributylétain (µg Sn/kg)	3,5	3,6	3,7	1	1	1	2,6
Trifluraline (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 100	<LD	<LD	<LD	1,2	<LD	<LD	1,6
BDE 153	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 181	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 209	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 47	1,4	3	4,9	4	3,1	4,4	5,6
BDE 77	<LD	1,9	2,8	3,1	2	2,6	3,4
BDE 99	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cepet	19-avr	26-avr	10-mai	24-mai	07-juin	21-juin	05-juil
	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1.2.3-trichlorobenzène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1,2,4-trichlorobenzène	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1.3.5-trichlorobenzène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-n-nonylphénol	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-n-octylphénol (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-para-nonylphénol (µg/kg)	326	395	446	328	533	435	276
4-ter-octylphénol (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acénaphène (µg/kg)	<LD	2,1	<LD	2,1	<LD	<LD	<LD
Acénaphthylène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Aldrine (µg/kg)	<LD	4,1	<LD	<LD	6,5	7,3	5,4
Alpha HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Anthracène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(a)anthracène (µg/kg)	1	2	1	<LD	1,4	1,5	<LD
Benzo(a)pyrène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(b)fluoranthène (µg/kg)	3,4	5,6	3,4	3,6	6	8	4,3
Benzo(g,h,i)pérylène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(k)fluoranthène (µg/kg)	1	1,8	1,1	1	1,9	2,8	1,4
Beta HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C10-C13 Chloroalcanes (mg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Chrysène (µg/kg)	3,8	4,4	2,3	2,4	3,3	3,6	1,7
op' DDD (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pp' DDD (µg/kg)	1,2	0,9	0,6	0,6	0,4	0,5	0,5
op' DDE (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pp' DDE (µg/kg)	2,3	1,8	1,3	1	0,7	0,9	0,8
op' DDT (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pp' DDT (µg/kg)	1,1	1,3	1	1,4	1	1,2	0,9
Delta HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibenzo(a,h)anthracène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibutylétain (µg Sn/kg)	6,4	1	7,2	10	14,3	12,7	11,4
Dieldrine (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Diéthylhexylphthalate (µg/kg)	117	50	50	138	50	110	180
Endosulfan alpha (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Endosulfan beta (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Endosulfan sulfate (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Endrine (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ethylchlorpyrifos (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fluoranthène (µg/kg)	4,9	5,9	3	2,7	5	4,7	2,5
Fluorène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Gamma HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobenzène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobutadiène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Indéno(1.2.3-cd)pyrène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Isodrine (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	7,1	5,2	<LD
Monobutylétain (µg Sn/kg)	2	1	2,5	4,9	1	5,4	4,9
Naphtalène (µg/kg)	57,9	62,4	61,5	4,8	1,7	4,1	3
Nonylphénol (mélange technique) (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Octabromodiphényléther (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 101 (µg/kg)	1,7	1,7	1,4	1,5	1,4	1,7	1,2
PCB 105 (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 118 (µg/kg)	1,1	1,2	1,1	1,3	1	1,3	1,1
PCB 138 (µg/kg)	1,8	1,7	1,6	1,9	2,1	2,6	1,7
PCB 153 (µg/kg)	4,2	4,2	3,7	4,6	4,8	9,5	3,9
PCB 156 (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 180 (µg/kg)	0,7	0,7	0,5	0,5	0,4	0,5	0,4
PCB 28 (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 31 (µg/kg)	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3	0,3	0,3
PCB 35 (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 52 (µg/kg)	0,3	0,2	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pentabromodiphényléther (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Pentachlorobenzène	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pentachlorophénol (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Phénanthrène (µg/kg)	6,8	5,7	4,2	4,3	4,8	4,7	3,3
Pyrène (µg/kg)	3	4,5	2,1	1,9	6	3,8	2,5
Tributylétain (µg Sn/kg)	24,5	4	20,9	25,9	31,7	31	21,8
Trifluraline (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 100	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,3	1
BDE 153	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 181	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 209	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
BDE 47	3,7	4,4	5,2	5,2	4,2	5,6	5,2
BDE 77	<LD	1,1	1,3	1,4	1,4	1,8	1,8
BDE 99	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Lazaret	19-avr	26-avr	10-mai	24-mai	07-juin	21-juin	05-juil
1.2.3-trichlorobenzène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1,2,4-trichlorobenzène	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
1.3.5-trichlorobenzène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-n-nonylphénol	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-n-octylphénol (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
4-para-nonylphénol (µg/kg)	235	403	269	519	211	211	257
4-ter-octylphénol (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acénaphène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Acénaphylène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Aldrine (µg/kg)	8,3	11,2	8,6	11,5	11,5	10,7	9,8
Alpha HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Anthracène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(a)anthracène (µg/kg)	3,7	3,6	3,6	2,7	2	2,4	2,4
Benzo(a)pyrène (µg/kg)	1,6	1,7	1,6	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(b)fluoranthène (µg/kg)	16,9	18,1	20,6	19,9	13,8	13,4	14,6
Benzo(g,h,i)pérylène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Benzo(k)fluoranthène (µg/kg)	5,4	6	6,4	6,4	4,1	4	4,8
Beta HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
C10-C13 Chloroalcanes (mg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Chlorfenvinphos (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Chrysène (µg/kg)	11,4	10,4	10,3	8,5	8,4	7,1	6,8
op' DDD (µg/kg)	<LD	1	1,1	1,2	1,3	1,3	1,2
pp' DDD (µg/kg)	1,5	1,6	1,7	1,5	1,3	1,2	1
op' DDE (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pp' DDE (µg/kg)	2,1	2,4	1,7	1,7	1,5	1,7	1,4
op' DDT (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
pp' DDT (µg/kg)	2,2	3	3,5	3,7	3,5	3,7	3,5
Delta HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibenzo(a,h)anthracène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Dibutylétain (µg Sn/kg)	16,9	23	43,9	46,6	43,7	55	58,6
Dieldrine (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Diéthylhexylphtalate (µg/kg)	167	153	109	50	50	50	129
Endosulfan alpha (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Endosulfan beta (µg/kg)	5,3	6,5	3,9	7,6	<LD	<LD	<LD
Endosulfan sulfate (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

Endrine (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Ethylchlorpyrifos (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Fluoranthène (µg/kg)	14	12,3	11,6	10,1	8,5	6,9	6,5
Fluorène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Gamma HCH (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobenzène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Hexachlorobutadiène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Indéno(1.2.3-cd)pyrène (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Isodrine (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Monobutylétain (µg Sn/kg)	5,8	6,6	7,9	7	3,3	7,5	8,2
Naphtalène (µg/kg)	2,9	2,9	3,7	2,8	3,6	3	3,3
Nonylphénol (mélange technique) (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Octabromodiphényléther (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 101 (µg/kg)	2,9	3,8	2,9	4,1	3,2	4,3	3,3
PCB 105 (µg/kg)	<LD	1	1,3	1,3	1,4	1,5	1,2
PCB 118 (µg/kg)	2,6	3,6	2,8	4	3	4,2	3
PCB 138 (µg/kg)	3,9	6,7	14,1	16,6	15,1	32,9	12,2
PCB 153 (µg/kg)	16,6	12,9	35,5	41,7	41,3	32,2	35,8
PCB 156 (µg/kg)	<LD	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1
PCB 180 (µg/kg)	2	2,4	1,8	1,6	1,7	1,7	1,4
PCB 28 (µg/kg)	<LD	<LD	0,3	0,3	0,3	0,2	<LD
PCB 31 (µg/kg)	0,1	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3	0,3
PCB 35 (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
PCB 52 (µg/kg)	0,7	0,7	0,9	0,9	0,9	0,9	0,7
Pentabromodiphényléther (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pentachlorobenzène	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Pentachlorophénol (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Phénanthrène (µg/kg)	7,3	7,2	5,5	5	4,2	4,3	4,8
Pyrène (µg/kg)	7,5	7,4	6,5	5,5	3,7	4,8	4,5
Tributylétain (µg Sn/kg)	85,1	97,7	127	121	101	85,6	91,2
Trifluraline (µg/kg)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 100	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	1,1	1,1
BDE 153	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 181	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 209	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
BDE 47	2,4	3	2,3	2,1	2,5	3,3	2,5
BDE 77	1,4	1,5	1,8	1,8	2,1	2,6	1,8
BDE 99	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD

3. Estimation de la fraction biodisponible des contaminants présents dans la colonne d'eau

L'évolution de la concentration des différents contaminants mesurés dans la chair des moules au cours de l'expérimentation menée sur les trois sites est fonction d'un nombre important de facteurs abiotiques (capacité trophique du milieu, température, MES, hydrodynamique) et biotiques (cycle sexuel, âge, taille, taux d'ingestion et d'élimination). La cinétique d'accumulation est aussi conditionnée par :

- les voies préférentielles d'accumulation des contaminants (phase dissoute et/ou particules) qui peuvent être très variables en fonction des éléments et des conditions du milieu,
- les concentrations des contaminants sous forme "biodisponible" (qui ne peuvent être mesurées directement) et leurs variations dans le temps.

L'ensemble de ces facteurs fait qu'il est difficile de mettre en relation la concentration mesurée dans la chair avec celle dans la masse d'eau.

Les mesures réalisées dans la colonne d'eau permettent une évaluation des concentrations "biodisponibles" de certains contaminants et d'apprécier la variabilité temporelle des concentrations sur chacun des sites. Ces données seront utiles pour interpréter les concentrations mesurées dans les moules et évaluer les possibilités d'utilisation des ces organismes pour estimer des concentrations dans l'eau de contaminants sous forme "biodisponible".

3.1. Contaminants métalliques

Les données obtenues montrent que du fait des faibles concentrations en matières en suspension (notamment au cap Cepet et dans la baie de Calvi) la contribution de la "voie particulaire" à la contamination des moules devait être peu importante, la fraction particulaire ne représentant dans la plupart des cas que moins de **20% du total des métaux présents dans la colonne d'eau** (Tableau 6). Du fait de la méthode de minéralisation, et faute d'éléments supplémentaires, nous avons fait l'hypothèse que la fraction extraite des MES était représentative de la fraction métallique particulaire la plus biodisponible. L'application d'un modèle de capteur reliant la concentration en contaminant biodisponible dans l'environnement à celle dans la moule aura donc sous cette hypothèse tendance à sous estimer la contamination totale dans le milieu. Compte tenu de la part que représente la contribution de la voie particulaire à la concentration totale exprimée dans l'eau, cette approximation nous a paru acceptable.

Les mesures par DGT représentent une bonne évaluation de la fraction dissoute qui serait la plus biodisponible. En effet, ces dispositifs concentrent les cations dissous sous les formes dissoutes "labiles": ions hydratés, complexes minéraux et "petits" complexes organiques.

Dans le cas des concentrations mesurées de façon "classique" (après filtration et extraction/concentration en laboratoire), la fraction "dissoute" analysée comprend les espèces "labiles" récupérées par la technique DGT auxquelles se rajoute une fraction plus ou moins importante (en fonction du métal et des conditions du milieu) constituée de complexes organiques "forts" ainsi que des formes colloïdales et des particules de taille inférieure à 0.4 µm, cette dernière fraction pouvant aussi représenter a priori une source de contamination pour les moules.

Le Tableau 12 présente une estimation de la fraction "biodisponible" totale (formes dissoutes + formes particulaires) réalisée à partir des données disponibles (mesures de la fraction : associée aux MES, "dissoute" < 0.4 µm; DGT "labile"). La comparaison de la fraction calculée (quand les données sont disponibles) en sommant la fraction "particulaire" et la fraction "dissoute" (P+D) ou la fraction "particulaire" et la fraction DGT (P+DGT) montre que pour le cadmium et le cuivre, la fraction "biodisponible" totale P+D estimée est deux fois plus élevée que la fraction P+DGT, tandis que pour le cobalt, le nickel et le plomb, les deux estimations (P+D et P+DGT) sont du même ordre. Pour des éléments comme l'argent, le chrome, le manganèse, le zinc et le mercure, faute de données, ces comparaisons n'ont pu être réalisées.

La Figure 16 présente la variabilité temporelle des fractions "biodisponibles" déterminées en fonction des données disponibles (ne sont présentés que les éléments pour lesquels il y a des mesures dans la chair des moules).

Tableau 12 : Estimation de la fraction "biodisponible" totale = formes dissoutes + formes particulaires (P: métaux associés aux MES, D: métaux dans la phase "dissoute" après filtration à 0.4 µm, DGT: métaux dissous sous forme labile). Pour certains métaux, les mesures des métaux dans la phase dissoute < 0.4 µm (Ag, Cr, Mn,) ou par DGT (Hg) ou associés aux MES (Zn) n'ont pas été réalisées.

	Ag P ng/l	Ag D ng/l	Ag DGT ng/l	P+D ng/l	P+DGT ng/l	Cd P ng/l	Cd D ng/l	Cd DGT ng/l	P+D ng/l	P+DGT ng/l
Lazaret										
14/04/11	0.31					0.09	18		18	
19/04/11	0.85		2.0		2.8	0.39	18	11	19	11
26/04/11	0.55		1.8		2.3	0.14	15	9	16	9
10/05/11	0.33		0.9		1.3	0.04	14	9	14	9
24/05/11	0.43		1.7		2.2	0.10	16	10	17	10
07/06/11	0.36		0.9		1.3	0.15	19	7	19	7
21/06/11	0.46		0.5		1.0	0.11	18	6	18	6
05/07/11	0.18		0.7		0.8	0.06	15	6	15	6
			Moy		1.7			Moy	17	8
			%DS		46			%DS	12	23
Cepet										
14/04/11	1.37					0.09	15		15	
19/04/11	0.19		1.8		1.9	0.10	13	7	13	7
26/04/11	0.24		1.4		1.7	0.08	12	6	12	7
10/05/11	0.23		1.1		1.3	0.09	12	6	12	6
24/05/11	0.19		1.1		1.3	0.20	14	7	14	7
07/06/11	0.20		0.6		0.8	0.16	15	6	15	6
21/06/11	0.20		0.6		0.8	0.06	14	6	14	6
05/07/11	0.07		0.5		0.6	0.05	14	6	14	6
			Moy		1.2			Moy	14	7
			%DS		43			%DS	9	8
Calvi										
12/04/11	1.09					0.67	17		17	
19/04/11	0.22		2.0		2.2	0.22	16	9	17	9
26/04/11	0.16		1.6		1.7	0.13	12	7	12	7
10/05/11	0.18		0.7		0.9	0.12	8	6	8	6
25/05/11	0.09		1.0		1.0	0.15	15	10	15	11
07/06/11	0.26		0.9		1.2	0.23	13	7	14	7
21/06/11	0.14		1.3		1.4	0.55	14	5	15	5
04/07/11	0.08		0.7		0.7	0.11	13	5	13	5
			Moy		1.3			Moy	14	7
			%DS		38			%DS	20	28

Suite **Tableau 12.**

	Co P ng/l	Co D ng/l	Co DGT ng/l	P+D ng/l	P+DGT ng/l	Cr P ng/l	Cr D ng/l	Cr DGT ng/l	P+D ng/l	P+DGT ng/l
Lazaret										
14/04/11	1.4	16		18		36				
19/04/11	2.2	18	20	20	23	75		135		211
26/04/11	3.6	23	21	26	25	82		120		202
10/05/11	2.4	18	22	20	24	43		47		89
24/05/11	3.8	20	22	24	26	61		84		145
07/06/11	4.1	23	19	27	23	80		59		139
21/06/11	4.1	15	12	19	16	59		58		117
05/07/11	1.0	10	13	11	14	17		68		84
			Moy	21	21			Moy		141
			%DS	25	22			%DS		35
Cepet										
14/04/11	0.9	11		12		23				
19/04/11	0.7	11	13	12	14	20		121		140
26/04/11	1.8	14	12	15	14	38		87		125
10/05/11	1.5	11	11	12	12	31		47		78
24/05/11	0.8	9	14	10	14	24		84		109
07/06/11	1.5	11	11	13	13	17		63		81
21/06/11	0.8	8	9	9	10	17		69		86
05/07/11	0.3	10	10	10	11	7		36		43
			Moy	12	13			Moy		95
			%DS	17	13			%DS		35
Calvi										
12/04/11	0.7	7		8		23				
19/04/11	0.4	7	12	7	12	5		197		203
26/04/11	0.5	7	9	7	9	6		99		105
10/05/11	0.4	6	7	6	7	11		38		49
25/05/11	0.1	15	9	15	9	9		82		90
07/06/11	0.4	7	10	8	10	13		69		82
21/06/11	0.3	7	7	8	7	0.1		70		70
04/07/11	0.2	8	9	8	9	10		70		80
			Moy	8	9			Moy		97
			%DS	33	19			%DS		51

