

# ***Mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches***

Présenté à:

***L'Université de Toulon***

**par:**

**J.L. GONZALEZ**

Ifremer, Département RBE, Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie, La Seyne/mer

<p>Contribution à l'étude de la dynamique des contaminants chimiques et à la surveillance du milieu marin: apports de la modélisation et des techniques d'échantillonnage passif</p>
--

Soutenue le 18 janvier 2017 à l'Université de Toulon (La Garde)

## ***Président du Jury***

Pr. **Nicolas MARMIER** Professeur, HDR, Université Nice Sophia Antipolis

## ***Rapporteurs***

Dr. **Hélène BUDZINSKI** Chercheur CNRS (Directeur de Recherche 1ère classe, HDR).  
Responsable de l'Equipe LPTC, UMR CNRS 5805 EPOC, Université de Bordeaux.

Dr. **Ivanka PIZETA** Senior Scientist, PhD, Laboratory for Physical Chemistry of Traces,  
Division for Marine and Environmental Research, Rudjer Boskovic Institute. Croatie.

Pr. **Ricardo RISO** Professeur, HDR, Université de Bretagne Occidentale.

## ***Examineurs***

Dr. **Christophe BRACH-PAPA** Chercheur, PhD, Responsable du LER PAC Ifremer La  
Seyne sur mer.

Dr. **Cédric GARNIER** Maître de Conférences, PhD, HDR, EA 3819 PROTEE, Université de  
Toulon.

Dr. **Stéphane MOUNIER** Maître de Conférences, PhD, HDR, EA 3819 PROTEE, Université  
de Toulon.



*"L'expérience est une chose qui est acquise juste après en avoir eu besoin" (Proverbe espagnol)*

## ***Avant propos et remerciements***

Il est évident que le développement des différentes thématiques présentées dans ce mémoire n'a pu se faire sans des collaborations (internes et externes) qui ont permis de traiter certaines parties incontournables et de résoudre de nombreux problèmes. La mise en place de sujets de stage, de doctorats, la contribution à de nouveaux projets, ont aussi été des facteurs importants. Une présentation plus explicite de ces aspects (collaborations, encadrements) sera traitée dans la suite du document.

En retour, la connaissance et les outils acquis dans ces domaines ont permis des applications dans différents projets, des demandes d'expertise, et une valorisation à travers la diffusion des résultats et la participation à l'enseignement.

Je profite de cette occasion pour remercier chaleureusement mes collègues "Ifremeriens". Il est important pour moi de rappeler que toute l'activité concernant le développement de modèles est le fruit d'une collaboration étroite avec B. Thouvenin et que des résultats originaux ont pu être obtenus grâce au couplage aux modèles de transport multi-variables développés par P. Le Hir. La validation a été possible grâce aux données de terrain acquises pour la plupart par mes collègues du département BE (B. Boutier, J-F. Chiffolleau, D. Cossa).

Je remercie aussi mes collègues du Laboratoire PROTEE (C. Garnier, S. Mounier), du LPTC (H. Budzinski, N. Tapie), du CEDRE (J. Guyomarch), d'AZTI (M.J. Belzunce, N. Montero) qui m'ont permis d'avancer dans le domaine de la modélisation et du développement des techniques d'échantillonnage passif, mais aussi tous ce que j'ai eu la chance de croiser.

Je tiens aussi à remercier particulièrement Ivanka Pizeta, Hélène Budzinski et Ricardo Riso d'avoir amélioré la qualité de ce mémoire en acceptant de le relire et d'en être les rapporteurs.

Toute ma gratitude à Nicolas Marmier qui a accepté de présider le jury ainsi qu'à tous les autres membres du jury: Cédric Garnier, Stéphane Mounier et Christophe Brach-Papa.

Une partie importante de mon activité a été consacrée à la formalisation mathématique des processus qui contrôlent le devenir des contaminants chimiques (métaux traces et organiques) en milieu aquatique dans le but de bâtir des modèles qui aident à comprendre et simuler le devenir des contaminants métalliques (modèle MOCO) et organiques (modèle MORGAN) en milieu aquatique.

En parallèle à cette activité, axée principalement sur le développement de modèles géochimiques, motivé par des besoins d'informations sur la spéciation des contaminants (pour valider les modèles de spéciation), je me suis intéressé aux possibilités des techniques d'échantillonnage passif. Après une phase d'évaluation, il a semblé opportun d'examiner les possibilités de développement et application de ces dispositifs (DGT, POCIS et SBSE), ce qui s'est traduit par la mise en place de différents projets (campagnes "grande échelle", actions Aquaref) pour tester leur potentiel en terme d'outil complémentaire de surveillance des masses d'eau marines, notamment dans le cadre de la mise en place de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). L'évaluation à "grande échelle" des possibilités de trois types d'échantillonneurs passifs (DGT pour les métaux traces, SBSE pour les composés organiques hydrophobes, POCIS pour les composés organiques hydrophiles), réalisée dans le cadre de différents projets, a été soutenue par des organismes publics (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse AERMC, DEAL's, Onema). Les tests ont été réalisés dans différents environnements (Méditerranée, Corse, La Réunion, Mayotte, Guyane, Martinique, Guadeloupe) et dans différentes conditions de terrain (mer ouverte, lagons, étangs, marinas, zones portuaires, récifs...), ce qui a permis d'obtenir des données (pour la plupart il s'agit des premières mesures) dans plus de 200 environnements littoraux différents. Cette activité plus orientée vers la Surveillance de la qualité du milieu a aussi été accompagnée par une implication plus forte dans des programmes "méditerranéens" (PNEC Lagunes, MEDICIS, DCE, GDR Corse...).

Une autre partie importante des activités dans ce domaine a porté plus particulièrement sur le développement de systèmes d'échantillonnage passif autonomes (station FRAME, valise SBSE...). Grâce à la collaboration (merci à J-F. Masset et C. Podeur) avec l'unité "Recherches et Développements Technologiques", l'automatisation et la "marinisation" de certaines de ces techniques ont permis des développements technologiques originaux: la station benthique FRAME (automatisation des techniques SBSE et DGT), permettant d'évaluer l'influence d'événements météorologiques violents sur la contamination du milieu ; les modules automatisés SBSE (commandes Véolia Anjou Recherche).

Depuis 2010, l'expérience acquise dans le domaine a permis de participer activement, dans le cadre de conventions Aquaref (laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques créée en 2007, pour renforcer l'expertise française dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques et satisfaire aux besoins générés par la DCE, à partir de la mise en réseau des compétences et des capacités de recherche des cinq établissements publics directement concernés : BRGM, Ifremer, INERIS, Irstea, LNE), au développement et à l'amélioration de ces techniques (conventions 2010 à 2013): organisation et participation à un exercice d'inter-laboratoires européens, série de formations (métropole et DOM), bilan sur l'applicabilité de ces techniques dans le cadre de la DCE, amélioration des techniques POCIS, DGT et SBSE.

L'étude de la spéciation et de la dynamique des contaminants en milieu aquatique est le fil conducteur des différents thèmes que j'ai abordés. Cet aspect sera traité sous deux angles différents: la modélisation des processus majeurs qui vont contrôler la distribution d'un contaminant dans la colonne d'eau (diagenèse précoce, sorption-désorption...) et l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour évaluer la spéciation et la biodisponibilité de certains contaminants. Le potentiel de ces outils, ainsi que le contexte (demande publique) ont conduit à des développements récents ayant un objectif plus finalisé: l'application de ces outils à "grande échelle" pour contribuer aux programmes de surveillance, notamment dans le domaine ouvert par la DCE.

Ce document est articulé en 3 parties qui présentent: les principales activités de recherche que j'ai pu mener; la conclusion et les perspectives; mon parcours professionnel ainsi que les différentes activités associées.