Suite **Tableau 12.**

	Cu P ng/l	Cu D ng/l	Cu DGT ng/l	P+D ng/l	P+DGT ng/l	Mn P ng/l	Mn D ng/l	Mn DGT ng/l	P+D ng/l	P+DGT ng/l
Lazaret										
14/04/11	53	939		992		59				
19/04/11	95	984	501	1079	597	103		953		1056
26/04/11	110	1170	566	1280	676	150		1004		1154
10/05/11	73	958	690	1031	764	155		941		1097
24/05/11	101	968	571	1069	672	280		875		1155
07/06/11	130	1128	460	1257	590	262		732		994
21/06/11	152	779	267	932	419	148		466		615
05/07/11	20	215	312	235	332	40		493		533
			Moy	984	579			Moy		943
			%DS	33	26			%DS		28
Cepet										
14/04/11	21	384		405		64				
19/04/11	21	367	128	388	149	48		963		1011
26/04/11	43	507	117	550	160	120		1026		1146
10/05/11	32	325	132	356	164	118		966		1083
24/05/11	12	150	178	162	190	44		499		543
07/06/11	35	325	144	360	178	89		422		511
21/06/11	10	180	249	190	259	51		311		362
05/07/11	6	146	113	152	118	19		341		360
			Moy	320	174			Moy		717
			%DS	44	25			%DS		49
Calvi										
12/04/11	25	116		142		22				
19/04/11	9	114	110	122	119	13		215		228
26/04/11	10	118	67	128	77	12		157		170
10/05/11	11	121	59	131	69	15		134		149
25/05/11	6	219	98	225	104	6		229		235
07/06/11	14	154	94	167	108	11		217		228
21/06/11	11	115	149	126	159	12		200		212
04/07/11	7	97	81	105	88	5		181		186
			Moy	143	103			Moy		201
			%DS	26	29			%DS		17

Suite Tableau 12.

	Ni P	Ni D	Ni DGT	P+D	P+DGT	Pb P	Pb D	Pb DGT	P+D	P+DGT
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Lazaret										
14/04/11	7.7	258		266		42	108		150	
19/04/11	19.2	261	260	281	279	112	153	152	264	263
26/04/11	18.9	271	254	290	273	114	201	142	315	256
10/05/11	11.6	236	246	247	258	80	153	154	233	234
24/05/11	17.1	251	311	268	328	123	171	136	294	260
07/06/11	18.3	258	232	276	250	125	166	103	291	228
21/06/11	21.4	243	174	265	196	112		69	112	180
05/07/11	6.1	216	229	222	235	22	59	70	81	92
			Moy	264	260			Moy	218	216
			%DS	8	16			%DS	42	29
Cepet										
14/04/11	5.2	232		237		21	44		65	
19/04/11	4.3	228	226	232	230	18	54	66	73	84
26/04/11	8.5	236	214	244	223	49	85	53	135	102
10/05/11	7.8	221	196	229	204	36	59	51	95	87
24/05/11	5.2	201	266	206	271	8	25	32	33	41
07/06/11	7.4	216	221	223	229	23	52	40	75	63
21/06/11	4.8	207	213	212	217	12	28	34	40	46
05/07/11	1.8	212	194	214	196	3	28	29	30	32
			Moy	225	224			Moy	68	65
			%DS	6	11			%DS	52	41
Calvi										
12/04/11	5.6	209		215		13	26		40	
19/04/11	2.2	219	274	222	276	3	26	41	29	44
26/04/11	2.4	204	192	206	194	5	25	32	30	38
10/05/11	3.9	160	178	164	182	6	10	28	16	34
25/05/11	1.5	221	227	223	228	3	30	22	33	25
07/06/11	3.6	189	227	192	230	14	21	13	35	26
21/06/11	2.2	183	183	186	185	7	26	35	33	42
04/07/11	1.3	184	200	185	201	2	29	24	31	26
			Moy	199	214			Moy	31	34
			%DS	10	16			%DS	22	24

Suite Tableau 12.

	Zn P	Zn D	Zn DGT	P+D	P+DGT	Hg P	Hg D	Hg DGT	P+D	P+DGT
	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l	ng/l
Lazaret										
14/04/11		1937				0.26	0.80		1.1	
19/04/11		2242	3087			0.19	0.93		1.1	
26/04/11		3036	2409			0.29	0.67		1.0	
10/05/11		2377	2588			0.43	1.14		1.6	
24/05/11		2186	1346			0.49	0.84		1.3	
07/06/11		2724	1252			0.22	0.71		0.9	
21/06/11		1873	605			0.30	0.41		0.7	
05/07/11		873	747			0.15	0.34		0.5	
								Moy	1.0	
								%DS	33	
Cepet										
14/04/11		812				0.14	0.47		0.6	
19/04/11		677	1286			0.22	0.46		0.7	
26/04/11		1259	547			0.23	0.46		0.7	
10/05/11		683	583			0.32	0.36		0.7	
24/05/11		155	436			0.07	0.36		0.4	
07/06/11		655	497			0.18	0.34		0.5	
21/06/11		300	548			0.13	0.24		0.4	
05/07/11		219	195			0.10	0.38		0.5	
								Moy	0.6	
								%DS	23	
Calvi										
12/04/11		403				0.20	0.27		0.5	
19/04/11		329	1602				0.25		0.3	
26/04/11		363	392				0.29		0.3	
10/05/11		137	284			0.13	0.47		0.6	
25/05/11		597	434			0.07	0.30		0.4	
07/06/11		348	915			0.12	0.26		0.4	
21/06/11		267	900			0.13	0.24		0.4	
04/07/11		184	597			0.08	0.28		0.4	
								Moy	0.4	
								%DS	28	

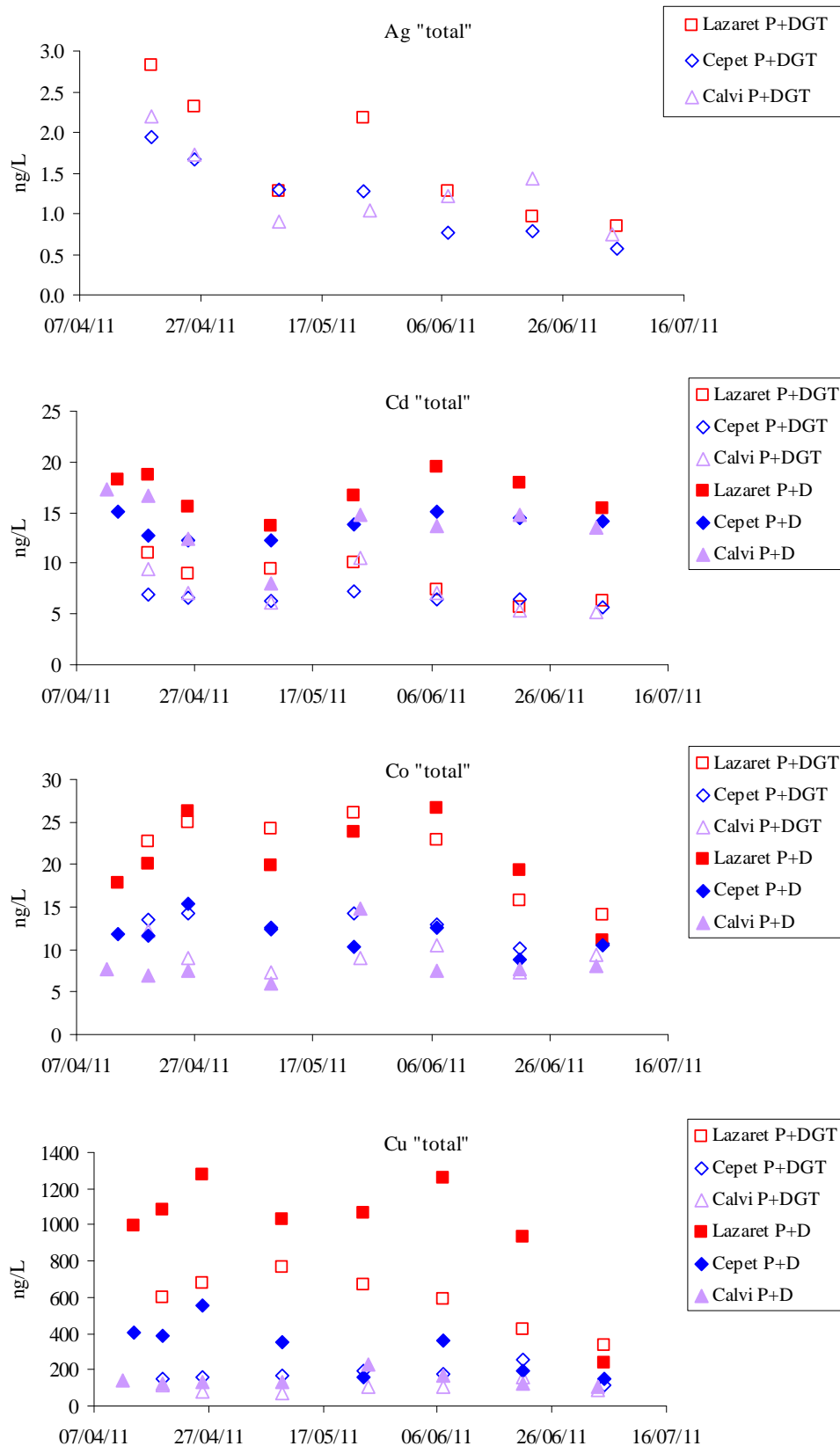
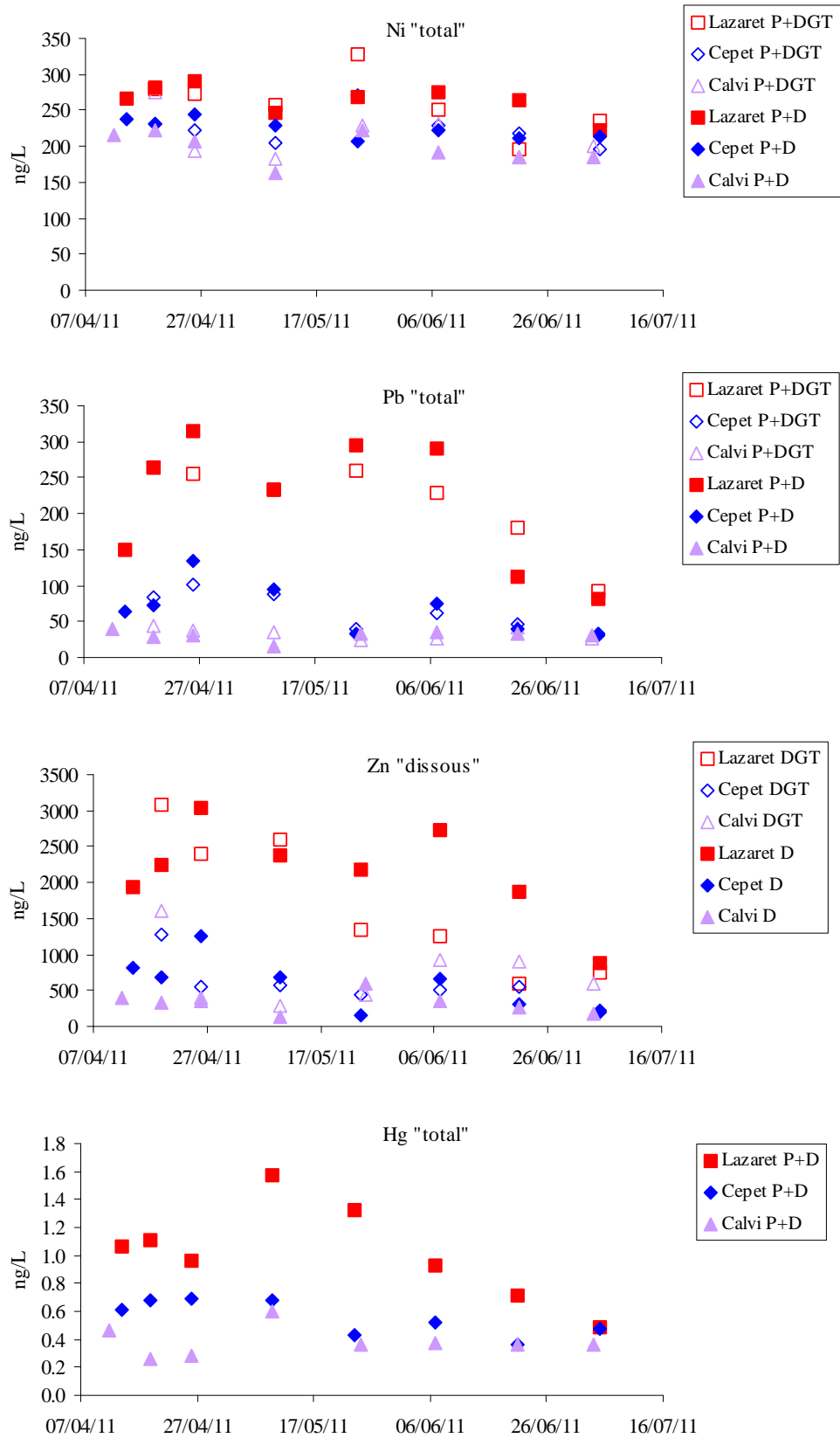


Figure 16: Evolution de la fraction "biodisponible" totale estimée en ng/l (P+D : métaux associés aux MES + métaux "dissous" après filtration à 0.4 μm ; P+DGT : métaux associés aux MES + métaux dissous sous forme labile).

Suite Figure 17.



3.2. Contaminants hydrophobes

Les concentrations dans la masse d'eau de différents contaminants hydrophobes a été réalisée par SBSE. Cette technique SBSE repose sur l'utilisation de dispositifs (polymère qui recouvre un barreau d'agitation aimanté) qui ne présentent pas de barrière physique comme les DGT (filtre + gel de diffusion). Ils sont placés directement dans un échantillon ponctuel d'eau "brute" (phase dissoute + MES). La fraction échantillonnée par ces systèmes sera représentative des formes "libres + complexes matière organique/contaminants ayant de l'affinité pour la phase absorbante de l'échantillonneur (polydiméthylsiloxane). Une partie plus ou moins importante (en fonction de leur K_{ow}) des molécules hydrophobes associées aux particules peut aussi être désorbée lors de l'extraction. Ce processus pourrait être d'autant plus important que les composés adsorbés sur les particules ont une affinité importante pour la phase absorbante et que la concentration en matières en suspension est importante (ce qui n'a pas été le cas sur les trois sites lors de la période de l'expérimentation).

Les mesures réalisées par SBSE sont une bonne approximation de la fraction "biodisponible" à un instant donné des contaminants sous forme dissoute et colloïdale, ainsi que de la partie la plus "labile" associée aux particules. Les Figure 13 et Figure 14 présentent l'évolution des contaminants hydrophobes mesurés par SBSE dont les concentrations sont supérieures aux limites de détection) et qui ont été aussi mesurés dans la chair des moules.

3.3. Calcul des BCF expérimentaux

Pour chacune des molécules quantifiées à la fois dans le biote et dans l'environnement, des facteurs de bioconcentration (BCF) expérimentaux ont été calculés selon la formule :

$$BCF_{\text{moules}} = C_{\text{moules}} / C_{\text{environnement}}$$

Les concentrations dans les moules sont exprimées en ng/kg de poids sec.

Les concentrations dans l'environnement sont exprimées en ng/l respectivement pour les métaux dans la fraction dissoute et particulaire (P+D) ou dans les DGT et la fraction particulaire (P+DGT)¹ ; dans les SBSE pour des composés hydrophobes.

Le BCF ainsi calculé, exprimé en l/kg, n'est pas une valeur constante mais varie dans le temps (Tableau 13 et Tableau 14) en suivant les phénomènes de bioaccumulation eux-mêmes résultant d'une interaction entre les facteurs physiologiques (reproduction, nutrition, accumulation), chimiques (transfert des contaminants, spéciation et biodisponibilité) et environnementaux (température, MES, Chl-a, COP, etc.).

Seules les valeurs correspondant à l'état de pseudo-équilibre doivent être considérées pour comparer les concentrations en contaminants dans la moule et son environnement. En effet, lors d'une cinétique de contamination à concentration constante, la valeur du BCF a théoriquement tendance à augmenter. Ce phénomène, masqué à la fois par la variabilité des mesures et celle des processus biologiques, ne s'observe pas toujours dans nos données. Par exemple, la mesure des

¹ Nous avons en effet fait l'hypothèse au paragraphe 4.1 que l'ensemble de la fraction particulaire mesurée par la technique décrite au paragraphe 2.4.4 était biodisponible.

concentrations en plomb dans les moules met en évidence l'atteinte d'un plateau en trois semaines quel que soit le site. Par ailleurs, la mesure de ce même métal dans les DGT au cours de l'expérience montre également une relative stabilité par site dans le temps. La variabilité des BCF calculés (Tableau 13) est donc liée à celle des mesures ponctuelles dans le milieu.

L'interprétation des résultats doit donc dans tous les cas tenir compte de la faible pertinence d'une mesure de BCF mettant en relation une mesure intégrée dans le biote, sans avoir toujours atteint l'équilibre, avec une mesure ponctuelle ou partiellement ponctuelle (somme d'une mesure intégrée par un DGT et d'une mesure ponctuelle dans les MES), hautement variable, dans le milieu. L'inertie du capteur n'est pas prise en compte dans ce mode de calcul.

Nom	date	Cd		Co		Cu		Ni		Pb		Zn		Hg
		BCF (P+D) (x10 ³)	BCF (P+DGT) (x10 ³)	BCF (P+D) (x10 ³)	BCF (P+DGT) (x10 ³)	BCF (P+D) (x10 ³)	BCF (P+DGT) (x10 ³)	BCF (P+D) (x10 ³)	BCF (P+DGT) (x10 ³)	BCF (P+D) (x10 ³)	BCF (P+DGT) (x10 ³)	BCF (D) (x10 ³)	BCF (DGT) (x10 ³)	BCF (P+D) (x10 ³)
Lazaret	19/04/11	50,7	87,6	41,2	35,8	8,6	15,6	4,3	4,3	13,5	13,6	98,3	71,4	250,0
Lazaret	26/04/11	61,2	108,8	31,6	32,8	7,5	14,2	3,9	4,1	13,7	16,8	69,4	87,5	322,0
Lazaret	10/05/11	54,1	84,1	29,0	24,1	7,7	10,3	3,1	3,0	16,0	15,9	64,2	58,9	192,5
Lazaret	24/05/11	48,5	82,4	30,4	28,1	7,0	11,1	3,4	2,8	13,4	15,2	85,9	139,5	228,5
Lazaret	07/06/11	35,0	95,1	20,7	24,3	6,2	13,3	2,9	3,2	12,9	16,4	56,5	122,9	324,4
Lazaret	21/06/11	40,4	121,3	28,2	33,4	7,0	15,5	3,6	4,8	34,1	21,2	85,0	263,0	392,9
Lazaret	05/07/11	50,0	125,1	53,9	42,3	27,4	19,4	6,3	5,9	38,4	33,8	183,8	214,8	558,0
Cepet	19/04/11	79,0	146,8	72,6	62,3	16,0	41,6	7,1	7,2	28,6	24,9	279,4	147,1	210,0
Cepet	26/04/11	91,9	157,5	68,1	73,0	13,1	45,1	5,7	6,3	19,5	25,9	161,4	371,5	290,0
Cepet	10/05/11	85,2	170,3	75,0	75,0	17,8	38,7	5,4	6,0	22,2	24,2	257,4	301,5	250,0
Cepet	24/05/11	77,5	155,1	100,7	71,9	36,4	31,0	5,4	4,1	64,2	51,6	1242,2	441,6	482,5
Cepet	07/06/11	65,8	164,6	63,5	63,5	15,1	30,6	4,3	4,2	28,8	34,2	303,0	399,3	348,0
Cepet	21/06/11	66,5	155,1	90,8	81,7	32,3	23,7	5,9	5,7	62,9	54,7	686,2	375,6	477,5
Cepet	05/07/11	67,8	158,2	77,6	70,6	34,0	43,9	7,2	7,9	58,7	55,1	781,9	878,1	338,0
Calvi	19/04/11	63,2	119,3	117,5	68,5	48,5	49,8	5,9	4,8	59,9	39,5	643,2	132,1	416,7
Calvi	26/04/11	91,1	156,2	113,9	88,6	50,3	83,5	7,8	8,3	51,5	40,6	548,0	507,4	383,3
Calvi	10/05/11	163,0	217,4	156,0	133,8	42,2	80,1	20,1	18,1	102,4	48,2	1949,2	940,3	198,3
Calvi	25/05/11	82,7	112,8	58,0	96,7	23,9	51,7	7,1	6,9	47,2	62,3	369,6	508,5	307,5
Calvi	07/06/11	103,1	206,2	121,5	97,2	38,2	59,0	23,1	19,3	54,6	73,5	726,3	276,2	325,0
Calvi	21/06/11	94,0	282,1	114,6	130,9	42,5	33,6	10,6	10,6	63,0	49,5	931,0	276,2	322,5
Calvi	04/07/11	123,2	320,3	126,1	112,1	46,8	55,8	8,6	7,9	49,1	58,5	1307,0	402,8	312,5

min	35,0	82,4	20,7	24,1	6,2	10,3	2,9	2,8	12,9	13,6	56,5	58,9	192,5
max	163,0	320,3	156,0	133,8	50,3	83,5	23,1	19,3	102,4	73,5	1949,2	940,3	558,0
moyenne	75,9	153,6	75,8	68,9	25,2	36,6	7,2	6,9	40,7	36,9	515,7	329,3	330,0
ET	29,7	61,6	38,9	33,3	15,7	21,6	5,2	4,4	23,6	18,1	506,3	238,5	97,0

Tableau 13 : Facteurs de bioconcentration (BCF) expérimentaux en l/kg calculés pour chacun des métaux.

Nom	Relève	BCF Acénaphthène (x10 ³)	BCF Anthracène (x10 ³)	BCF Benzo(a)anthracène (x10 ³)	BCF Benzo(a)pyrène (x10 ³)	BCF Benzo(b)fluoranthène (x10 ³)	BCF Benzo(k)fluoranthène (x10 ³)	BCF Chrysène (x10 ³)	BCF Fluoranthène (x10 ³)	BCF Naphtalène (x10 ³)	BCF Phénanthrène (x10 ³)	BCF Pyrène (x10 ³)
<i>Calvi</i>	19/04/11					[13 ; 39]		[18 ; 54]	[13,5 ; 40,5]	[3,7 ; 11,1]	[12,3 ; 36,8]	[8 ; 24]
<i>Calvi</i>	26/04/11							[14 ; 42]	2,1	[3 ; 9]	[10 ; 30]	1,1
<i>Calvi</i>	10/05/11							[12 ; 36]	[11,5 ; 34,5]	[2,9 ; 8,7]	[9,8 ; 29,3]	[18,5 ; 55,5]
<i>Calvi</i>	25/05/11								[6 ; 18]	[2,8 ; 8,4]	[8,5 ; 25,5]	[6,5 ; 19,5]
<i>Calvi</i>	07/06/11								[6 ; 18]	[2,7 ; 8,1]	[7,8 ; 23,3]	[5,5 ; 16,5]
<i>Calvi</i>	21/06/11									[2,7 ; 8,1]	[8 ; 24]	[2,5 ; 7,5]
<i>Calvi</i>	04/07/11			0,8		[18 ; 54]		[18 ; 54]	[15 ; 5]	[2,6 ; 7,8]	[8,5 ; 25,5]	[16 ; 48]
<i>Cepet</i>	19/04/11			0,8		[34 ; 102]	[10 ; 30]	[38 ; 114]	[24,5 ; 73,5]	6,9	[17 ; 51]	[15 ; 45]
<i>Cepet</i>	10/05/11			0,8		[34 ; 102]	[11 ; 33]	[23 ; 69]	[15 ; 45]	2,3	[10,5 ; 31,5]	[10,5 ; 31,5]
<i>Cepet</i>	24/05/11	0,7				[36 ; 108]	1,4	[24 ; 72]	1,1	0,2	[10,8 ; 32,3]	1,1
<i>Cepet</i>	07/06/11			0,9		[60 ; 180]	2,1	[33 ; 99]	4,2	0,1	[12 ; 36]	4,0
<i>Cepet</i>	21/06/11			1,2		[80 ; 240]	4,7	[36 ; 108]	[23,5 ; 70,5]	0,1	[11,8 ; 35,3]	[19 ; 57]
<i>Lazaret</i>	19/04/11			3,1	1,1	[169 ; 507]	9,0	[114 ; 342]	[70 ; 210]	[2,9 ; 8,7]	[8,3 ; 24,8]	[37,5 ; 112,5]
<i>Lazaret</i>	10/05/11			2,3	0,9	[206 ; 618]	8,0	[103 ; 309]	5,3	0,4	[13,8 ; 41,3]	3,6
<i>Lazaret</i>	24/05/11			1,7		[199 ; 597]	9,1	[85 ; 255]	3,2	0,2	[12,5 ; 37,5]	2,6
<i>Lazaret</i>	07/06/11		1,0	1,1		[138 ; 414]	4,1	9,3	2,3	0,5	0,7	1,2
<i>Lazaret</i>	21/06/11		1,3	1,3		16,8	3,6	5,1	1,6	0,2	0,9	1,3
<i>Lazaret</i>	05/07/11		[5 ; 15]	1,5		[146 ; 438]	6,9	11,3	2,0	0,4	1,9	1,7

Tableau 14 : Facteurs de bioconcentration (BCF) expérimentaux en l/kg pour chacun des HAPs.

Les valeurs en rouge et en gras correspondent à des vraies valeurs, calculées en à partir d'une concentration mesurée dans la moule et d'une concentration mesurée dans les SBSE. Les intervalles correspondent au rapport d'une concentration dans la moule et d'une mesure <LQ dans les SBSE (la vraie valeur étant comprise entre LD et LQ). Les valeurs >X correspondent au rapport d'une concentration dans la moule et d'une mesure <LD dans les SBSE. Les contaminants pour lesquels aucune valeur n'était disponible (pas de mesure dans le biote) n'ont pas été conservés dans le tableau final.

Nom	Relève	BCF PCB 101 (x10 ³)	BCF PCB 105 (x10 ³)	BCF PCB 118 (x10 ³)	BCF PCB 138 (x10 ³)	BCF PCB 153 (x10 ³)	BCF PCB 156 (x10 ³)	BCF PCB 180 (x10 ³)	BCF PCB 28 (x10 ³)	BCF PCB 52 (x10 ³)
<i>Calvi</i>	19/04/11	[3,5 ; 10,5]		> 4,7	[3 ; 9]	[6 ; 18]				[1,7 ; 5]
<i>Calvi</i>	26/04/11	[3,5 ; 10,5]		[1,6 ; 4,8]	[3 ; 9]	[5,8 ; 17,4]		> 2,4		
<i>Calvi</i>	10/05/11	[3 ; 9]		> 3,5	[2,6 ; 7,8]	[5,4 ; 16,2]		> 1,8		
<i>Calvi</i>	25/05/11	[2,5 ; 7,5]		> 2,9	[2,2 ; 6,6]	[4,4 ; 13,2]		> 1,8		[1 ; 3]
<i>Calvi</i>	07/06/11	[2,3 ; 6,8]		> 2,4	[2 ; 6]	[4,2 ; 12,6]		> 1,2		[1 ; 3]
<i>Calvi</i>	21/06/11	[2,5 ; 7,5]		[0,6 ; 1,8]	[1,8 ; 5,4]	[4 ; 12]		> 0,6		
<i>Calvi</i>	04/07/11	[2 ; 6]		[0,6 ; 1,8]	[1,6 ; 4,8]	[3,4 ; 10,2]		[0,2 ; 0,6]		
<i>Cepet</i>	19/04/11	[4,3 ; 12,8]		[2,2 ; 6,6]	[3,6 ; 10,8]	[8,4 ; 25,2]		> 4,1		[1 ; 3]
<i>Cepet</i>	10/05/11	[3,5 ; 10,5]		> 6,5	[3,2 ; 9,6]	[7,4 ; 21,2]				
<i>Cepet</i>	24/05/11	[3,8 ; 11,3]		[2,6 ; 7,8]	[3,8 ; 11,4]	[9,2 ; 27,6]				
<i>Cepet</i>	07/06/11	[3,5 ; 10,5]		[2 ; 6]	[4,2 ; 12,6]	[9,6 ; 28,8]		> 2,4		
<i>Cepet</i>	21/06/11	[4,3 ; 12,8]		> 7,6	[5,2 ; 15,6]	[19 ; 57]				
<i>Lazaret</i>	19/04/11	[7,3 ; 21,8]		> 15,3	[7,8 ; 23,4]	[33,2 ; 99,6]		> 11,8		[2,3 ; 7]
<i>Lazaret</i>	10/05/11	[7,3 ; 21,8]	[2,6 ; 7,8]	[5,6 ; 16,8]	[28,2 ; 84,6]	[71 ; 213]	> 5,5	[3,6 ; 10,8]	[1 ; 3]	[3 ; 9]
<i>Lazaret</i>	24/05/11	[10,3 ; 30,8]	[2,6 ; 7,8]	[8 ; 24]	[33,2 ; 99,6]	[83,4 ; 250,2]	> 5,5	> 9,4	[1 ; 3]	[3 ; 9]
<i>Lazaret</i>	07/06/11	[8 ; 24]	[2,8 ; 8,4]	[6 ; 18]	[30,2 ; 90,6]	[82,6 ; 247,8]	> 6	> 10	[1 ; 3]	[3 ; 9]
<i>Lazaret</i>	21/06/11	[10,8 ; 32,3]	[3 ; 9]	[8,4 ; 25,2]	[65,8 ; 197,4]	[64,4 ; 193,2]	[1,8 ; 5,4]	> 10	[0,7 ; 2]	[3 ; 9]
<i>Lazaret</i>	05/07/11	[8,3 ; 24,8]	[2,4 ; 7,2]	[6 ; 18]	[24,4 ; 73,2]	[71,6 ; 215,8]	> 5	> 8,2		[2,3 ; 7]

Tableau 15 : Facteurs de bioconcentration (BCF) expérimentaux en l/kg pour chacun des PCBs.

Les valeurs en rouge et en gras correspondent à des vraies valeurs, calculées en à partir d'une concentration mesurée dans la moule et d'une concentration mesurée dans les SBSE. Les intervalles correspondent au rapport d'une concentration dans la moule et d'une mesure <LQ dans les SBSE (la vraie valeur étant comprise entre LD et LQ). Les valeurs >X correspondent au rapport d'une concentration dans la moule et d'une mesure <LD dans les SBSE. Les contaminants pour lesquels aucune valeur n'était disponible (pas de mesure dans le biote) n'ont pas été conservés dans le tableau final.