*Para mamá y papá*

## SOMMAIRE

### **PARTIE 1: ACTIVITES DE RECHERCHE p.7**

#### **1.1 Principaux thèmes abordés p.7**

#### **1.2. Contexte p.7**

#### **1.3. Processus diagénétiques p.8**

##### **1.3.1. Contexte p.8**

##### **1.3.2. Comportement diagénétique des métaux traces: exemple du cadmium et du mercure p.10**

##### **1.3.3. Modélisation des processus diagénétiques p.12**

##### **1.3.4. Importance de l'acquisition de certains paramètres: approche expérimentale p.16**

##### **1.3.5. Références p.19**

#### **1.4. Modélisation de la dynamique des contaminants p.21**

##### **1.4.1. Contexte p.21**

##### **1.4.2. Modélisation du comportement des contaminants métalliques en milieu aquatique (colonne d'eau) : Problématique et stratégie adoptée p.22**

###### *1.4.2.1. Le modèle MOCO (MOdélisation de la COmplexation de surface) p.22*

###### *1.4.2.2. Rôle des propriétés de surface des particules sur le comportement et la spéciation de métaux traces p.24*

###### *1.4.2.3. Validation et applications du modèle MOCO p.30*

###### *1.4.2.4. Modélisation de la complexation des métaux par la matière organique "dissoute" p.32*

###### *1.4.2.5. Evaluation du rôle de la MOND sur le devenir des cations métalliques en milieu estuarien: exemple du cadmium p.33*

##### **1.4.3. Modélisation du comportement des contaminants organiques p.36**

##### **1.4.4. Références p.39**

#### **1.5. Développement et application des techniques d'échantillonnage passif p.43**

##### **1.5.1. Contexte p.43**

##### **1.5.2. Intérêt des techniques d'échantillonnage passif p.43**

##### **1.5.3. Contaminants chimiques mesurés et techniques utilisées p. 45**

###### *1.5.3.1. Les métaux - DGT (Diffusive Gradient in Thin film) p.45*

###### *1.5.3.2. Les contaminants hydrophobes - SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) p.47*

###### *1.5.3.3. Les contaminants hydrophiles ó POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) p. 47*

##### **1.5.4. Que mesurent les échantillonneurs passifs ? p.49**

##### **1.5.5. Application des techniques d'échantillonnage passif à l'étude de la spéciation des contaminants p.53**

##### **1.5.6. Application des techniques d'échantillonnage passif à la surveillance de la contamination chimique p.60**

###### *1.5.6.1 Méthodes de surveillance habituellement utilisées pour évaluer la contamination chimique des masses d'eau p.60*

###### *1.5.6.2. Exercice d'intercomparaison "Echantillonneurs passifs" p.62*

###### *1.5.6.3. Bilan des campagnes "grande échelle" p.62*

###### *1.5.6.4. Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif p.70*

###### *1.5.6.5. Contribution à l'amélioration des techniques p.70*

###### *1.5.6.6. Automatisation des techniques EP p.81*

###### *1.5.6.7. Exemples de nouvelles applications des techniques EP p.86*

##### **1.5.7. Références p.89**

**PARTIE 2: CONCLUSION ET PERSPECTIVES p.97**

**PARTIE 3: PARCOURS PROFESSIONNEL ET ACTIVITES ASSOCIEES p. 101**

**3.1. Principales fonctions et responsabilités p.101**

**3.2. Thématique de recherche principale p.101**

**3.3. Gestion de la recherche p.101**

**3.3.1. Projets dont je suis (ou j'ai été) responsable p.101**

**3.3.2. Principaux programmes Nationaux auxquels j'ai participé p.102**

**3.3.3. Direction de campagnes océanographiques p.103**

**3.4. Activités de transfert p.103**

**3.4.1. Enseignement p.103**

**3.4.2. Encadrement d'étudiants (Post-doctorat, Doctorat, Master, Licence...) p.103**

**3.4.3. Participation à des jurys de thèse et comités de pilotage de suivi de thèse p.105**

**3.5. Activités d'évaluation p.106**

**3.5.1. Expertises p.106**

**3.5.2. Evaluation de sujets de thèse p.106**

**3.6. Collaborations p.106**

**ANNEXES p.107**

**ANNEXE 1: CURRICULUM VITAE ET FORMATION p.107**

**1.1. Curriculum Vitae**

**1.2. Formation**

**1.3. Résumé de la thèse**

**ANNEXE 2: LISTE DE PUBLICATIONS, OUVRAGES, COMMUNICATIONS ET RAPPORTS p.109**

## PARTIE 1: ACTIVITES DE RECHERCHE

### 1.1 Principaux thèmes abordés

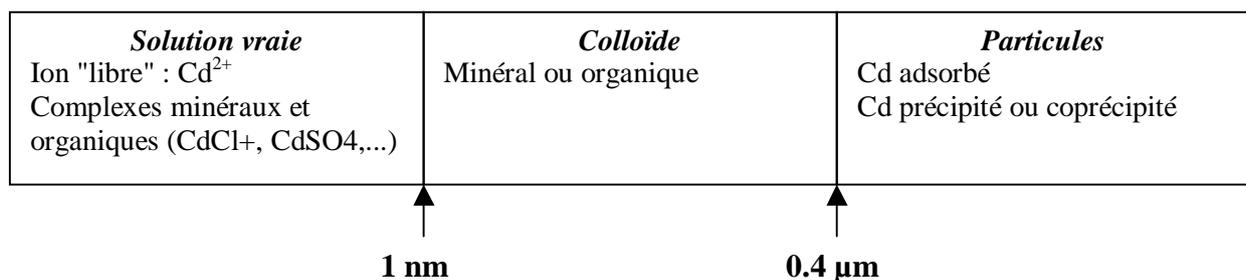
Schématiquement, j'ai abordé 3 sujets de recherche qui ont pu être développés au sein de différents projets scientifiques :

- L'étude des processus diagénétiques et des flux à l'interface eau-sédiments. Cet aspect a été abordé par des études de terrain (pour déterminer si la colonne sédimentaire est un puit ou une source de contaminant) et par le développement d'un modèle permettant, à partir d'une modélisation "classique" de la dégradation de la matière organique dans les sédiments qui sera le "moteur" du devenir des contaminants, de simuler le comportement des contaminants qui intègrent la colonne sédimentaire.
- L'étude de la spéciation et de la dynamique des contaminants en milieu aquatique. Cet aspect a été traité sous deux angles différents : la modélisation des processus majeurs qui vont contrôler la distribution (espèces dissoutes et particulaires) d'un contaminant dans la colonne d'eau et l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour évaluer la spéciation de certains contaminants métalliques dans les masses d'eau.
- L'évaluation de nouveaux outils (échantillonneurs passifs). Cette thématique plus récente a un objectif plus finalisé puisqu'elle a pour ambition de contribuer aux programmes de surveillance, notamment dans le domaine ouvert par la DCE.

*Cette partie ne sera illustrée que par quelques exemples de résultats qui semblent les plus représentatifs des sujets traités.*

### 1.2. Contexte

La spéciation d'un contaminant (métal, composés organique) est la distinction entre les différentes formes de liaisons possibles (les espèces) de cet élément dans des conditions physico-chimique données. Le contaminant peut être sous forme dissoute, colloïdale et particulaire, pouvant être sous. La distinction entre ces trois formes se fait par filtration (et ultrafiltration), elle est fixée, arbitrairement, en fonction de leur taille (Fig. 1) :



**Figure 1:** Spéciation d'un contaminant: exemple simplifié du cadmium.

Ce sont différents facteurs physico-chimiques et biologiques qui contrôlent le passage de l'une à l'autre de ces espèces: le pH; le potentiel redox; la salinité; la concentration dans l'eau de divers agents complexants; les caractéristiques physiques et la nature géochimique des particules. Il est à noter que la plupart des études sur la spéciation des contaminants dans l'environnement résultent de modèles théoriques ou de données expérimentales qui ne correspondent pas toujours aux observations de terrain (qui requièrent des techniques pas toujours évidentes à mettre en oeuvre).

La spéciation des contaminants en milieu aquatique est la clé de compréhension de nombreux processus, car elle contrôle leur réactivité, transport, biodisponibilité et leur toxicité.

La seule mesure (déjà très complexe) de la concentration d'un élément dans différentes "fractions" (dissoute et particulaire, séparées de façon opérationnelle par filtration) ne permet pas une

"visualisation" directe des différentes espèces chimiques (complexes minéraux ou organiques, adsorbées) présentes dans le milieu. Or, ces connaissances sont nécessaires à la compréhension de la dynamique des contaminants (processus qui seront responsables du transport d'un élément avec l'eau ou les particules) et sont un préalable aux études menées sur la bioaccumulation\* ou sur les effets au niveau des organismes marins. De plus, malgré "l'accessibilité" du milieu littoral, l'interprétation des mesures que l'on peut y faire n'est pas aisée et leur généralisation est difficile du fait de la forte variabilité spatiale et temporelle des différents processus (physiques, chimiques et biologiques) qui s'y déroulent, à ce titre les estuaires étant un très bon exemple de cette variabilité.

Dans ce sens, la modélisation mathématique est un bon outil pour intégrer la variabilité du milieu et la diversité des processus en jeu. Elle permet aussi de synthétiser les observations, de comprendre et de hiérarchiser les phénomènes, et à terme, de prévoir les effets des modifications du système sur la spéciation des contaminants et leur flux vers l'océan. Ce type d'outil doit être basé sur la connaissance des processus majeurs et des variables clés qui les contrôlent. Ces connaissances peuvent être formalisées dans un modèle géochimique qui doit être testé et validé grâce aux données acquises sur le terrain et expérimentalement.

### 1.3. Processus diagenétiques

#### 1.3.1. Contexte

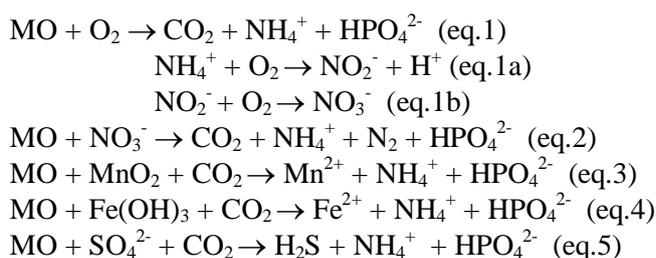
En zone côtière, le faible temps de résidence des particules dans la colonne d'eau, ainsi que les flux élevés de matière organique vers les sédiments, font que la colonne sédimentaire est le siège des principaux processus de transformation des matériaux issus des continents. Son rôle est très important dans le cycle biogéochimique des contaminants chimiques en milieu aquatique.