Nom	Relève	BCF Aldrine (x10 ³)	BCF Isodrine (x10 ³)	BCF Endosulfan beta (x10 ³)	BCF op' DDD (x10 ³)	BCF pp' DDD (x10 ³)	BCF pp' DDE (x10 ³)	BCF pp' DDT (x10 ³)
Calvi	19/04/11	[15 ; 45]				[2,5 ; 7,5]	[6,25 ; 18,8]	
Calvi	26/04/11					[1,3 ; 4]	[4,8 ; 14,4]	
Calvi	10/05/11	[9,5 ; 28,5]				[1 ; 3]	[3,5 ; 10,5]	
Calvi	25/05/11			[4,4 ; 13,2]		[1 ; 3]	[2,3 ; 6,8]	
Calvi	07/06/11	[7 ; 21]				> 2	[2 ; 6]	
Calvi	21/06/11					[0,7 ; 2]	[1,5 ; 4,5]	
Calvi	04/07/11					[0,7 ; 2]	[1,5 ; 4,5]	
Cepet	19/04/11					> 6	[5,8 ; 17,3]	
Cepet	10/05/11					[1 ; 3]	[3,3 ; 9,8]	
Cepet	24/05/11					[1 ; 3]	[2,5 ; 4,5]	
Cepet	07/06/11	[32,5 ; 97,5]	10,1	[4,4 ; 13,2]		> 2	[1,8 ; 5,3]	
Cepet	21/06/11	[36,5 ; 109,5]	7,4	[10,6 ; 31,8]		> 2,5	[2,3 ; 6,8]	
Lazaret	19/04/11	[41,5 ; 124,5]		[10,6 ; 31,8]		[2,5 ; 7,5]	[5,3 ; 15,8]	> 12,9
Lazaret	10/05/11	[43 ; 129]		[7,8 ; 23,4]	[2,2 ; 6,6]	[2,8 ; 8,5]	[4,3 ; 12,8]	[7 ; 21]
Lazaret	24/05/11	[57,5 ; 172,5]		[15,2 ; 45,6]	[2,4 ; 7,2]	[2,5 ; 7,5]	[4,3 ; 12,8]	[7,4 ; 22,2]
Lazaret	07/06/11	[57,5 ; 172,5]			[2,6 ; 7,8]	[2,17 ; 6,5]	[3,8 ; 11,3]	[7 ; 21]
Lazaret	21/06/11	[53,5 ; 160,5]			[2,6 ; 7,8]	[2 ; 6]	[4,3 ; 12,8]	
Lazaret	05/07/11	[49 ; 147]			[2,4 ; 7,2]	[1,7 ; 5]	[3,5 ; 10,5]	[7 ; 21]

Tableau 16 : Facteurs de bioconcentration (BCF) expérimentaux en l/kg pour chacun des pesticides.

Les valeurs en rouge et en gras correspondent à des vraies valeurs, calculées en à partir d'une concentration mesurée dans la moule et d'une concentration mesurée dans les SBSE. Les intervalles correspondent au rapport d'une concentration dans la moule et d'une mesure <LQ dans les SBSE (la vraie valeur étant comprise entre LD et LQ). Les valeurs >X correspondent au rapport d'une concentration dans la moule et d'une mesure <LD dans les SBSE. Les contaminants pour lesquels aucune valeur n'était disponible (pas de mesure dans le biote) n'ont pas été conservés dans le tableau final.

Hormis pour le mercure, les BCF calculés pour les métaux varient significativement entre les stations. Ce résultat est mis en évidence par des tests non-paramétriques de Kruskal-Wallis. En particulier, les BCF calculés au Lazaret sont systématiquement significativement inférieurs à ceux calculés à Calvi et à Cepet, mettant une fois encore en évidence l'influence des conditions trophiques sur les phénomènes de bioaccumulation. La croissance joue alors comme un facteur de dilution.

Pour la plupart des contaminants métalliques, les variations importantes à Calvi ne nous permet pas de déduire l'atteinte de l'équilibre des BCF (P+D / P+DGT). En ce qui concerne les mesures réalisées à Cepet et au Lazaret, les BCF pour le cadmium, le cobalt, le nickel, le cuivre (P+DGT) et dans une moindre mesure le zinc sont relativement stables au cours de l'étude. Toujours pour ces stations, le BCF mercure augmente significativement à partir du 24 mai sans atteindre de plateau à la fin de l'expérience. Le même type de résultat est observé pour le plomb avec un décalage dans le temps entre les deux stations.

Compte tenu du nombre et de la variabilité des BCF calculés pour les composés organiques, il semble difficile de tirer des conclusions raisonnables. En effet, dans la plupart des cas, la mesure dans les SBSE était inférieure à la limite de quantification et seuls des intervalles ont pu être estimés pour les BCF. Or, nous constatons que lorsqu'une vraie valeur de BCF est obtenue, c'est-à-dire lorsqu'une concentration a été mesurée à la fois dans la moule et le SBSE, celle-ci peut être totalement en dehors des intervalles estimés pour les prélèvements précédents ou suivants. L'exemple des BCF calculés pour le phénanthrène est très parlant : pour le Lazaret, les BCF calculés pour les trois premiers prélèvements sont de l'ordre de $2,2 \cdot 10^4$ l/kg alors que les valeurs vraies calculées pour les trois suivants sont de l'ordre de 10^3 l/kg, soit près de 20 fois inférieures. L'évolution des BCF dans le temps ne peut à elle seule expliquer cette variabilité. Des erreurs liées à l'estimation de la mesure dans les SBSE lorsque celle-ci est proche de la limite de quantification peuvent être en cause. La non prise en compte de l'inertie du capteur décrite ci-dessus peut également être avancée. Les résultats de l'expérience ne permettent cependant pas de l'affirmer. Par ailleurs, même s'il n'est pas possible de le vérifier statistiquement compte tenu des limites décrites auparavant, une différence entre les sites est observée pour les BCF, les valeurs maximales étant mesurées au Lazaret (sauf pour les DDTs et le naphthalène). Cette différence peut atteindre un facteur 10 comme pour le PCB 153.

L'utilisation des SBSE pour mesurer la concentration en contaminants organiques dans le milieu, dans les conditions dans lesquelles ils ont été utilisés, est donc partiellement remise en cause par cette expérience.

L'expérience met donc très clairement en évidence que pour comparer la concentration en contaminant dans le biote à une NQE exprimée dans l'eau, l'application d'un BCF unique à l'échelle de la façade méditerranéenne peut conduire à des erreurs importantes.

Les BCF calculés expérimentalement dans la présente étude ont été comparés à des valeurs de la littérature (Tableau 17). Les valeurs calculées lors de la présente étude sont du même ordre de grandeur que celles données par Casas (2005) pour les métaux. Par contre, elles sont globalement plus importantes que celles fournies par Andral et Sargian (2010) calculées pour la plupart à partir des $\log K_{ow}$.

En ce qui concerne les BCF pour les composés hydrophobes, le faible nombre de valeurs vraies semble correspondre aux valeurs trouvées dans la littérature pour l'anthracène, le benzo(a)anthracène et le naphthalène. Pour les autres, les conclusions doivent demeurer prudentes.

Les valeurs obtenues par Casas (2007) sur des sommes de contaminants ont été reportées pour information. Compte tenu du fait que beaucoup de mesures dans les SBSE sont inférieures à la limite de détection et que l'addition de telles valeurs n'a pas vraiment de sens, les erreurs s'additionnant, nous avons fait le choix de ne pas estimer de BCF pour des sommes.

Contaminant	BCF moules convertis en l/kg	Références
Cadmium	$5 \cdot 15 \cdot 10^4$ 10^4	Casas, 2005 Andral et Sargian, 2010
Cuivre	$1 - 2 \cdot 10^4$	Casas, 2005
Mercure	$1 \cdot 2 \cdot 10^5$ 10^5	Casas, 2005 Andral et Sargian, 2010
Nickel	$2,7 \cdot 10^2$	Andral et Sargian, 2010
Plomb	$7 \cdot 30 \cdot 10^4$ $2,279 \cdot 10^3$	Casas, 2005 Andral et Sargian, 2010
Zinc	$2,4 \cdot 2,6 \cdot 10^5$	Casas, 2005
PCB ₇	$3 \cdot 10^5$	Casas, 2007
DDT ₆	$4 \cdot 6 \cdot 10^5$	Casas, 2007
HCH ₃	$1-3 \cdot 10^3$	Casas, 2007
HAP ₁₅	$2-4 \cdot 10^4$	Casas, 2007
Anthracène	$2,6 \cdot 10^2$	Andral et Sargian, 2010
Benzo(a)anthracène	$0,7 - 3,18 \cdot 10^3$	Yakan et al., 2011
Benzo(a)pyrène	$1,2 \cdot 10^4$	Andral et Sargian, 2010
Fluoranthène	10^4	Andral et Sargian, 2010
Naphtalène	38	Andral et Sargian, 2010

Tableau 17 : Valeurs de BCF en l/kg obtenues dans la littérature.

4. Conclusions

Les objectifs principaux de l'étude présentée étaient d'évaluer : le facteur de bioaccumulation in situ de la moule *Mytilus galloprovincialis* pour un certain nombre de contaminants chimiques métalliques et organiques hydrophobes ; la complémentarité et la représentativité des techniques basées sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs et d'organismes biointégrateurs (notamment dans le cadre de la mise en œuvre du volet chimie de la DCE) ; les possibilités d'utiliser des organismes "intégrateurs" pour estimer des concentrations dans l'eau de contaminants sous forme "biodisponible". D'autres études du même genre avaient déjà été menées sans pour autant s'intéresser à un nombre aussi important de contaminants. Par ailleurs, plusieurs techniques complémentaires de mesure de la contamination chimique dans la colonne d'eau ont ici été déployées en même temps sur des mêmes sites faisant de cette étude un travail original.

Dix-neuf BCF expérimentaux ont finalement pu être déterminés et comparés à la littérature. Ces derniers ont été calculés en comparant des données dans le biote et des concentrations totales dans l'eau, sans véritable souci de la part de chacune des voies particulière et dissoute dans le processus de bioconcentration. Cette approximation, dont nous sommes conscients, masque peut-être une grande partie des résultats.

L'ensemble des données de cette étude est intégré dans le modèle statistique développé à partir des données du réseau RINBIO (Bouchoucha et Andral, 2010) afin de déterminer des concentrations en contaminants dans l'eau à partir de mesures dans le biote quel que soit le niveau trophique de la zone.

5. Références

Andral B. (2010). RINBIO 2009 : Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée : résultats de la campagne 2009. RST.DOPLER/PAC/10-15, novembre 2010.

Andral B., Sargian P. (2010). Directive Cadre Eau - District « Rhône et Côtiers méditerranéens » Contrôles de surveillance/opérationnel (campagne DCE 2009). RST.DOPLER/PAC/10-19, décembre 2010.

Andral B. et Stanisiere J.Y. (1999) Réseaux Intégrateurs Biologiques. RINBIO. Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée: résultats de la campagne 1998. IFREMER, Toulon, France.

Andral B., Stanisiere J.Y., Sauzade D., Damier E., Thebault H., Galgani F. and Boissery P., (2004) Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. Mar. Pollut. Bull. 49, 704-712.

Arzlan Z., N. Ertas, J. F. Tyson, P. C. Uden, and Denoyer E. R. (2000). Determination of trace elements in marine plankton by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Fresenius Journal of Analytical Chemistry 366:273-282.

Bouchoucha M., Andral B. (2010) RINBIO 2010 : Surveillance de la contamination chimique en Méditerranée basée sur les capacités accumulatrices de la moule - détermination d'une réponse universelle de capteur. RST.DOPLER/PAC/10-14, septembre 2010.

Casas S. (2005) Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Ph.D. thesis, Université du Sud-Toulon-Var, 314 p.

Casas S. (2007) Modélisation de la bioaccumulation des contaminants organiques (PCB, DDT et HAP) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Rapport Ifremer RST/IER/PAC/07-14. 241 p.

Casas S. and Bacher C. (2006) Modelling trace metal (Hg and Pb) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, applied to environmental monitoring. Journal of Sea Research, vol. 56, 2, 168-181.

Casas S., Gonzalez J-L., Andral B. and Cossa D. (2008) Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus Galloprovincialis*): Impact of physiology. Environmental Toxicology and Chemistry, Vol. 27, 7, 1543-1552.

Chiffolleau J-F., Auger D. et Chartier E. (2002) Dosage de certains métaux traces (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquide-liquide. *Méthodes d'analyse en milieu marin*. Editions IFREMER, Plouzané, France, 40 p.

Chiffolleau J-F., Auger D., Boutier B. Rozuel E. et Truquet I. (2003) Dosage de certains métaux dans les sédiments et les matières en suspension par absorption. *Méthodes d'analyse en milieu marin*. Editions IFREMER, Plouzané, France.

Cossa D., Coquery M., Nakhlé K. et Claisse D. (2002) Dosage du mercure et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. *Méthodes d'analyse en milieu marin*. Editions IFREMER, Plouzané, France.

Cossa D., Averty B., Bretaudeau J. et Senard A.S. (2003) Spéciation du mercure dissous dans les eaux marines. *Méthodes d'analyse en milieu marin*. Technical report. Ifremer, France.

Cullen, J. T., M. P. Field, and Sherrell R. M. (2001). Determination of trace elements in filtered suspended marine particulate material by sector field HR-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16:1307-1312.

Danielsson L.G., Magnusson B., Westerlund S. and 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*, 1994, 367, 546-548.

Davison W. and 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.

Dunn R.J.K., Teasdale P.R., Warnken J. and Schleich R.R. (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.

Gimpel J., Zhang H. and Davison W. (2003) In-situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis and filtration. *Env. Sci. Technol.* 37, 138-146.

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

Gonzalez J-L., Munaron D., Sargian P., Guyomarch J., Van Ganse S., Andral B. et Tomasino C. (2011) Campagne DCE 2009: utilisation des échantillonneurs passifs (DGT, POCIS, SBSE) pour l'évaluation de l'état chimique de masses d'eau méditerranéennes. Rapport final, Convention IFREMER / Agence de l'Eau RMC. 52p.

Hummel H., Modderman R., Amiard-Triquet C., Rainglet F., van Duijn Y., Herssevoort M., de Jong J., Bogaards R., Bachelet G., Desprez M., Marchand Sylvand B.J., Amiard J.C., Rybarczyk H., de Wolf L. (1997) A comparative study on relation between copper and condition in marine bivalves and the relation with copper in the sediment. *Aquatic Toxicology* 38, 165-181.

Kantin R. et Pergent-Martini C. (2007) Monitoring de la qualité des eaux et de l'environnement marin - Rapport final ó Région Corse. Programme INTERREG IIIA Sardaigne / Corse/ Toscane, MONIQUA, N°MCD IIIA-03/08, Convention Ifremer PAC - Equipe Ecosystèmes Littoraux & Collectivité Territoriale de Corse, 222 p.

- Meylan S., Odzak N., Behra R. and Sigg L. (2004) Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta*. 510, 91-100.
- Mubiana V.K., Vercauteren K., Blust R. (2006) The influence of body size, condition index and tidal exposure on the variability in metal bioaccumulation in *Mytilus edulis*. *Environmental Pollution* 144, 272-279.
- Munksgaard N. C. and Parry D.L. (2003) Monitoring of labile metals in turbid coastal seawater using diffusive gradients in thin-films. *Journal of Environmental Monitoring*, 5, 145-149.
- Odzak N., Kistler D., Xue H. B. and 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.
- Pettersson, R. P. and Olsson M. (1998). A nitric acid hydrogen peroxide digestion method for trace element analysis of milligram amounts of plankton and periphyton by total-reflection x-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13:609-613.
- Philipps D.J.H. (1976) The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper: effects of environmental variables on uptake of metals. *Mar. Biol.* 38, 59-69.
- Rainbow P.S. (2002) Trace metal concentrations in aquatic invertebrates: why and so what? *Environ. Pollut.*, 120, 59-69.
- Philipps D.J.H., Rainbow P.S. (1989) Strategies of trace metal sequestrations in aquatic organisms. *Marine Environmental Research* 28, 207-210.
- Roy G., Vuillemin R. and Guyomarch J. (2005) On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GC/MS. *Talanta*, 66, 5406546.
- Stanisière J.Y., Kantin R., Andral B. (non publié) Variation du facteur de concentration des métaux lourds selon le rendement d'assimilation trophique chez *Mytilus galloprovincialis* : Implications dans la biosurveillance spatiale en milieux trophiquement hétérogènes.
- Stanisière J-Y., Sauzade D., Andral B. et Beliaeff B. (2002) Bioaccumulation des contaminants chimiques chez *Mytilus galloprovincialis*: Etude de la covariance entre le facteur de concentration de contaminants organiques et métalliques et l'indice de condition des moules. Implication à la bio-surveillance active de la contamination côtière en milieux trophiquement hétérogènes : Exemple du réseau Rinbio. Novembre 2002- Rapport interne DEL/TL, 29 p.
- Sunda W.G. and Huntsman S.A. (1991) The use of chemiluminescence and ligand competition with EDTA to measure copper concentration and speciation in seawater. *Mar. Chem.* 36, 1-4.
- Twiss M.R. and Moffet J.W. (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.

Webb J.A., Keough M.J. (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: 22-229.

Xue H. and Sunda W.G. (1997) Comparison of [Cu super(2+)] measurements in lake water determined by ligand exchange and cathodic stripping voltammetry and by ion-selective electrode. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1902-1909.

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

ANNEXE 1

SBSE: liste des composés ciblés

HAP	PCB	Pesticides
Naphtalène	PCB 7	Alpha-BHC
Benzothiophène	PCB 28	Beta + Gamma-BHC
Biphényl	PCB 52	Delta-BHC
Acénaphtylène	PCB 35	Aldrine
Acénaphène	PCB 101	Endosulfan
Fluorène	PCB 135	Isodrine
Dibenzothiophène	PCB 105	Dieldrine
Phénantrène	PCB 138	Endrine
Anthracène	PCB 118	Alachlore
Fluoranthène	PCB 153	Atrazine
Pyrène	PCB 156	Metolachlore
Benzo[a]anthracène	PCB 180	Metazachlore
Chrysène	PCB 169	Endosulfan sulfate
Benzo[b+k]fluoranthène		2,4'-DDE
Benzo[e]pyrène		4,4'-DDE
Benzo[a]pyrène		2,4'-DDD
Pérylène		4,4'-DDD
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène		2,4'-DDT
Dibenzo(a,h)anthracène		4,4'-DDT
Benzo(g,h,i)pérylène		

Limites de quantification des contaminants dans les SBSE (ng/l).

HAPs	LQ	Pesticides	LQ	PCBs	LQ
Naphtalène	1,0	Alpha_BHC	0,6	PCB_7	0,3
Benzothiophène	0,1	beta_BHC	0,9	PCB_28	0,3
Biphényl	0,1	gamma_BHC	0,7	PCB_52	0,3
Acénaphtylène	0,2	Diazinon	0,6	PCB_35	0,4
Acénaphène	0,2	Delta_BHC	0,8	PCB_101	0,4
Fluorène	0,4	Aldrine	0,2	PCB_135	0,4
Dibenzothiophène	0,1	Endosulfan alpha	0,5	PCB_105	0,5
Phénantrène	0,4	Endosulfan beta	0,5	PCB_138	0,5
Anthracène	0,1	Isodrine	0,2	PCB_118	0,5
Fluoranthène	0,2	Dieldrine	0,5	PCB_153	0,5
Pyrène	0,2	Endrine	0,5	PCB_156	0,6
Benzo[a]anthracène	0,2	Alachlore	1,1	PCB_180	0,5
Chrysène	0,1	Metolachlore	0,9	PCB_169	0,4
benzo[b]fluoranthène	0,1	Metazachlore	1,4		
Benzo[k]fluoranthène	0,1	Endosulfan sulfate	1,1		
Benzo[e]pyrène	0,1	2,4'_DDE	0,3		
Benzo[a]pyrène	0,1	4,4'_DDE	0,4		
Pérylène	0,1	2,4'_DDD	0,5		
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	0,1	4,4'_DDD	0,6		
Dibenzo(a,h)anthracène	0,1	2,4'_DDT	0,5		
Benzo(g,h,i)pérylène	0,2	4,4'_DDT	0,5		

ANNEXE 2 : liste de substances analysées dans la chair de moules, méthodes et limites de détection

Contaminant	Méthode analytique	Limite de détection
Alachlore	GC/ECD	10 µg/kg
Atrazine	GC/MS	20 µg/kg
Pentabromodiphényléther	GC/MS	10 µg/kg
Octabromodiphényléther	GC/MS	10 µg/kg
Décabromodiphényléther	GC/MS	25 µg/kg
Chloroalcanes C10-C13	GC/MS	100 µg/kg
Chlorfenvinphos	GC/MS	5 µg/kg
Ethylchlorpyrifos	GC/MS	2 µg/kg
Aldrine	GC/ECD	1 µg/kg
Dieldrine	GC/ECD	1 µg/kg
Endrine	GC/ECD	1 µg/kg
Isodrine	GC/ECD	1 µg/kg
DDT	GC/ECD	1 µg/kg
Di(2-ethylhexyl)phtalate	GC/MS	100 µg/kg
Diuron	LC/MS/MS	10 µg/kg
Endosulfan	GC/ECD	1 µg/kg
Hexachlorobenzène	GC/ECD	1 µg/kg
Hexachlorobutadiène	GC/ECD	10 µg/kg
Lindane	GC/ECD	0,1 µg/kg
Isoproturon	LC/MS/MS	10 µg/kg
4-Nonylphénol	GC/MS	10 µg/kg
4-ter-octylphénol	GC/MS	10 µg/kg
Pentachlorobenzène	GC/ECD	10 µg/kg
Pentachlorophénol	GC/ECD	10 µg/kg
HAPs	GC/MS	1 à 10 µg/kg
PCBs	GC/ECD	0,2 à 1 µg/kg
Simazine	GC/MS	20 µg/kg
Tributylétain	GC/MS	2 µg/kg
Trichlorobenzène	Purge and trap/GC	10 µg/kg
Trifluraline	GC/MA	1 µg/kg
Mercure	Vapeur froide ó fluorescence atomique	0,01 mg/kg
Cadmium	GFAAS	0,1 mg/kg
Plomb	GFAAS	0,1 mg/kg
Nickel	GFAAS	0,1 mg/kg
Arsenic	Hydrures ó fluorescence atomique	0,1 mg/kg
Chrome	GFAAS	0,1 mg/kg
Cuivre	AAS	0,1 mg/kg
Zinc	AAS	0,1 mg/kg
Argent	GFAAS	0,1 mg/kg
Benzène	Purge and trap/GC/MS	10 µg/kg

	RINBIO
	DCE- Annexes IX et X
	Communs RINBIO/DCE ó Annexes IX et X

GF : Four graphite

AAS : Spectrométrie d'absorption atomique

GC : Chromatographie en phase gazeuse

MS : Spectrométrie de masse

ECD : Détecteur à capture d'électron

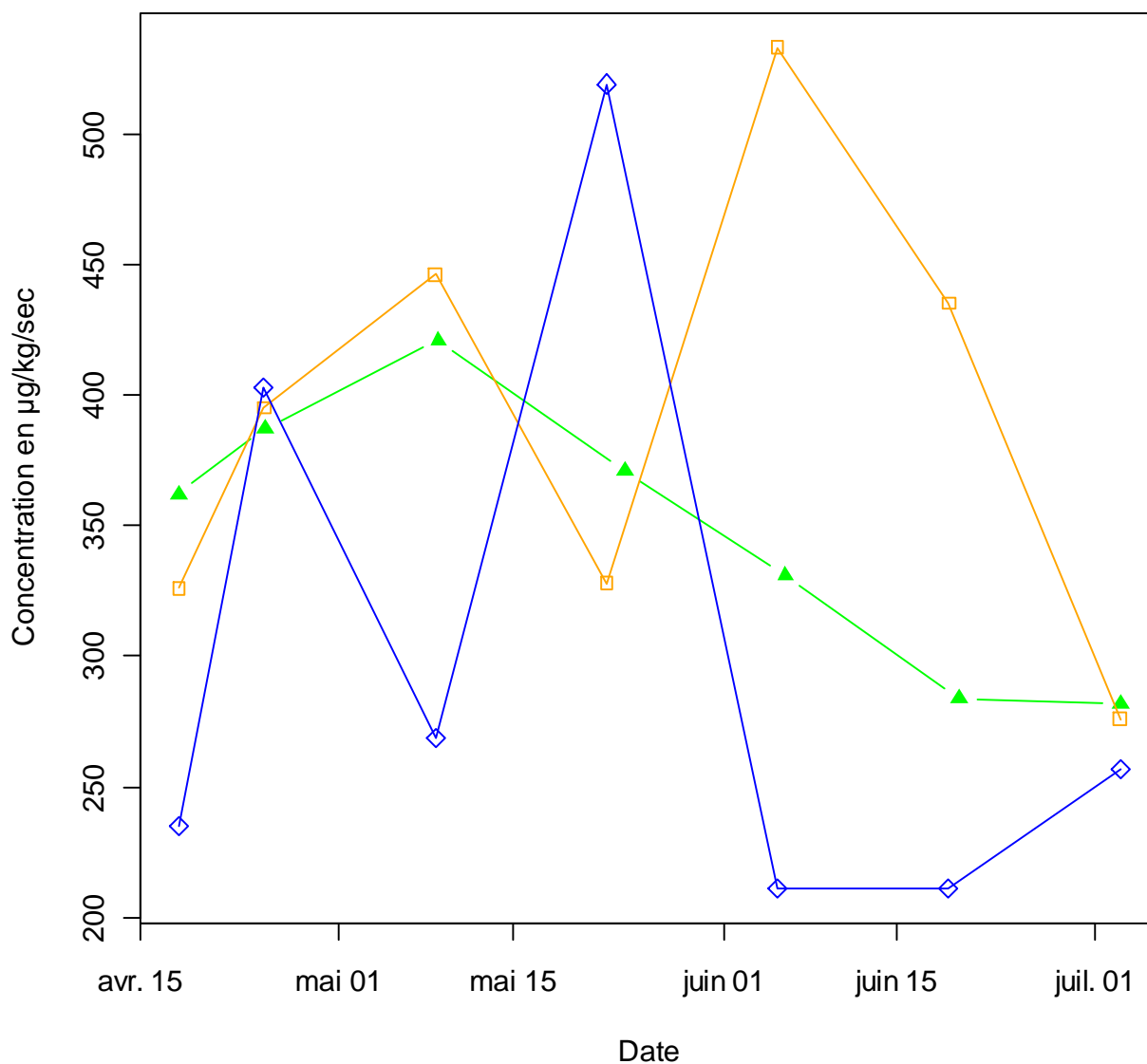
LC : Chromatographie liquide

Ionisation chimique à ion négatif

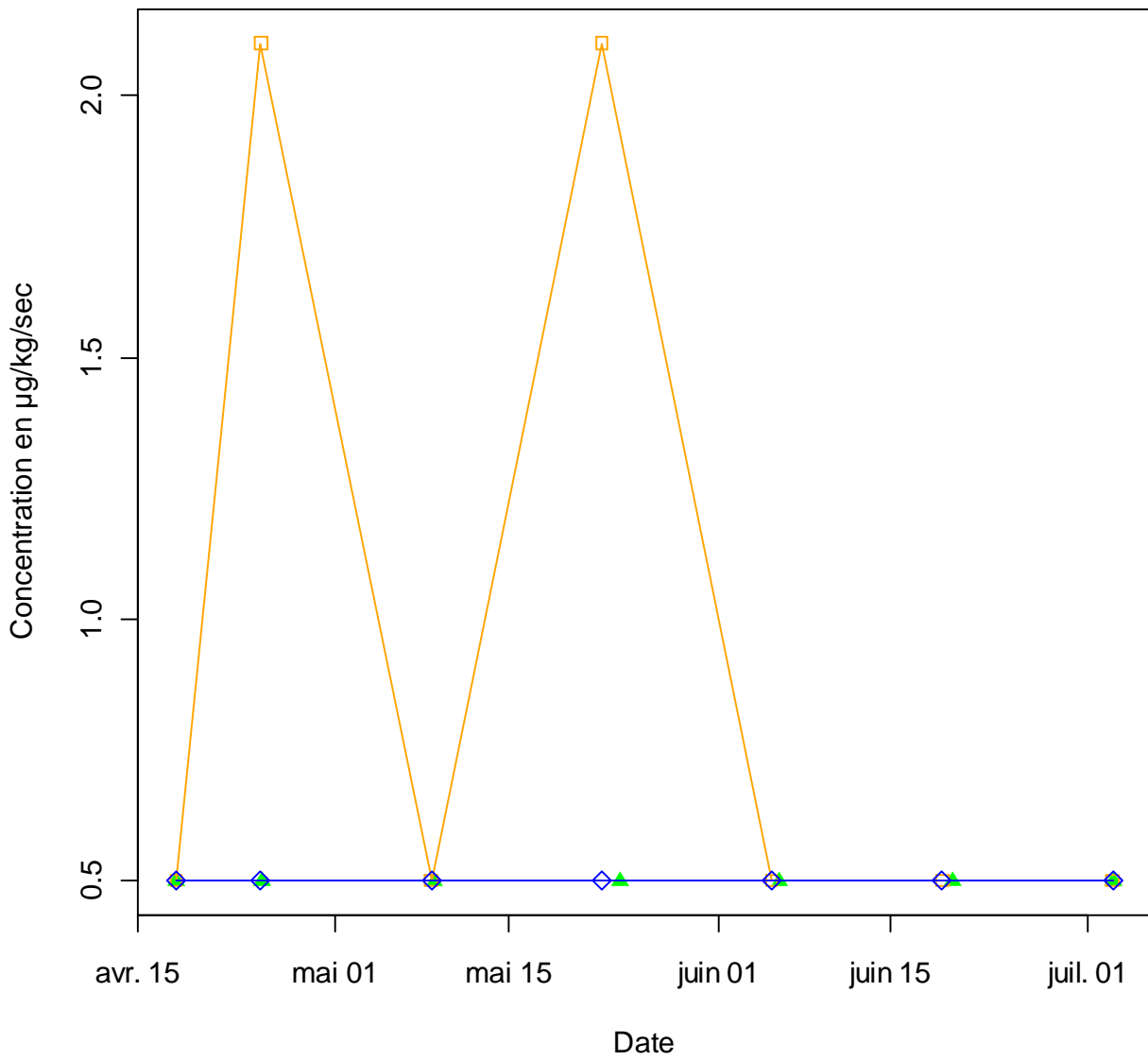
ANNEXE 3

Evolution des concentrations en composés hydrophobes dans les moules au cours de l'expérience (bleu : baie du Lazaret ; orange : cap Cepet ; vert : Calvi). Seuls les composés présentant des valeurs au-dessus des limites de détection sont représentés.