La plupart des éléments chimiques, associés aux particules, sortent du cycle biogéochimique par le biais de la sédimentation. Lors de leur intégration dans la colonne sédimentaire, une partie des composés associés à la fraction particulaire peut être solubilisée et transformée lors de la diagenèse précoce.

Le terme de diagenèse englobe tous les processus physiques, chimiques et biologiques qui transforment un sédiment en roche sédimentaire. Ces processus débutent dès le dépôt des particules et se poursuivent au cours de leur enfouissement. La diagenèse précoce correspond aux transformations qui se déroulent au cours de l'enfouissement, à des températures peu élevées (dans les premiers mètres de la colonne sédimentaire) et dans des sédiments dont les pores sont remplis d'eau interstitielle.

Les principales réactions qui se produisent lors de la diagenèse précoce peuvent être schématisées de la façon suivante. A l'interface eau-sédiments arrivent une fraction réduite, représentée essentiellement par la matière organique particulaire, et une fraction oxydée. Cette dernière est principalement représentée par l'oxygène, les nitrates et les sulfates qui arrivent à l'interface sous forme dissoute et par les oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer. Ces différents composés serviront d'accepteurs d'électrons lors de la dégradation de la matière organique par les bactéries. L'ordre d'utilisation de ces oxydants est régi par l'énergie libérée lors des réactions d'oxydation, les agents oxydants les plus énergétiques étant utilisés en premier (Tab. 1)

**Tableau 1:** Principales réactions associées à la dégradation de la matière organique (stœchiométrie non prise en compte, MO: matière organique).



Les différentes réactions qui accompagnent la diagenèse vont se traduire par une zonation de la composition chimique des eaux interstitielles en fonction de la profondeur. Cette zonation traduit l'évolution des conditions redox et l'état d'avancement de la dégradation de la matière organique.

Froelich *et al* (1979) ont mis en évidence la séquence d'utilisation des oxydants présentée précédemment. Les différentes conditions de diagenèse peuvent être classées en termes de milieux:

- Oxiqes, caractérisés par la présence d'oxygène, consommé par l'oxydation de la matière organique, et par la nitrification de l'ammonium.
- Suboxiques, où ce sont les nitrates, les oxydes et hydroxydes de manganèse et de fer qui sont utilisés comme oxydants.
- Anoxiques, dans lesquels ce sont les sulfates qui sont utilisés pour l'oxydation de la matière organique. Leur réduction conduit à la formation de sulfures.

Les gradients de concentration, résultant des réactions diagénétiques, ainsi que les mécanismes de transport d'origine physique et biologique, sont responsables des échanges verticaux de matière à l'interface eau-sédiments (Fig. 2):

- Dans un sens (de la colonne d'eau vers les sédiments) ce sont des flux de type advectif, liés à la sédimentation.
- Dans l'autre sens, ce sont des flux de type diffusif et advectif, induits par des processus physiques (diffusion moléculaire, érosion, compaction) et biologiques (bioturbation, bioirrigation).

Pour la plupart des contaminants chimiques (métaux traces, composés hydrophobes), les concentrations dans la colonne d'eau sont beaucoup plus élevées dans les particules que dans la phase dissoute, ainsi le flux particulaire induit par la sédimentation est quantitativement le plus important dans le sens colonne d'eau-sédiments. Vers la colonne d'eau, le flux de ces éléments se fait essentiellement sous forme dissoute, induit par la diffusion moléculaire et des phénomènes de transport physiques et/ou biologiques. Ce flux est en grande partie lié au comportement diagénétiques de ces contaminants dans le sédiment. Mais, du fait des difficultés liées au dosage de ces éléments traces dans les eaux interstitielles, il existe relativement peu de données sur leur comportement diagénétiques. De plus, les résultats obtenus en zone côtière seront difficiles à généraliser du fait de la forte variabilité spatiale et temporelle des différents processus (physiques, chimiques et biologiques) qui s'y déroulent.

Le bilan de ces échanges à l'interface est à prendre en compte dans la quantification des flux de matière du continent vers l'océan et dans l'évaluation du temps de résidence des éléments en milieu marin. De plus, l'importance économique et environnementale des zones côtières implique que les flux à l'interface eau - sédiments soient particulièrement suivis et quantifiés afin de savoir dans quelle mesure les sédiments représentent, pour un contaminant donné, un puits ou une source.

Les objectifs majeurs qui étaient poursuivis en abordant ce thème étaient:

- de déterminer s'il existe un lien entre le cycle des contaminants dans la colonne d'eau et leur comportement dans la colonne sédimentaire. Ce lien pouvant expliquer en partie les différences de comportement diagénétiques;
- d'établir un schéma conceptuel du comportement diagénétiques de différents contaminants en zone côtière, en tenant compte de la variabilité spatio-temporelle des différents processus (physiques, chimiques et biologiques) rencontrés en zone littorale;
- d'appliquer les connaissances acquises à travers la modélisation des processus diagénétiques pour mieux comprendre et hiérarchiser les processus mis en jeu.

### 1.3.2. Comportement diagénétiques des métaux traces: exemple du cadmium et du mercure

C'est dans le cadre de ma thèse (Gonzalez, 1992; 1994; Gonzalez et al, 1991a; b) que j'ai abordé ce sujet. Le comportement diagénétiques de Cd et Hg a été étudié dans différents environnements littoraux atlantiques (vasière Ouest-Gironde, Pertuis d'Antioche, baie de Marennes-Oléron), au cours de différentes périodes (cycle de marée, été, hiver). Les sites choisis sont des vasières littorales du plateau aquitain qui s'individualisent par l'origine et la nature des apports au sédiment, les taux de sédimentation et les conditions de dépôt. Les variables sédimentologiques et géochimiques des sédiments carottés, mesurées conjointement au cadmium et au mercure, ont servi de base à la caractérisation de ces milieux littoraux (taux de sédimentation, nature et origine des particules, flux de matière organique, activité biologique, conditions redox, processus diagénétiques).

Dans le cas du mercure, la méthylation et la déméthylation dans les sédiments étant parmi les processus qui dominent le cycle de cet élément, ces transformations ont été abordées de façon indirecte en dosant la fraction "réactive" et totale du mercure dans les eaux interstitielles. Le dosage de ces deux fractions du mercure dissous n'avait jamais été réalisé dans les eaux interstitielles.

Dans le cadre de cette étude, les phénomènes diagénétiques ont été abordés sous deux aspects complémentaires:

- Qualitatif: l'étude des caractéristiques physico-chimiques des dépôts (phase particulaire et eaux interstitielles) permet d'expliquer et de caractériser les différentes réactions qui ont lieu dans la colonne sédimentaire (dégradation de la matière organique, réactions de précipitation/adsorption ou de dissolution/désorption). Cette approche permet, pour un élément donné, de comprendre et de décrire son comportement lors de la diagenèse.
- Quantitatif: le but est alors de chiffrer la dynamique d'un élément lors des transformations d'origine diagénétique, ce qui permet de quantifier la cinétique des réactions ou les différents flux résultants de ces réactions (flux vers la colonne d'eau, passages dissous-particulaire etc.). La modélisation des différents mécanismes mesurés permet d'en évaluer d'autres qui ne sont pas connus ou de mesurer l'impact des variations spatiales ou temporelles de certains paramètres.

Qualitativement, les résultats obtenus on permis de proposer le schéma suivant (Gonzalez, 1992; Gonzalez *et al*, 1991a; 1991b):

- Le cadmium intègre la colonne sédimentaire associé à une fraction organique très labile qui est dégradée, en zone oxisque, dans les premiers millimètres des sédiments.

- Le mercure est lié à une phase organique et à une fraction oxydée (oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse) qui sont solubilisées dans les premiers centimètres de la colonne sédimentaire. Les gradients de concentration induits par ces réactions conduisent à la migration par diffusion du cadmium et du mercure sous forme dissoute vers la colonne d'eau et vers les niveaux profonds réduits.

En profondeur, l'allure générale des profils montre que les concentrations en cadmium et mercure dissous ne sont pas contrôlées uniquement par la diffusion, mais qu'il existe en plus un processus d'enlèvement (précipitation, adsorption) dû à la formation de sulfures. Dans ces niveaux profonds, des variations locales du milieu (conditions plus réductrices ou oxisques) se marquent par des phénomènes de solubilisation non négligeables. A la différence du mercure, le cadmium voit sa solubilité augmenter avec les concentrations en sulfures totaux, ce qui se traduit par la formation de complexes solubles et stables avec des composés du soufre quand les conditions sont très réductrices.