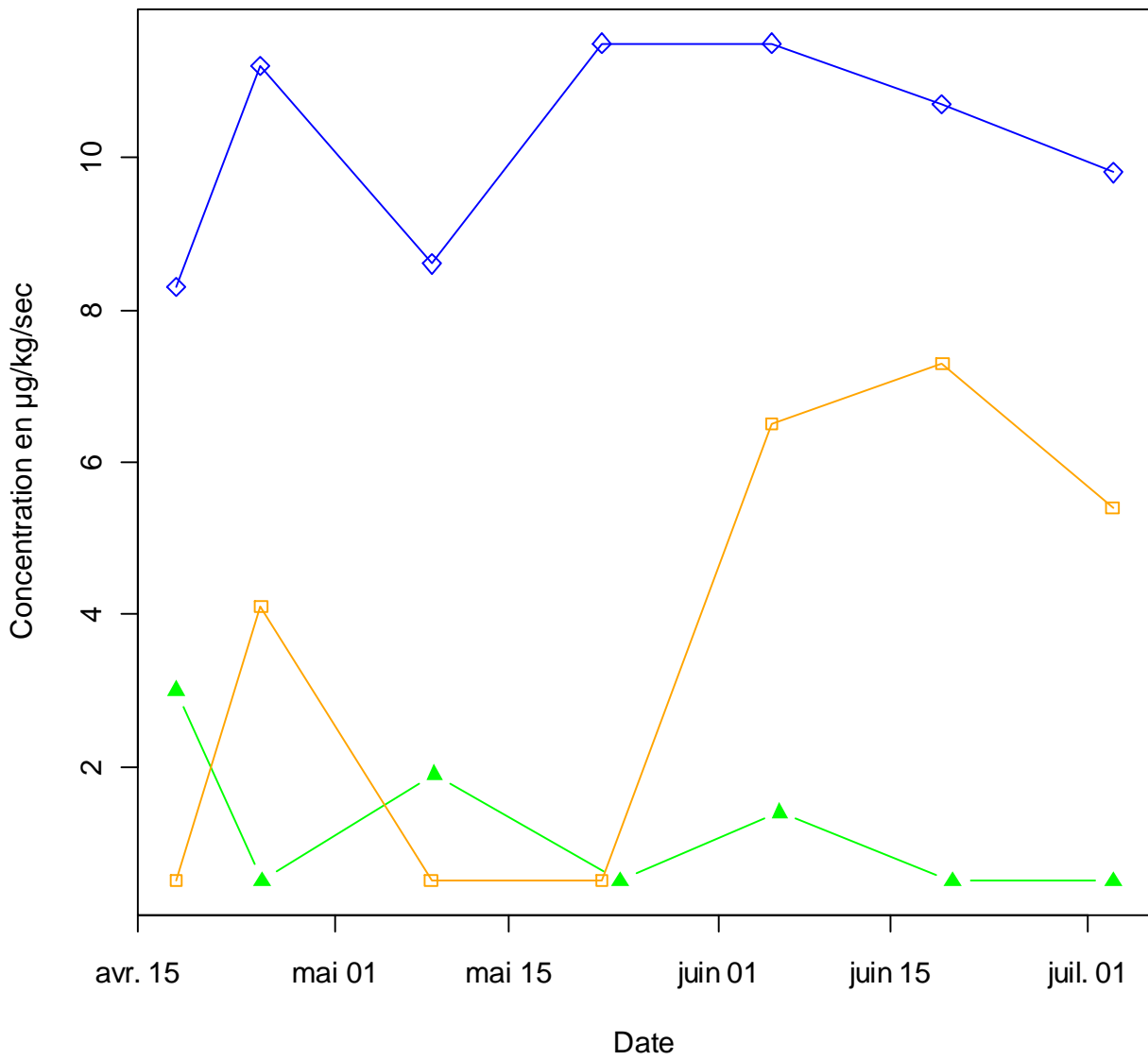
4-para-nonylphénol

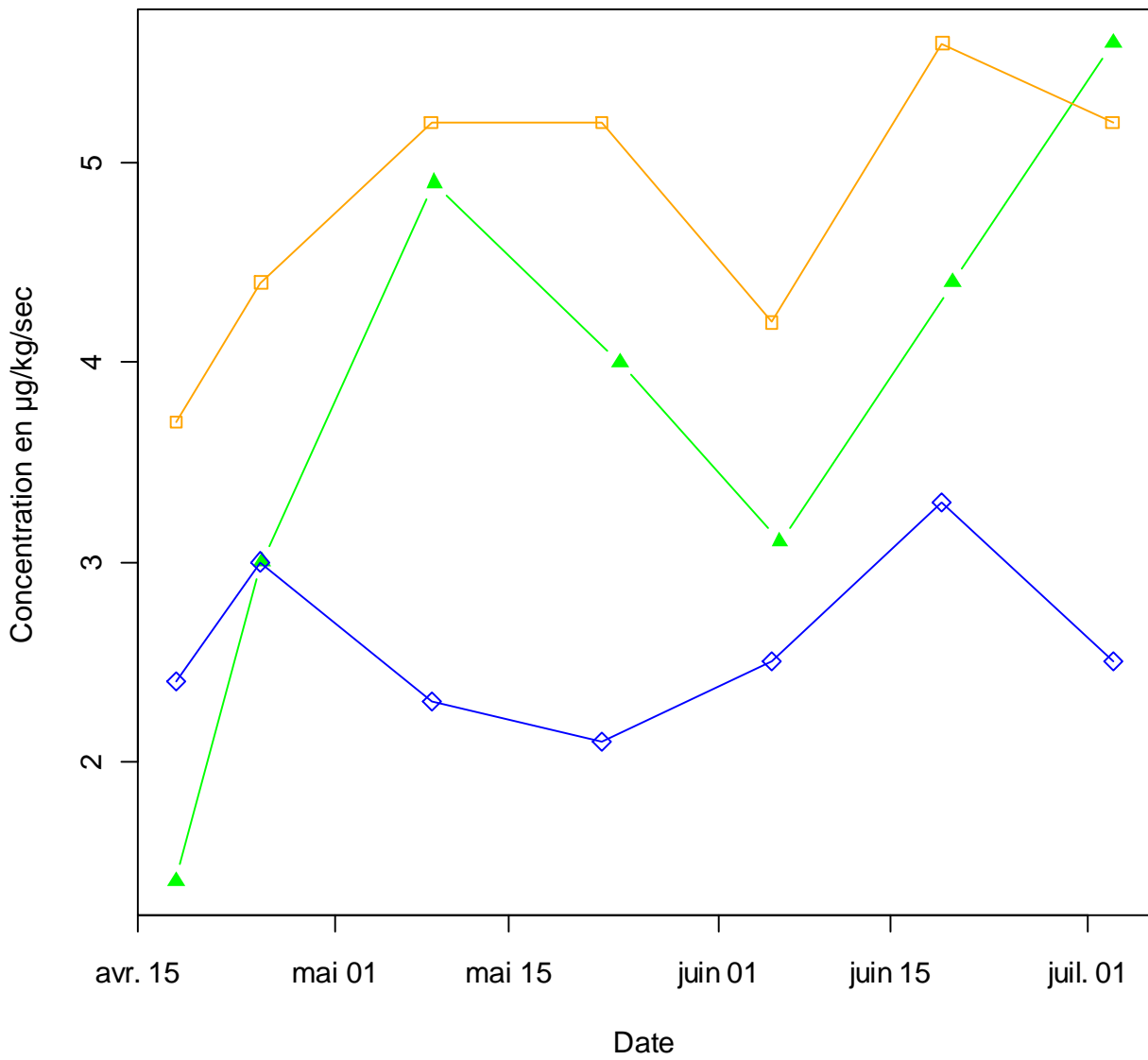


Acénaphène

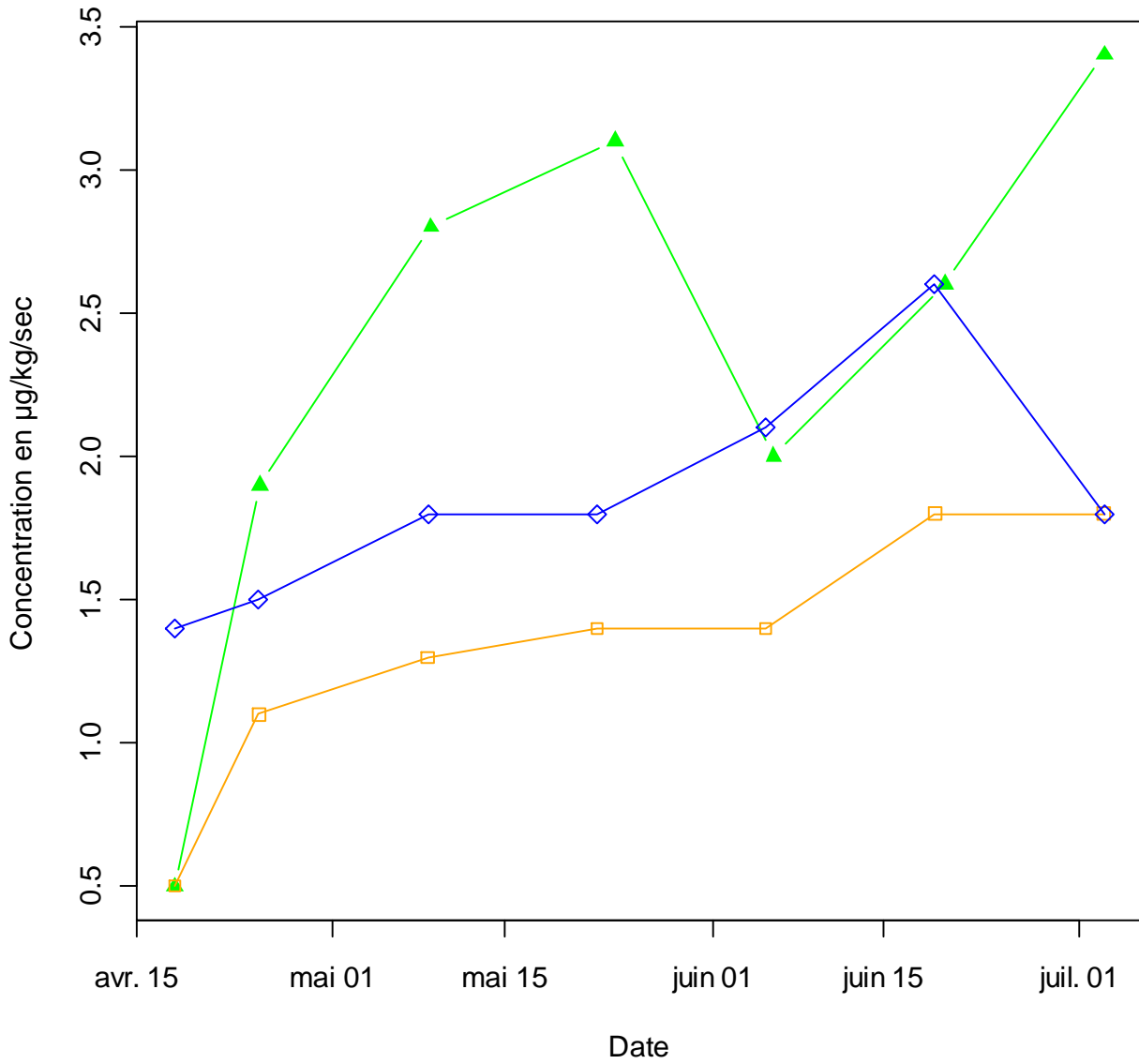


Aldrine

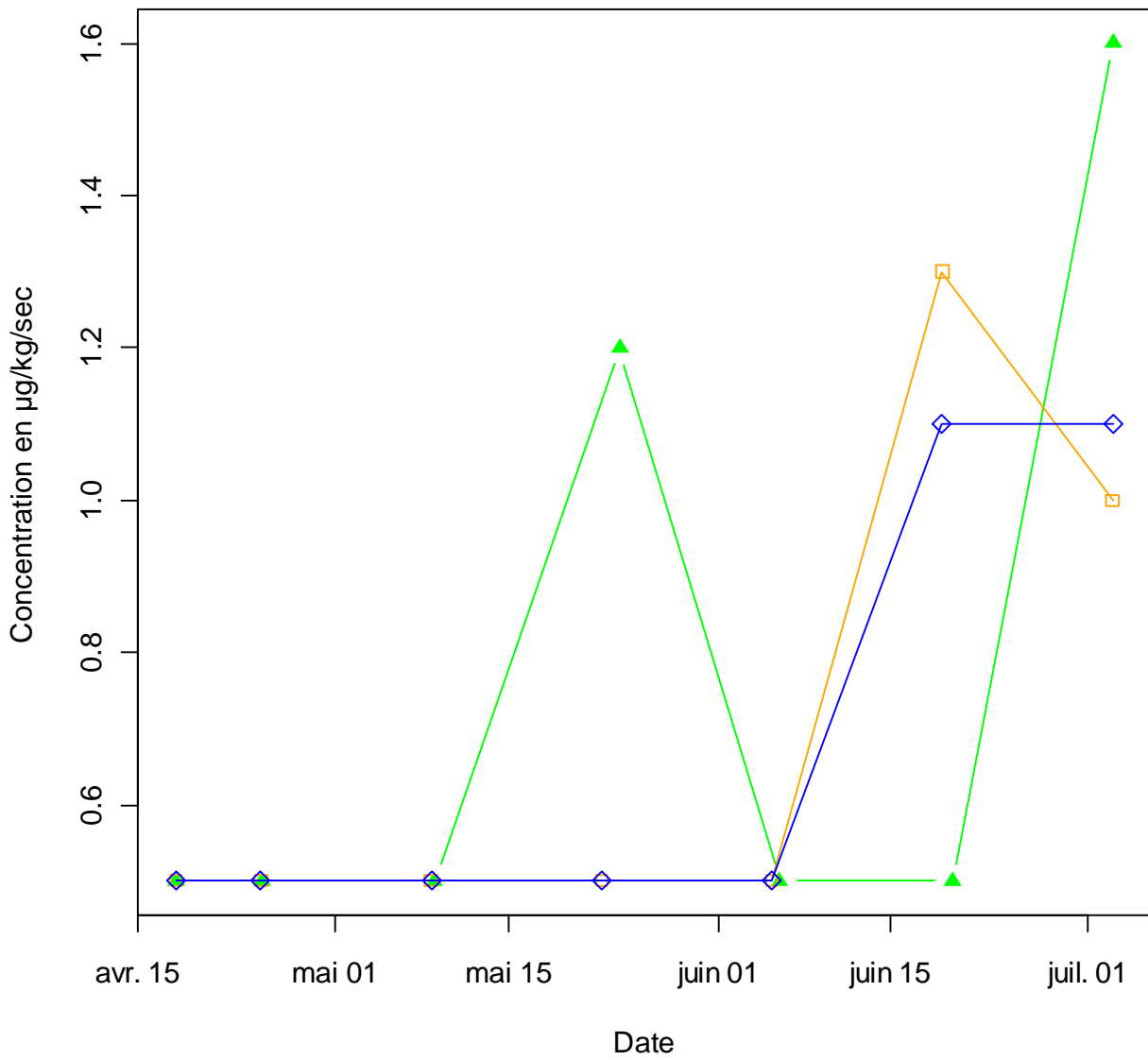


BDE 47

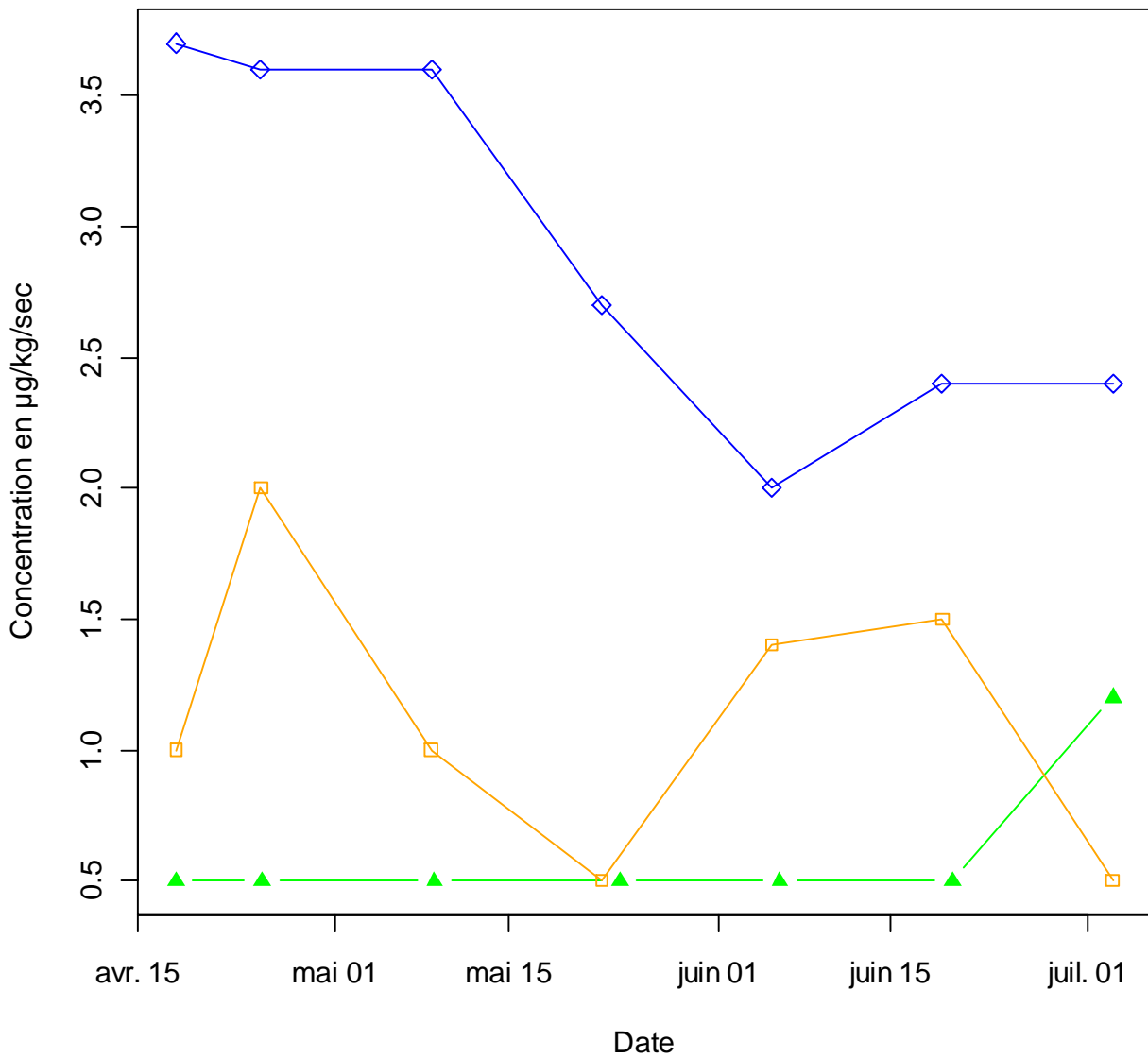
BDE 77



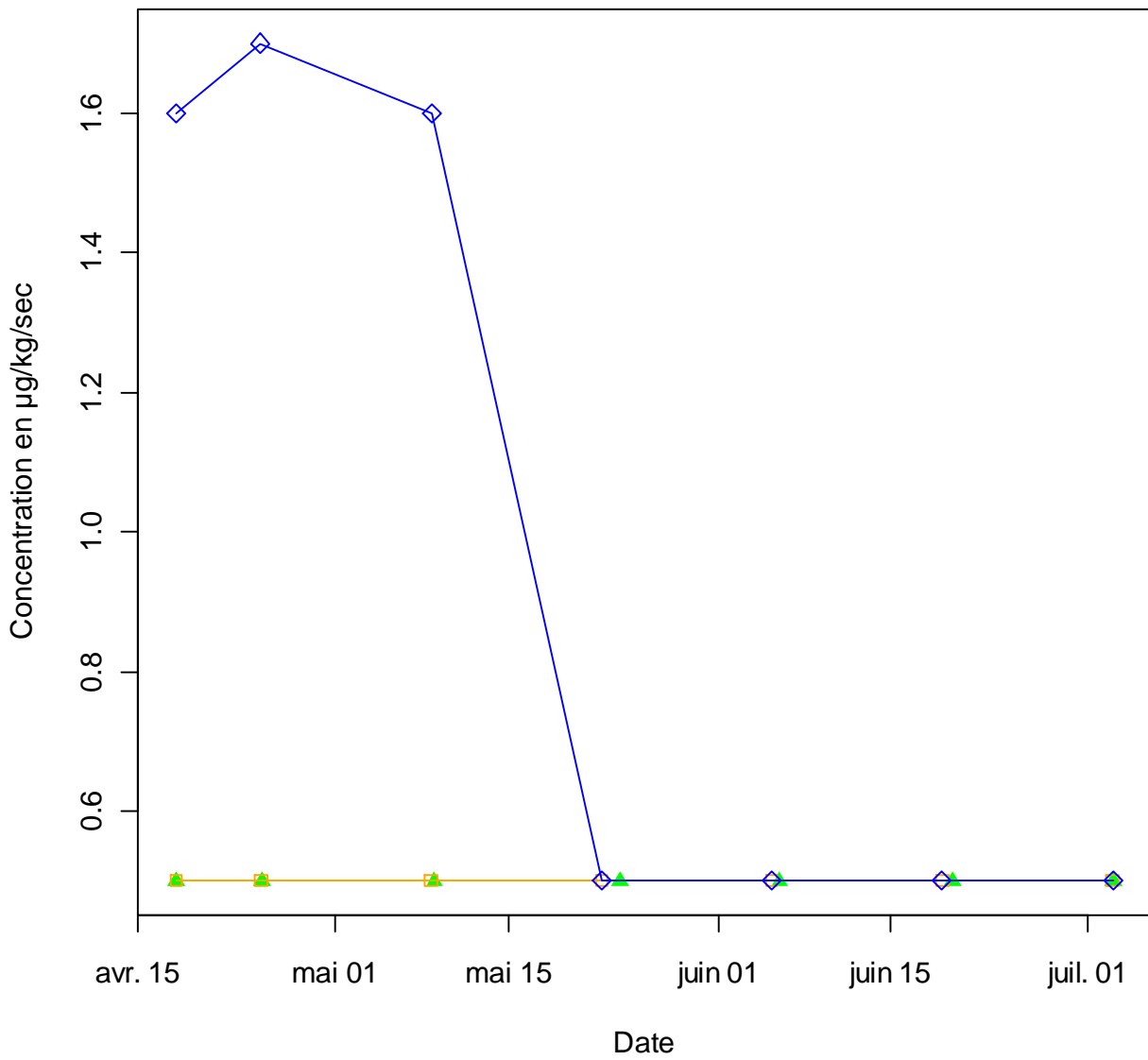
BDE 100



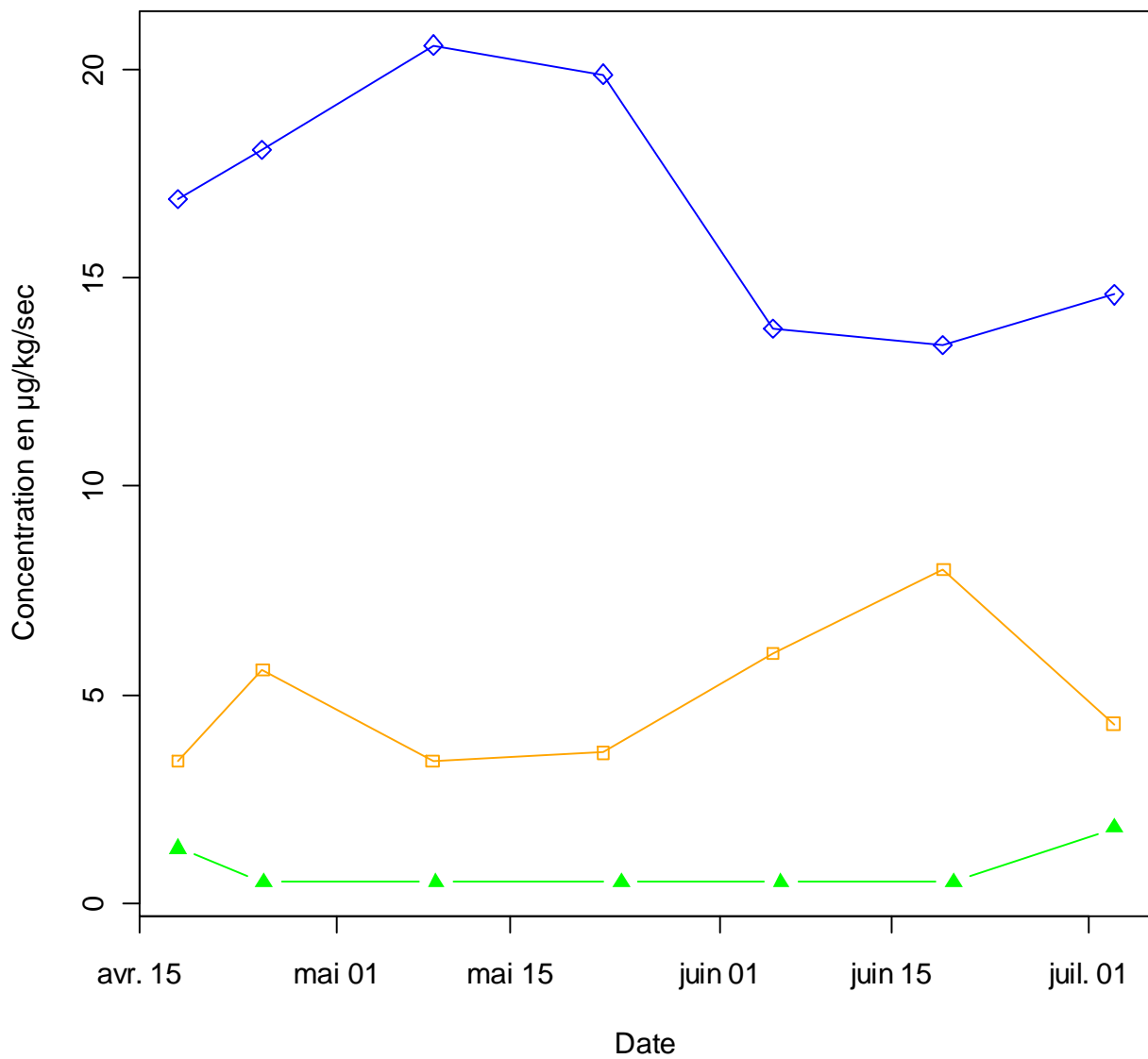
Benzo (a) anthracène



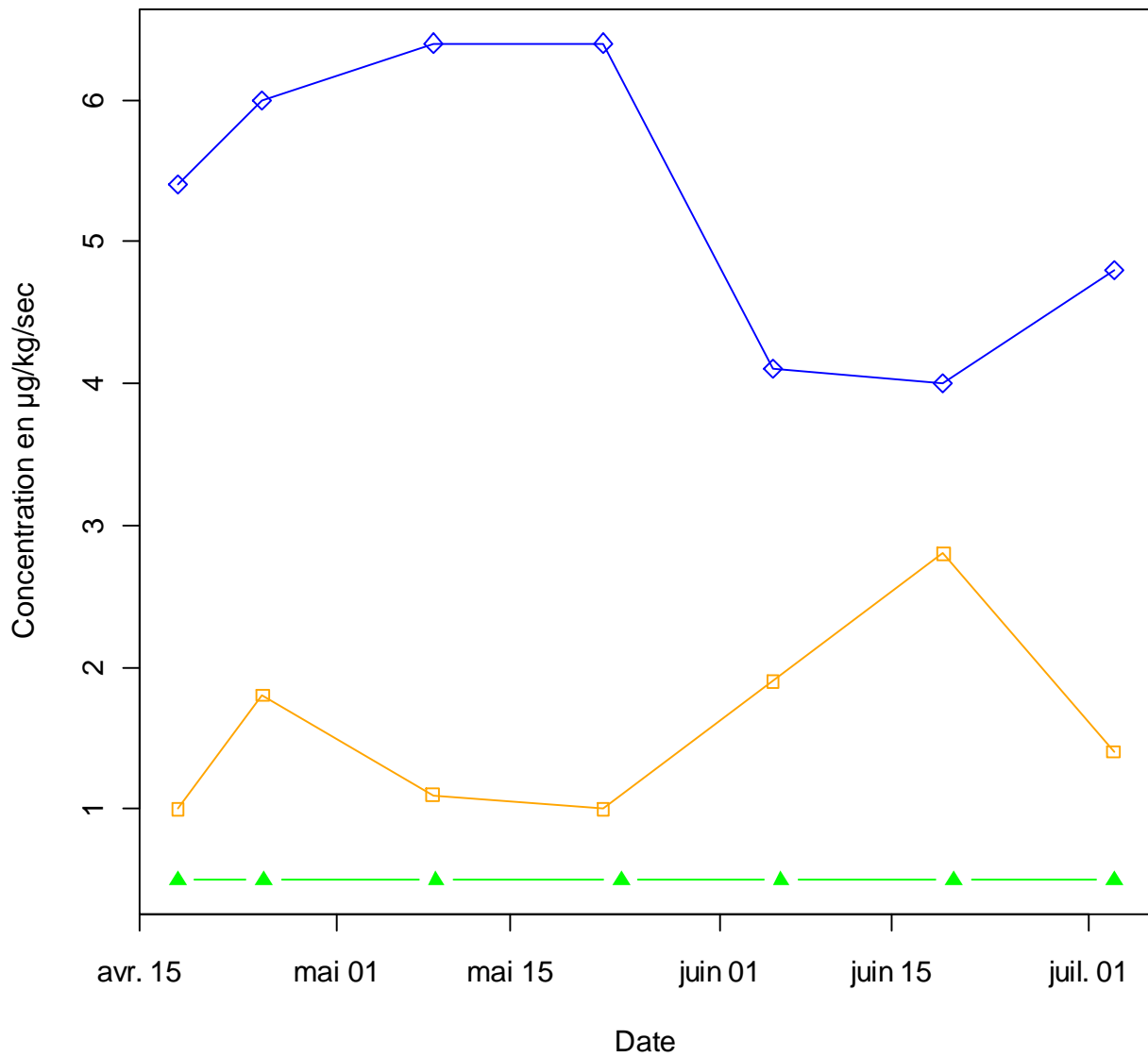
Benzo (a) pyrène



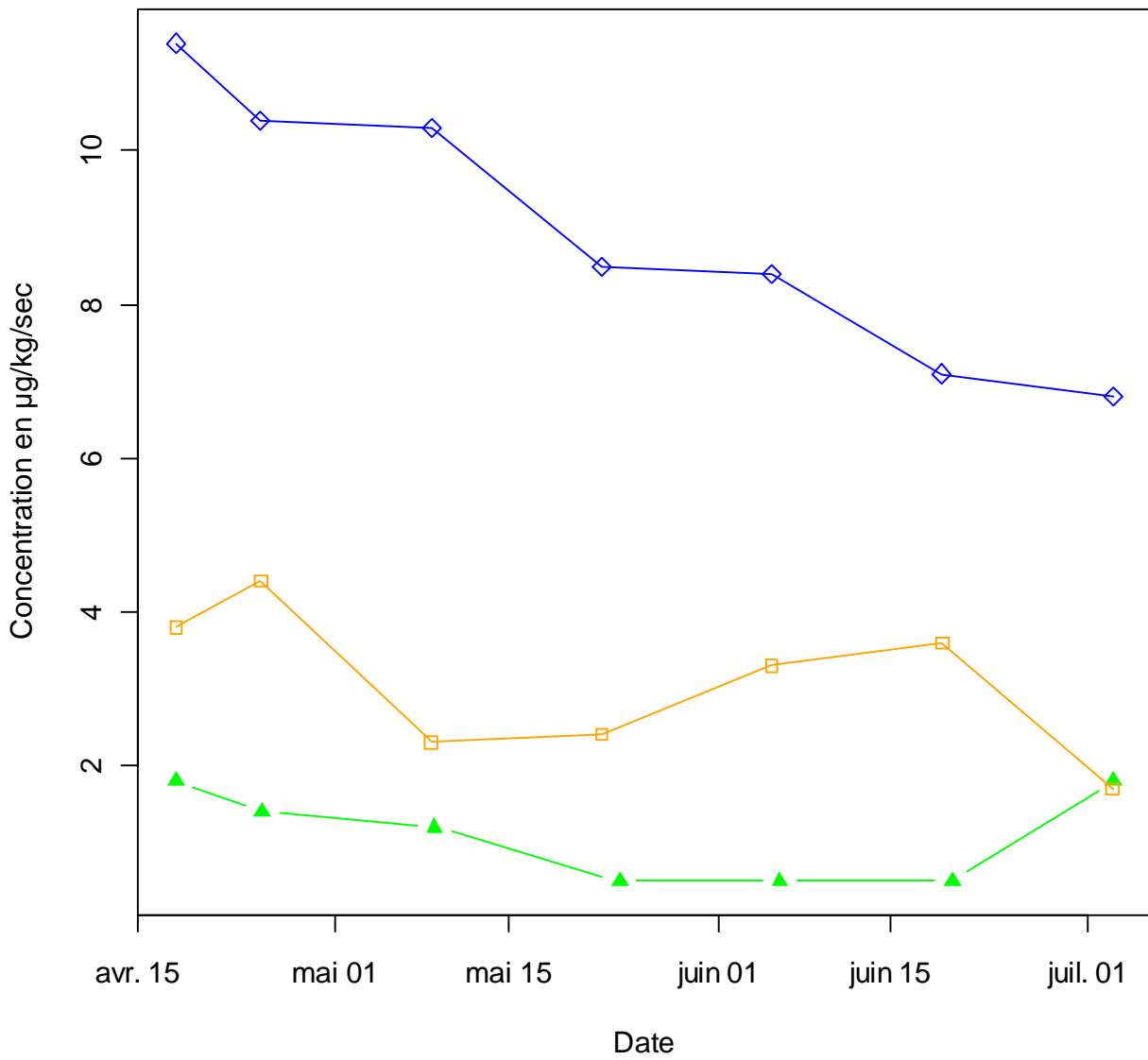
Benzo (b) fluoranthène



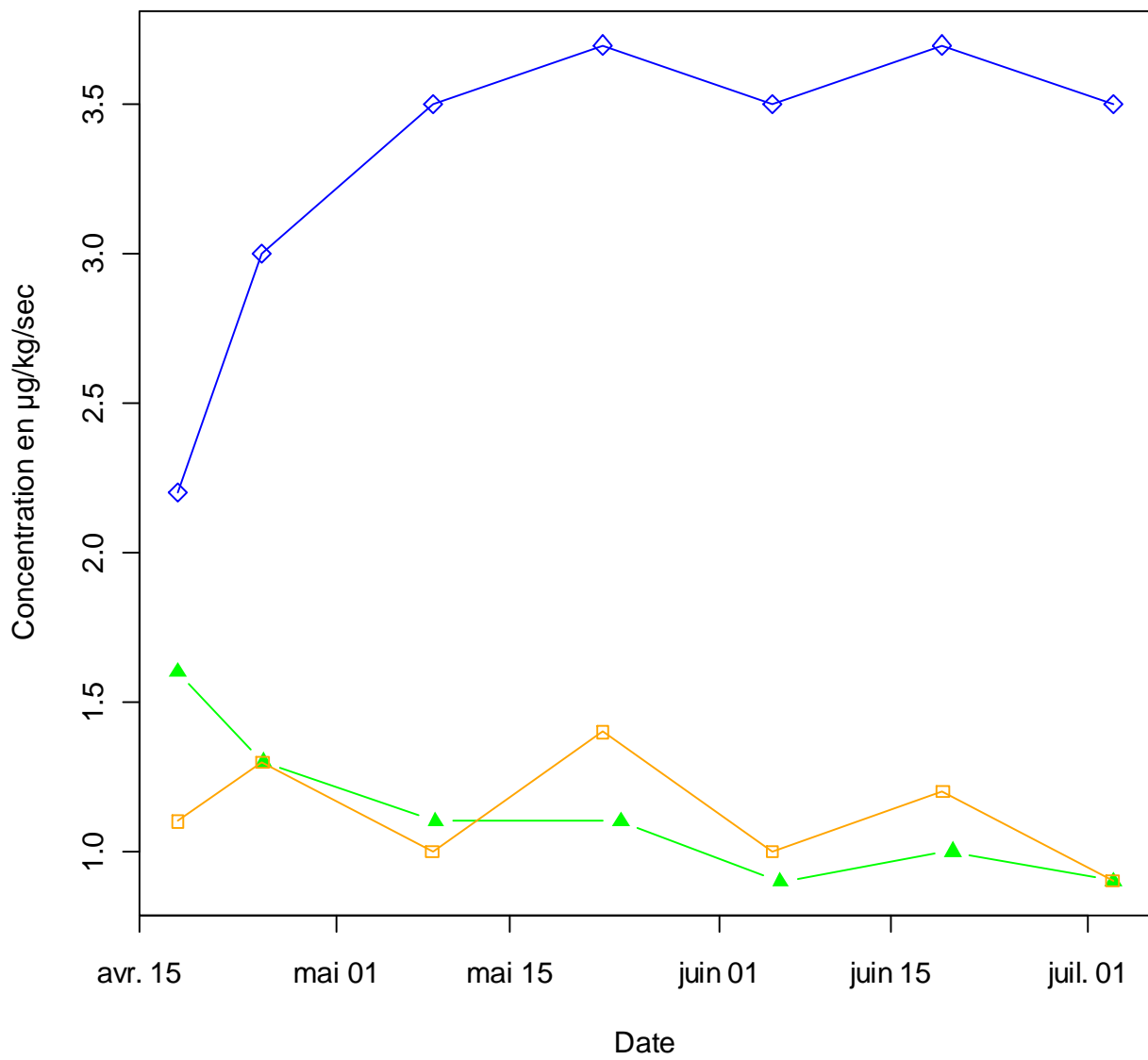