Dans les sédiments, le mercure est déméthylé en zone oxisque et méthylé en zone suboxisque. Quand les conditions deviennent anoxisques il peut former des complexes stables avec des composés du soufre ou avec de la matière organique, mais les différents profils montrent qu'en profondeur c'est la précipitation de sulfures qui contrôle essentiellement les concentrations de cet élément.

En ce qui concerne l'aspect quantitatif, les flux verticaux de ces deux éléments à l'interface eau-sédiment ont été calculés pour les différents sites (Gonzalez, 1992; 1994; Gonzalez *et al*, 1994). Les gradients de concentration, résultant de réactions diagénétiques, ainsi que les processus physiques (sédimentation, compaction, érosion, gradients de pression) et biologiques (bioturbation, bioirrigation) sont responsables des échanges de matière à l'interface eau-sédiments (Lerman, 1979; Berner, 1980).

Dans un sens (de la colonne d'eau vers les sédiments) ce sont essentiellement des flux de type advectif ( $F_p$ ), liés à la sédimentation, et dont le moteur est la gravité:

$$F_p = v.C$$

$F_p$ : flux particulaire en  $M/L^2 \cdot T$

$v$  (en  $L/T$ ): vitesse d'advection (vitesse de sédimentation)

$C$  (en  $M/L^3$ ): concentration de l'élément transporté

Dans l'autre sens ( $F_d$ ), ce sont des flux de type diffusif (diffusion moléculaire ( $D_m$ ), bioturbation ( $D_b$ ), érosion, mélange eau-sédiments...) et advectif (bioirrigation ( $D_i$ ), gradients de pression hydrostatique, compaction...), induits par des processus physiques et biologiques:

$$F_d = D_m \cdot dc/dx$$

$F_d$ : flux diffusif en  $M/L^2 \cdot T$ .

$dc/dx$ : gradient de concentration du soluté en  $M/L^4$

$D_m$ : coefficient de diffusion moléculaire en  $L^2/T$ . Il est fonction de la molécule considérée (taille, charge..) et du fluide (viscosité, composition ionique)

Les flux diffusifs calculés sont des flux minimaux car ils ne tiennent compte que de la diffusion moléculaire. Dans les sédiments superficiels, surtout en zone littorale, l'activité des organismes benthiques conjuguée à l'hydrodynamique va conduire à un mélange, dans la zone "perturbée," des particules et des eaux interstitielles. Ces mécanismes vont augmenter les flux à l'interface eau-sédiment. Il faudra en tenir compte pour obtenir une estimation plus réaliste des flux à l'interface et pour connaître la contribution réelle des sédiments dans le cycle biogéochimique des éléments.

Une quantification plus précise des flux vers la colonne d'eau nécessite l'évaluation du coefficient de transport  $D_t$  qui est la somme des coefficients paramétrisant tous les mécanismes de transport pouvant être traités comme des phénomènes diffusifs (diffusion moléculaire, bioturbation, irrigation, mélange dû à l'hydrodynamique):

$D_t$  (en  $L^2/T$ ) =  $D_m + D_b + D_i + D_p + \dots$  etc: somme des coefficients des différents processus qui peuvent être approchés comme des phénomènes diffusifs (diffusion moléculaire, bioturbation, irrigation, perturbations physiques etc.)

$dC/dx$  (en  $M/L^4$ ): gradient de concentration à l'interface

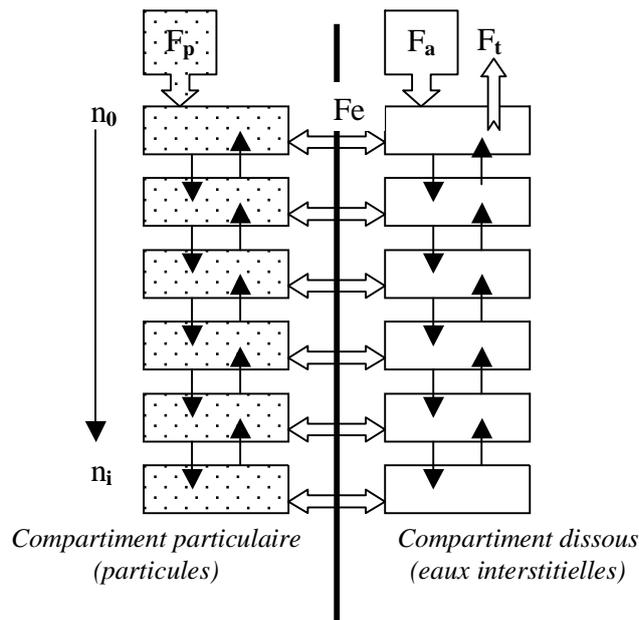
$v$  ( $L/T$ ): vitesse de sédimentation

$C_0$  ( $M/L^3$ ): concentration de l'élément dans l'eau de fond.

La détermination de  $D_t$  a permis de calculer le flux dissous "total" (en prenant en compte tous les phénomènes diffusifs):

$$F_t = D_t \cdot dc/dx$$

Grâce à un modèle en boîtes (Fig. 2) et aux profils de distribution de Cd et Hg dans les eaux interstitielles et les particules, il a été possible d'évaluer  $D_t$ .



**Figure 2:** Modèle en "boîtes" utilisé pour évaluer le rôle potentiel des sédiments en temps que source de métaux sous forme dissoute [Fp: flux particulaire; Fr: Fa: flux dissous advectif lié à la sédimentation; Ft: flux dissous =  $Dt \cdot dc/dx$ ; Fe: flux lié aux échanges dissous/particules sorption/désorption; solubilisation/précipitation; n= nombre de boîtes considérées (1 par horizon échantillonné)]

Les flux diffusifs calculés, en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire, sont de l'ordre de 2 à 50  $ng/cm^2 \cdot an$  pour Cd et de 0.6 à 11  $ng/cm^2 \cdot an$  pour Hg. Ils sont négligeables par rapport aux flux particulaires ( de 105 à 450  $ng/cm^2 \cdot an$  pour Cd et de 18 à 140  $ng/cm^2 \cdot an$  pour Hg). La prise en compte, par le biais de la modélisation (modèle "en boîtes", des différents processus qui affectent les échanges à l'interface (érosion, bioturbation) a permis de faire un bilan plus réaliste. Les résultats montrent que jusqu'à 50% du Cd et du Hg qui intègrent les sédiments peut repartir vers la colonne d'eau et que les sédiments de la baie de Marennes représentent une source de Cd et Hg dissous non négligeable (Gonzalez, 1992; 1994; Gonzalez *et al*, 1994).

L'importance de la bioturbation a été évaluée dans l'étang de Thau, notamment pour évaluer l'impact des activités ostréicoles (Schmidt *et al*, 2007). L'évaluation des taux de bioturbation a été faite grâce aux profils de deux traceurs radioactifs, le béryllium  $7Be$  ( $T_{1/2} = 53$  j) et le thorium  $234Th$  ( $T_{1/2} = 24.1$  j) réalisés à partir de carottes sédimentaires. La sélection de plusieurs sites a permis de couvrir la diversité de l'étang de Thau (le bassin central, secteurs ostréicoles, ouest du bassin, à l'est près de la zone industrielle). Cette étude a montré que les taux de bioturbation ( $Db$ ) sont compris entre  $<1$  et 35  $cm^2 \cdot an^{-1}$  et varient en fonction des sites et la saison. Le mélange des sédiments d'interface de l'étang de Thau apparaît principalement contrôlé par la qualité du flux de particules, apport de nourriture pour la faune benthique, en lien avec l'hydrologie et les saisons. Localement, l'activité ostréicole est le facteur prépondérant qui influence la bioturbation via les biodépôts.

### 1.3.3. Modélisation des processus diagénétiques

La modélisation numérique de la diagénèse précoce permet d'étudier et de mieux comprendre les processus mis en jeu (Berner, 1980; Boudreau, 1996; 1997).

Une première approche de la modélisation des processus à l'interface eau-sédiment a été réalisée par une application du modèle SiAM-1DV (Le Hir *et al*, 2001) couplé à un modèle de diagénèse précoce en milieu non-stationnaire (développé avec B. Thouvenin) dans le cadre d'un stage (Cade, 2003).

SiAM-1DV est un modèle unidimensionnel d'advection multivariables non-stationnaire. Il a été couplé à un modèle de diagénèse précoce, basé sur la dégradation de la matière organique par l'ensemble des oxydants mis en jeu. Ce couplage permet de simuler des environnements différents, et d'étudier l'effet de forçages extérieurs comme le vent, les marées, ou des apports variables, sur la composition chimique des sédiments et les échanges à l'interface eau-sédiment. Les premiers essais ont montré la sensibilité du modèle à des facteurs comme les constantes cinétiques de dégradation ou un fort apport de matière organique, dans un environnement quasi-stationnaire. Le modèle a été dans un premier temps appliqué dans la lagune de Thau pour évaluer l'effet des cycles érosion-dépôt sur les échanges à l'interface eau-sédiment (Cade, 2003). Les résultats montrent que les flux d'espèces dissoutes vers la colonne d'eau peuvent augmenter de manière importante, mais la quantification précise de ces flux doit être examinée et comparée avec un jeu complet de données in situ des variables simulées.

Dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Lille et l'IRSN, le modèle couplé a été appliqué dans le cadre du programme Seine Aval. Il a permis de prendre en compte la variabilité des processus sédimentaires à l'interface eau-sédiment (dépôt, érosion). Les données utilisées pour calibrer les différents paramètres du modèle sont issues des résultats des nombreuses études de la vasière intertidale de l'estuaire. Le modèle et les résultats de la calibration sont présentés dans Denis *et al* (2009). Schématiquement, les réactions diagénétiques prises en compte suivent la séquence de Froelich et al, (1979). Les réactions sont présentées dans le tableau 2. Ces réactions traitent la dégradation de la matière organique qui intègre la colonne sédimentaire. Deux fractions de matière organique sont prises en compte dans le modèle: une fraction dégradée "rapidement" et une fraction "lente" (tableau 2). L'originalité et la difficulté de cette étude était de pouvoir prendre en compte les processus d'érosion et de dépôt, notamment en zone intertidale où des dizaines de centimètres de sédiments peuvent être érodés en quelques heures et où les vitesses de déposition peuvent aussi être très élevées, d'où l'importance de développer des modèles non-stationnaires dans ce type d'environnement pour simuler les processus qui gouvernent les flux à l'interface eau-sédiments. Les résultats obtenus (Denis *et al*, 2009) montrent un bon accord entre les mesures et les résultats du modèle. Les simulations mettent en évidence que les conditions hydrosédimentaires qui caractérisent ce type d'environnement (fortes érosions et dépôts importants) font que la bioturbation a peu d'influence sur les processus diagénétiques.

**Tableau 2:** Dégradation de la matière organique particulaire dans les sédiments (in Denis *et al.*, 2009): réaction prises en compte par le modèle diagénétique couplé à SIAM 1DV [POM<sub>1</sub>: fraction matière organique dégradée "rapidement"; POM<sub>2</sub>: fraction matière organique dégradée "lentement"].

<i>Réactions primaires</i>	<b>Taux en s<sup>-1</sup></b>	
	<b>POM<sub>1</sub></b>	<b>POM<sub>2</sub></b>
<p>R1 Oxic mineralization  <math>POM_1 + (c + 2.25 n) O_2 \Rightarrow c CO_2 + n NO_3^- + p H_3PO_4^{2-} + (c + 1.5 n) H_2O</math></p> $Sw(R1) = \frac{O_2}{(K'_{O_2} + O_2)} = Sw_1^{O_2}$	1.40E-06	7.00E-08
<p>R2 Denitrification  <math>POM_1 + (4 c/5) NO_3^- \Rightarrow (c/5) CO_2 + (4 c/5) HCO_3^- + (2 c/5) N_2 + nNH_3 + pH_3PO_4^{2-} + (3 c/5) H_2O</math></p> $Sw(R2) = \frac{K'_{O_2}}{(K'_{O_2} + O_2)} \frac{NO_3}{(K_{NO_3} + NO_3)} = Sw_2^{O_2} Sw_1^{NO_3}$	2.80E-08	1.40E-09
<p>R3 Manganese reduction  <math>POM_1 + (2 c) MnO_2 + (3 c) CO_2 + cH_2O \Rightarrow (4 c) HCO_3^- + (2 c) Mn^{2+} + nNH_3 + pH_3PO_4^{2-}</math></p> $Sw(R3) = \frac{K'_{O_2}}{(K'_{O_2} + O_2)} \frac{K'_{O_3}}{(K'_{O_3} + NO_3)} \frac{MnO_2}{(K_{MnO_2} + MnO_2)} = Sw_2^{O_2} Sw_2^{NO_3} Sw_1^{MnO_2}$	2.80E-08	1.40E-09
<p>R4 Iron reduction  <math>POM_1 + (4 c) Fe(OH)_3 + (7 c) CO_2 \Rightarrow (8 c) HCO_3^- + (4 c) Fe^{2+} + nNH_3 + pH_3PO_4^{2-} + (3 c) H_2O</math></p> $Sw(R4) = \frac{K'_{O_2}}{(K'_{O_2} + O_2)} \frac{K'_{O_3}}{(K'_{O_3} + NO_3)} \frac{K'_{MnO_2}}{(K'_{MnO_2} + MnO_2)} \frac{Fe(OH)_3}{(K_{Fe(OH)_3} + Fe(OH)_3)}$ $= Sw_2^{O_2} Sw_2^{NO_3} Sw_2^{MnO_2} Sw_1^{Fe(OH)_3}$	5.60E-09	2.80E-10
<p>R5 Sulfate reduction  <math>POM_1 + (0.5 c) SO_4^{2-} \Rightarrow cHCO_3^- + (0.5 c) H_2S + nNH_3 + pH_3PO_4^{2-}</math></p> $Sw(R5) = \frac{K'_{O_2}}{(K'_{O_2} + O_2)} \frac{K'_{NO_3}}{(K'_{NO_3} + NO_3)} \frac{K'_{MnO_2}}{(K'_{MnO_2} + MnO_2)} \frac{K'_{Fe(OH)_3}}{(K'_{Fe(OH)_3} + Fe(OH)_3)} \frac{SO_4^{2-}}{(K_{SO_4} + SO_4^{2-})}$ $= Sw_2^{O_2} Sw_2^{NO_3} Sw_2^{MnO_2} Sw_2^{Fe(OH)_3} Sw_1^{SO_4}$	7.00E-08	3.50E-09

Suite Tableau 2:

*Réactions secondaires*

	<b>Taux en s<sup>-1</sup></b>
R6 $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 8\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{CO}_2$	6.34E-02
R7 $2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{HCO}_3^- \Rightarrow 2\text{MnO}_2 + 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	6.34E-02
R8 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.90E-10
R9 $\text{NH}_4^+ + 2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- \Rightarrow \text{NO}_3^- + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	4.76E-04
R10 $\text{MnO}_2 + 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{CO}_2 + \text{Mn}^{2+}$	3.17E-07
R11 $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 \Rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{S}^0 + 2\text{HCO}_3^-$	3.17E-07
R12 $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 4\text{CO}_2 \Rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 4\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O}$	3.17E-07
R13 $\text{FeS} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{CO}_2 \Rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 6\text{HCO}_3^-$	2.80E-09

### 1.3.4. Importance de l'acquisition de certains paramètres: approche expérimentale

L'objectif final du développement de la modélisation des processus diagénétiques était de pouvoir simuler le comportement lors de la diagénèse précoce des contaminants associés aux particules qui intègrent la colonne sédimentaire.

Dans les matières en suspension, et dans les sédiments, les contaminants peuvent être liés à des minéraux d'origine continentale; à des produits de l'activité biologique (cellules phytoplanctoniques, restes d'organismes, pelotes fécales); à des phases minérales (oxydes, carbonates, sulfures) résultant de réactions d'origine diagénétique ou à des minéraux authigènes formés dans la colonne d'eau. C'est le type d'association avec les particules qui va contrôler, pour des conditions physico-chimiques données, le comportement d'un contaminant associé aux particules lors de son séjour au sein de la colonne sédimentaire.

La mobilisation d'un contaminant, en fonction des conditions du milieu (salinité, pH, redox), sera très dépendante de la phase particulaire à laquelle il est associé majoritairement. Schématiquement, des formes les moins "réactives" aux plus réactives (labiles), le contaminant peut être :

- intégré dans la structure cristalline de minéraux détritiques (c'est surtout le cas des contaminants métalliques et cela correspond au "bruit de fond géochimique");
- lié à une fraction organique (carbonates, restes d'organismes, pelotes fécales...). Ces fractions, en fonction de leur nature seront plus ou moins labiles, dégradées à des vitesses variables. Leur devenir sera très dépendant de l'activité microbiologique, des conditions redox et du pH.
- précipité (ou coprecipité) avec différentes fractions minérales (carbonates, phosphates, oxydes et hydroxydes de fer ou de manganèse, sulfures...). En fonction des conditions du milieu, ces phases pourront être plus ou moins labiles (dissolution ou précipitation en fonction des conditions redox).
- adsorbé sur des phases de différentes natures (argiles, matière organique, oxydes et hydroxydes de fer et de manganèse...). Par exemple dans le cas de Cd, une simple augmentation de la concentration en chlorures du milieu suffira à mobiliser cette fraction (Comans and Van Dijk, 1988; Gonzalez *et al*, 2001; 2006).

La plupart des contaminants ne sont pas associés à une seule phase solide et leur devenir dans le milieu sera gouverné par les nombreux changements des conditions physico-chimiques rencontrés dans le milieu, notamment dans la colonne sédimentaire lors de la diagénèse précoce. L'importance de ces processus doit être évaluée et il faut aussi, si l'on veut pouvoir prendre en compte ces processus dans les modèles quand ils sont quantitativement importants, déterminer les relations stoechiométriques (combien de moles de "contaminant" sont "solubilisées" par moles de POC dégradé par exemple) et les cinétiques de ces réactions.