Benzo (k) fluoranthène



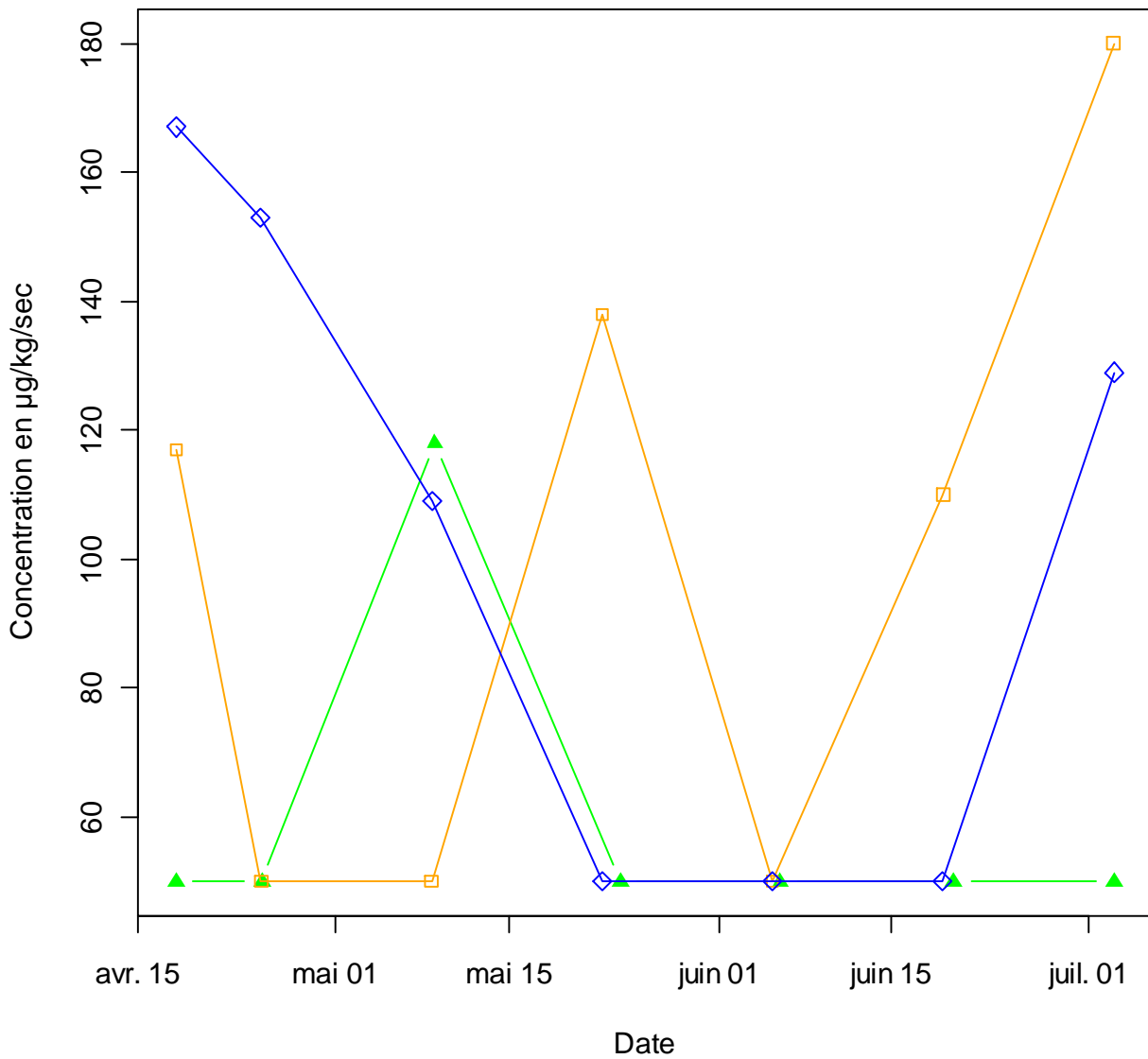
Chrysène



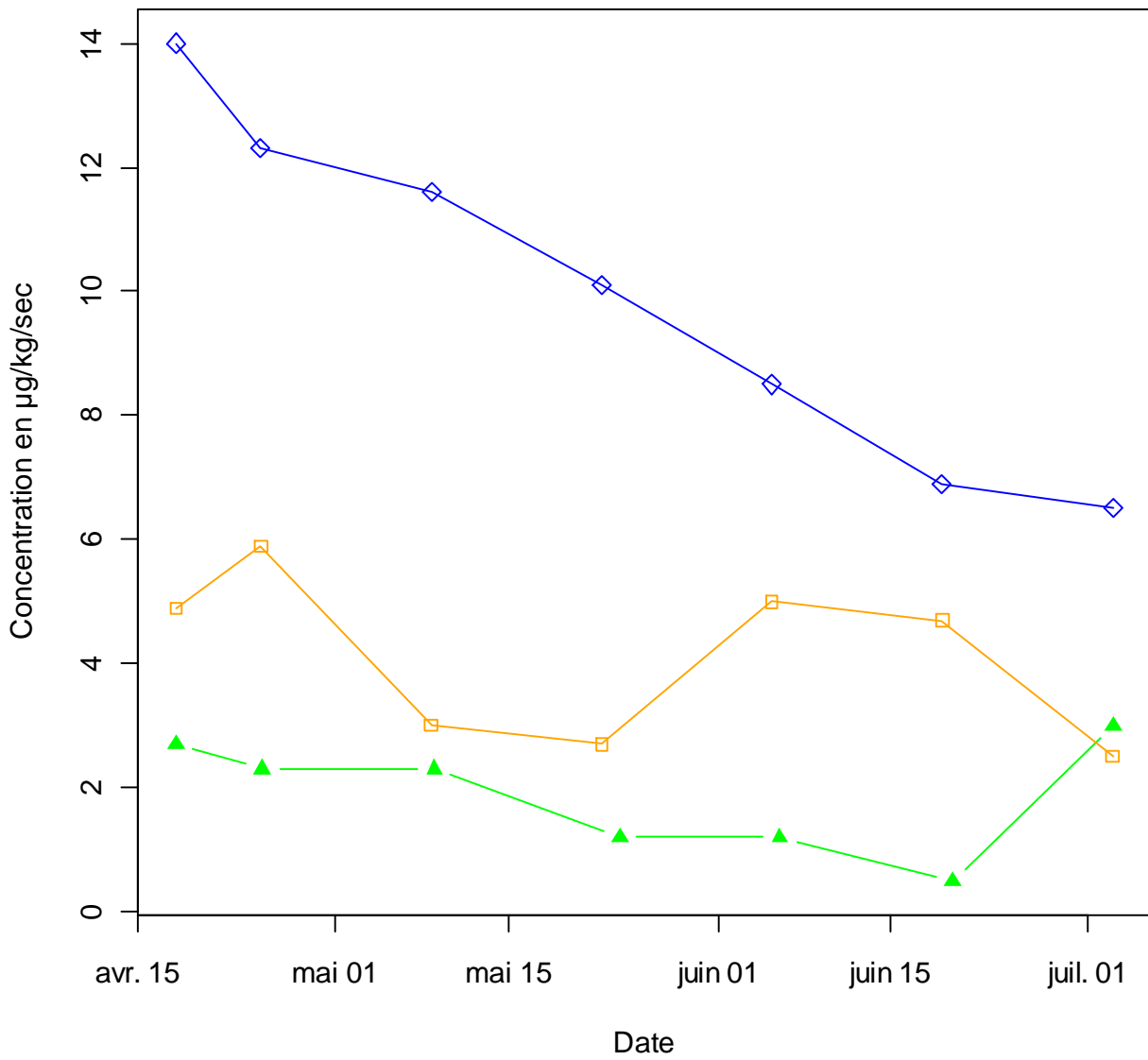
DDT pp'



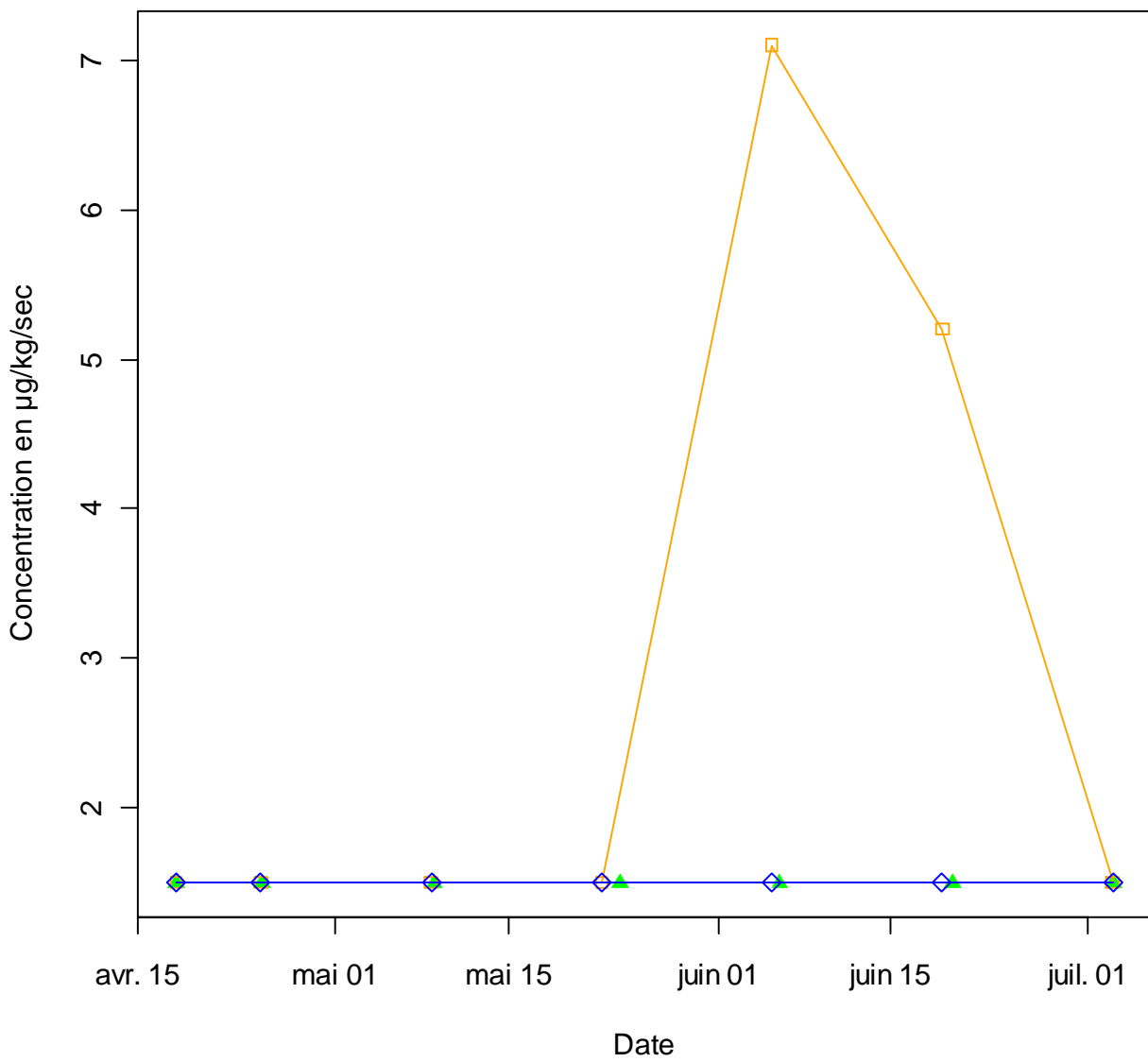
Diéthylhexylphthalate (DEHP ou DOP)



Fluoranthène



Isodrine



Naphtalène