Nous avons étudié le rôle de la dégradation de la matière organique particulaire sur la dynamique des contaminants (Gonzalez *et al*, 2007). L'étude réalisée dans le cadre du programme Seine-Aval a porté sur le cas des contaminants métalliques.

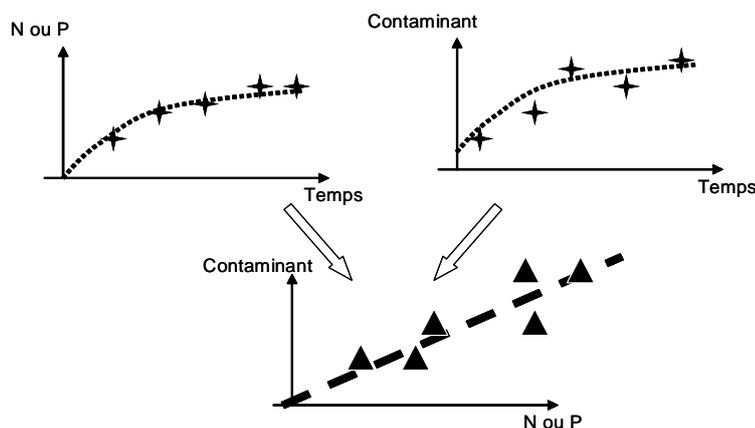
Afin de pouvoir préciser le lien "quantitatif" entre les contaminants métalliques et la matière organique (MO) à laquelle ils peuvent être associés, un protocole expérimental a été développé et utilisé dans le but de déterminer s'il existe une relation stoechiométrique entre la matière organique particulaire "dégradable" et la quantité de métal (Cd, Pb, Ni, Zn, Fe, Mn) qui est solubilisée lors de la dégradation (dans les sédiments ou dans les zones de turbidité maximale) du substrat organique, et s'il est possible de l'évaluer expérimentalement. Les objectifs étaient d'évaluer:

- le rôle des processus de dégradation de la matière organique particulaire en temps que source potentielle de contaminants métalliques dissous
- avec une bonne précision, les paramètres nécessaires pour pouvoir traiter et modéliser ce processus (stoechiométrie et cinétique).

L'approche expérimentale qui a été développée est basée sur le suivi, en conditions "contrôlées" (O<sub>2</sub>, T°, agitation), de l'évolution temporelle des concentrations d'un paramètre "marqueur" de la dégradation de la MOP (le paramètre ne devant pas être trop difficile à mesurer : composés de N ou P) et des concentrations en contaminant "solubilisé".

Cette méthode pourrait permettre de suivre, dans des conditions proches du milieu naturel, la cinétique de dégradation du COP (étapes rapides / lentes), d'évaluer à quelles étapes est associée la solubilisation du contaminant, et de pouvoir estimer les constantes cinétiques de solubilisation.

Le cas de résultat "idéal" est représenté sur la figure 3.



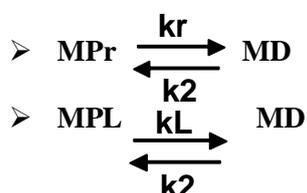
**Figure 3:** Exemple de résultat "idéal" d'une expérience de suivi dégradation MO/solubilisation contaminant en conditions contrôlées.

Dans ce cas "idéal", connaissant le rapport C/ (N ou P) des particules et la pente de la droite, on détermine le nombre de moles de contaminant solubilisé par moles de C dégradées. Cette méthode permet, de déterminer s'il y a une relation stœchiométrique (MOP/métal), de suivre la cinétique de dégradation et d'évaluer à quelles étapes cinétiques est associée la solubilisation du contaminant. Les expérimentations menées sur des particules échantillonnées dans 2 milieux différents (particules "fraîches" prélevées à l'entrée de l'estuaire [Poses] et des vases fines issues de la vasière intertidale).

Les résultats montrent qu'en fonction des métaux cette relation a été mise en évidence de façon plus ou moins nette (Fig. 4). A partir de ces relations et des rapports C/N moyens des particules utilisées nous avons pu évaluer la relation stœchiométrique C/métal (Tab. 3).

Pour les métaux qui présentent une évolution des concentrations au cours des expérimentations caractéristique d'un processus de solubilisation, la cinétique de ces processus a pu être évaluée (Fig. 5).

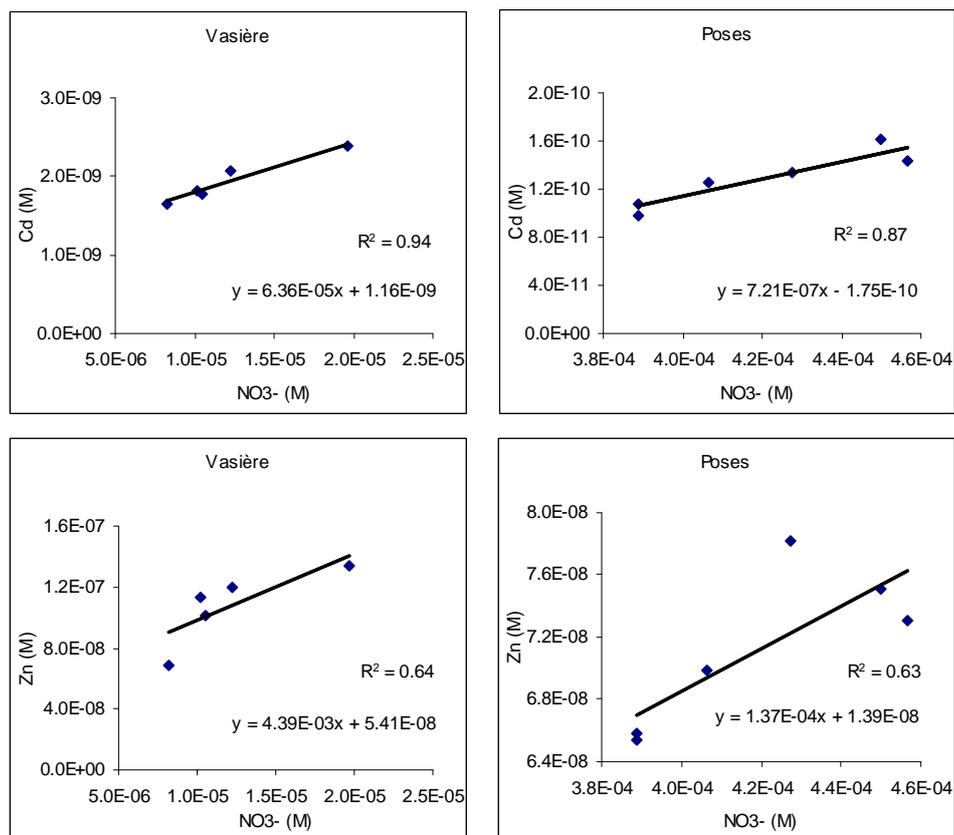
Les réactions considérées sont :



avec : MP (ng/l): fraction du métal sous forme particulaire "labile" solubilisée "rapidement" (MPr) et "lentement" (MPL); MD (ng/l): fraction dissoute (produite par la solubilisation).

On a :  $-dMPr_x/dt = dMD/dt = k_x MP_x - k_2 MD$  (avec  $x = r$  ou  $L$ )

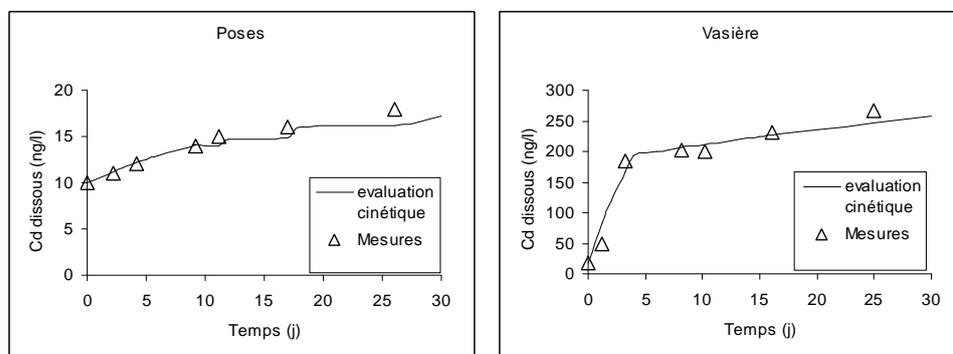
La constante  $k_2$  est prise égale à 0 et on considère que la fraction solubilisée reste sous forme dissoute (pas de ré-adsorption).



**Figure 4:** Relation entre l'évolution des concentrations en nitrates et celles de Cd et Zn sous forme dissoute (Gonzalez *et al*, 2007).

	<i>Vasière</i>	<i>Poses</i>	Gerringa <i>et al</i> , 1990
<b>Cd moyenne</b>	1.43 E-5	5.71 E-8	1.64 E-6
<b>Zn moyenne</b>	9.84 E-4	1.08 E-5	
<b>Cu moyenne</b>	7.53 E-8		1.45 E-5
<b>Ni moyenne</b>	2.71 E-8		

**Tableau 3:** Rapport métaux solubilisés par mole de C dégradé (en mole de métal /mole de C).



**Figure 5:** Evaluation de la cinétique de solubilisation du cadmium lors des expérimentations "Poses" et "Vasière". Dans le cas de "Poses", du fait de l'évolution de la concentration, une seule cinétique "lente" a été considérée (Gonzalez *et al*, 2007).

L'approche développée a permis de mettre en évidence que pour certains éléments métalliques, comme Cd, les processus de solubilisation associés à la dégradation de la matière organique en conditions oxydantes pourraient avoir une importance non négligeable en tant que source de contaminant sous forme dissoute. Par exemple, dans le cas de l'estuaire de la Seine, cette importance reste à évaluer, grâce à la modélisation, à l'échelle de l'estuaire par rapport à d'autres processus. Les données obtenues sont directement utilisables par la modélisation pour tester cette importance.

### 1.3.5. Références

Berner R. A. (1980). *Early diagenesis : a theoretical approach*, Princeton University Press, Princeton, NJ, 241 pp.

Boudreau B. P. (1996). A method-of-lines code for carbon and nutrient diagenesis in aquatic sediments. *Comput. Geosci.*, 22, 479-496

Boudreau B.P. (1997). *Diagenetic models and their implementation. Modelling transport and reactions in aquatic sediments*. Springer Verlag, Berlin, 414 pp.

Cade F. (2003). *Modélisation de la Diagenèse précoce*. Mémoire de stage Diplôme d'Université Pollutions et Environnement. Centre Océanologique de Marseille. Université de la Méditerranée Aix-Marseille 2, 30p.

Denis L., Boust D., Thouvenin B., Le Hir P., Deloffre J., **Gonzalez J-L.** et Gillet P. (2009). Dynamic diagenetic modelling and the impact of biota, Chapter 15, p 303-322. In "Environmental Assessment of Estuarine Ecosystems: A Case study", eds C. Amiard-Triquet and P. S. Rainbow, CRC Press, 355p.

Froelich P.N., Klinkhammer G.P., Bender M.L., Ludetke N.A., Heath G.R., Cullen D., Dauphin P., Hammond D., Hartman B. and Maynard V. (1979). Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, 1075-1090.

Gerringa L.J.A. (1990). Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries. *Mar. Chem.*, 29, 355-374.

**Gonzalez J.L.** (1992). Comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce et flux à l'interface eau-sédiments en zone littorale. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, n°773, 247p, 1992.

**Gonzalez J.L.** (1994). Evaluation des flux de contaminants à l'interface eau-sédiments en zone littorale. *Oceanis*, 20, 3, p 23-28.

**Gonzalez J.L.**, Boutier B., Chiffoleau J.F., Auger D., Noel J., Truquet I. (1991a). Distribution of Cd and Hg in the bay of Marennes-Oléron. *Oceanologica Acta*, 14, 6, 559-568.

**Gonzalez J.L.**, Jouanneau J.M., Dominik J., Boutier B. (1991b). Particulate Cd and Hg fluxes to the sediment in the Marennes-Oléron bay: Origin and evolution. *Environmental Technology*, 12, 209-216.

**Gonzalez J.L.**, Boutier B. et Cossa D. (1994). Cadmium and mercury fluxes at the water-sediment interface. Japanese-French Workshop "Recent progress on knowledge of the behaviour of contaminants in sediments and their toxicity to aquatic organisms". February 1994, Yokohama, Japan, p 80-87.

**Gonzalez J.L.**, Thouvenin B, Dange C, Fiandrino A, and JF Chiffoleau (2001). Modeling of Cd speciation and dynamics in the Seine estuary (France). *Estuaries*, 24, 6B, 1041-1055.

**Gonzalez J.L.**, Thouvenin B, Dange C, Chiffolleau J-F and Boutier B (2006). The Role of Particle Sorption Properties in the Behavior and Speciation of Trace Metals in Macrotidal Estuaries: the Cadmium Example. In "The Handbook of Environmental Chemistry Series", Vol. 5: Water Pollution, Part H (Estuaries), Wangersky P.J. (Ed.), Springer, 305p.

**Gonzalez J.L.**, Boutier B., Auger D. (2007). Evaluation de la relation stoechiométrique entre la MO dégradable et la quantité de contaminants métalliques solubilisés : expérimentation préalable. Rapport d'activité 2006, Thouvenin et al. "Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants", Thème "Morpho-dynamique, cycle des vases et contaminants associés", Programme Seine-Aval 3.

Le Hir P., Ficht A., Silva Jacinto R., Lesueur P., Dupont J.P., Lafite R., Brenon I., Thouvenin B., Cugier Ph. (2001). Fine sediment transport and accumulations at the mouth of the Seine estuary (France). *Estuaries*, Vol. 24, No 6b, 950-963.

Lerman A. (1979). *Geochemical processes: water and sediment environments*. John Wiley and Sons, New York, 481 pp.

Schmidt S., **Gonzalez J.L.**, Lecroart P., Tronczynski J., Billy I. and Jouanneau J.M. (2007). Bioturbation at the water-sediment interface of the Thau Lagoon: impact of shellfish farming. *Aquat. Living Resour.* 20 (2), 163-169.

## 1.4. Modélisation de la dynamique des contaminants

### 1.4.1. Contexte

L'étude du cycle des contaminants en zone littorale a pour objectif principal d'évaluer leur dispersion dans le milieu et leur possible accumulation dans différents "compartiments" (biote, colonne sédimentaire...) sous différentes formes (dissoutes, particulaires, biodisponibles...), ceci afin de déterminer leur impact sur les écosystèmes et les organismes marins. Dans ce domaine, l'unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie" a développé des approches pour pouvoir évaluer les flux et les bilans de masse entre les différents réservoirs géochimiques composant l'environnement côtier. Les progrès qui ont été réalisés dans le domaine des techniques d'analyse des éléments traces ont été à la base d'une meilleure connaissance du cycle biogéochimique de certains contaminants et ont permis d'étudier de façon très fine les processus responsables de la distribution des éléments dans l'environnement.

Mais, la seule mesure (déjà très complexe) de la concentration d'un élément dans différentes "fractions" (dissoute et particulaire, séparées de façon opérationnelle par filtration) ne permet pas une "visualisation" directe des différentes espèces chimiques (complexes minéraux ou organiques, adsorbées) présentes dans le milieu. Or, ces connaissances sont nécessaires à la compréhension de la dynamique des contaminants (processus qui seront responsables du transport d'un élément avec l'eau ou les particules) et sont un préalable aux études menées sur la bioaccumulation ou sur les effets au niveau du biote. De plus, malgré l'accessibilité du milieu littoral, l'interprétation des mesures que l'on peut y faire n'est pas aisée et leur généralisation est difficile du fait de la forte variabilité spatiale et temporelle des différents processus (physiques, chimiques et biologiques) qui s'y déroulent, les estuaires étant un très bon exemple de cette variabilité (spatiale et temporelle).

Dans ce sens, la modélisation mathématique est un bon outil pour intégrer la variabilité du milieu et la diversité des processus en jeu. Elle permet aussi de synthétiser les observations, de comprendre et de hiérarchiser les phénomènes, et à terme, de prévoir les effets des modifications du système sur la spéciation des contaminants et leur flux vers l'océan. Ce type d'outil doit être basé sur la connaissance des processus majeurs et des paramètres clés qui les contrôlent. Ces connaissances peuvent être formalisées dans un modèle géochimique qui doit être testé et validé grâce aux données acquises sur le terrain et/ou expérimentalement.

Différents types de modèles géochimiques existent dans la communauté scientifique, notamment pour les métaux traces pour lesquels la complexation avec des ligands minéraux et organiques peut être abordée par différents modèles de spéciation qui peuvent intégrer de façon plus ou moins explicite des variables comme les ligands minéraux, les composés organiques dissous, le pH... Parmi les plus connus: MINTEQ (Brown and Allison, 1987); WHAM (Tipping, 1994; 1998); CHESS (Santore and Driscoll, 1995). D'autres comme le modèle BLM (Biotic Ligand Model) qui est utilisé pour calculer la fraction métallique la plus biodisponible pour certains organismes (Paquin *et al*, 1999).

Les outils développés permettent de traiter un grand nombre de situations rencontrées en milieu aquatique (lacs, nappes phréatiques, rivières, estuaires). Leurs différences sont souvent le fait des questions auxquelles ils doivent répondre. Dans tous les cas, la difficulté majeure est liée à l'évaluation des différents paramètres nécessaires, la plupart n'étant pas mesurables directement. Cette difficulté est d'autant plus grande que l'empirisme du modèle est important (un paramètre empirique étant une combinaison plus ou moins complexe d'autres paramètres qui ont une signification "physique"). Dans l'approche que nous avons développée, l'un des objectifs qui m'a semblé le plus important était de traiter les processus à l'échelle la plus petite possible pour réduire l'empirisme afin de pouvoir s'approcher d'une signification physique des paramètres ce qui permet de les évaluer expérimentalement. Cette démarche a aussi l'avantage d'avoir des modèles ("génériques" = utilisables dans des gammes de conditions physico-chimiques plus larges). Jean Perrin (1870-1942) a très bien résumé tout ça : "expliquer du visible compliqué par de l'invisible simple".

On peut, par le calcul et la modélisation, connaître facilement la spéciation d'un élément dans une eau dont on connaît les caractéristiques chimiques (ions majeurs, pH et température principalement) en utilisant un logiciel de spéciation comme par exemple VisualMINTEQ (logiciel public gratuit). L'un

des problèmes majeurs est d'intégrer le rôle des particules qui peut être un des facteurs clés pour comprendre la dynamique des contaminants, surtout en zone littorale. En effet, différents facteurs physico-chimiques et biologiques contrôlent la spéciation et le passage de la forme "dissoute" et "particulaire": le pH; le potentiel redox; la salinité; la concentration dans l'eau de divers agents complexants; les caractéristiques physico-chimiques (surface spécifique, type de sites de surface, propriétés acido-basiques...) et la nature géochimique des particules. L'évaluation de certains de ces paramètres, notamment ceux qui décrivent les propriétés de surface des particules, n'est pas évidente ce qui fait que la plupart des modèles utilisent des paramètres empiriques ou ne prennent en compte qu'une seule ou plusieurs phases "pures" (oxyhydroxydes de Fe et Mn, phase organique...). Cette approche limite l'utilisation de ces modèles et leur application au milieu naturel.

L'importance des particules sur la dynamique des contaminants est d'autant plus importante dans les zones où les concentrations en matières en suspension (MES) sont élevées. A ce titre, les estuaires macrotidaux, caractérisés par de très importants gradients de MES et l'existence de zones d'accumulation des MES (bouchon vaseux), sont des systèmes où les particules pourront avoir un rôle majeur sur le devenir des contaminants. Dans ces systèmes, les concentrations en MES sont très variables, aussi bien d'un estuaire à un autre qu'au sein d'un même estuaire en fonction du débit fluvial et des conditions de marée. L'importance des MES sur les cycles biogéochimiques en milieu estuarien a déjà été soulignée par Turner et Millward (2002), ainsi que le rôle de la salinité et des particules sur la distribution dissous-particulaire des métaux traces (Turner, 1996).

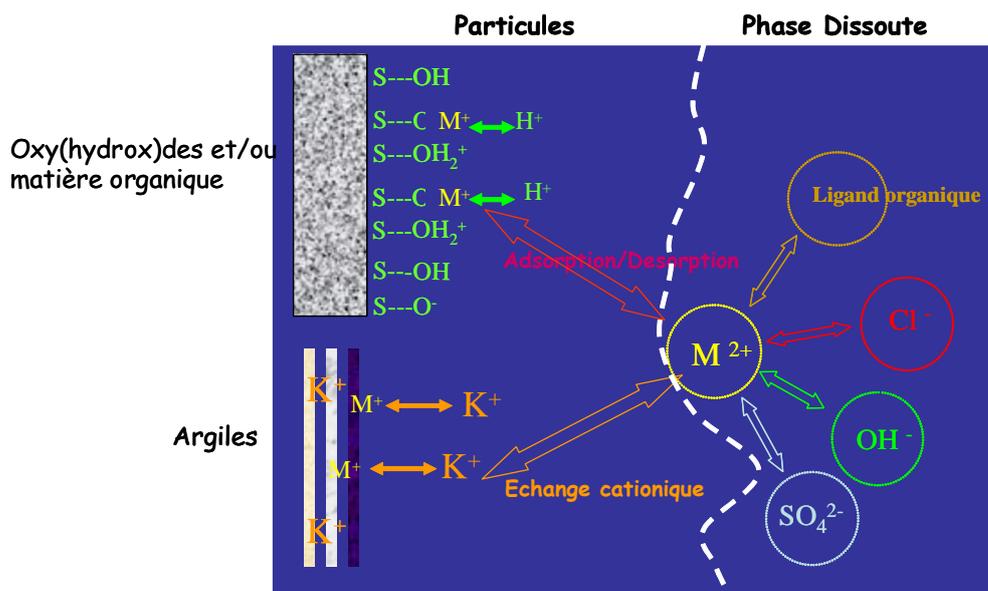
Dans notre démarche, la prise en compte des particules et la modélisation de leurs propriétés de surface a impliqué la mise en place des expérimentations qui permettent l'évaluation des paramètres nécessaires à la modélisation. Ce dernier point a été le plus "lourd", car il a fallu acquérir les compétences nécessaires (utilisation de radio-isotopes, habilitation "Personne compétente en Radioprotection", mise au point des protocoles expérimentaux) et assurer la mise en place et la gestion d'un laboratoire qui permette, au point de vue technique et réglementaire, la réalisation de ce type d'expérimentations. L'acquisition des paramètres des modèles géochimiques, grâce à ces expérimentations, a permis les avancées les plus notables et originales. Cette thématique de recherche que j'ai contribué à développer au sein de l'Ifremer a été l'un des axes prioritaires de développement de l'Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie".

#### **1.4.2. Modélisation du comportement des contaminants métalliques en milieu aquatique (colonne d'eau) : Problématique et stratégie adoptée**

##### *1.4.2.1. Le modèle MOCO (MOdélisation de la COmplexation de surface)*

Un modèle de complexation de surface (MOCO) a été développé pour mettre en évidence le rôle des particules, à travers leurs propriétés de surface, sur la spéciation des contaminants métalliques en milieu aquatique (Fig. 6). Ce type de modèle traite l'adsorption des cations métalliques sur les particules comme une formation de complexes avec des groupes fonctionnels de surface (Stumm *et al.* 1980 ; Davis and Kent 1990 ; Dzombak and Morel, 1987; 1990; Gonzalez *et al.*, 2001a). Les espèces dissoutes et particulaires des cations métalliques considérés sont calculées à partir de la résolution des équations d'équilibre faisant intervenir simultanément les différents ligands dissous et les particules. Les ligands dissous pris en compte sont : les chlorures, les hydroxydes et les sulfates. Les constantes de complexation utilisées sont issues de Comans and Van Dijk (1988) et Dzombak and Morel (1990). MOCO permet, soit de prendre en compte différents constituants des particules naturelles (oxyhydroxydes métalliques, matière organique) en tant que phases adsorbantes individuelles, soit de traiter les particules naturelles de façon "globale" (c.f. 1.4.2.2.). Le tableau 4 présente les réactions pouvant être prises en compte par le modèle. Dans la plupart des applications de ce modèle, les particules ont été traitées "globalement" (utilisation des propriétés moyennes).

Une description plus complète du modèle, l'obtention des paramètres utilisées, sa validation (Gonzalez *et al.*, 2001a; 2001b; Dange, 2002) et son application à différents contaminant métalliques (Cd, Hg, Ag, Pb, Ni) ont été présentées par ailleurs (Gonzalez *et al.*, 1999, 2005 2007; Laurier *et al.*, 2003; Chiffolleau *et al.*, 2004; Thouvenin *et al.*, 2007).



**Figure 6:** Principe du modèle MOCO (MODèle de Complexation de surface). Modélisation de la spéciation des cations métalliques.

**Tableau 4:** Réactions prises en compte - Exemple du Cadmium.

- **Réactions avec les ligands minéraux dissous** (Comans et van Dijk, 1988 ; Morel et Hering, 1993) :

	Réaction	Constante d'équilibre Log10(KL)
Chlorures	$Cd^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons CdCl^+$	2
	$Cd^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons CdCl_2$	2.6
	$Cd^{2+} + 3Cl^- \rightleftharpoons CdCl_3^-$	2.4
	$Cd^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons CdCl_4^{2-}$	1.7
Hydroxydes	$Cd^{2+} + OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)^+$	3.9
	$Cd^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_2$	7.65
	$Cd^{2+} + 3OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_3^-$	8.7
	$Cd^{2+} + 4OH^- \rightleftharpoons Cd(OH)_4^{2-}$	8.65
Sulfates	$Cd^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons CdSO_4$	2.45
	$Cd^{2+} + 2SO_4^{2-} \rightleftharpoons Cd(SO_4)_2^{2-}$	3.44
	$Cd^{2+} + 3SO_4^{2-} \rightleftharpoons Cd(SO_4)_3^{4-}$	3.09
	$Cd^{2+} + 4SO_4^{2-} \rightleftharpoons Cd(SO_4)_4^{6-}$	-0.72

- **Réaction (simplifiée) avec un ligand organique dissous** (Vairavamurthy *et al*, 2000). Une prise en compte plus explicite du rôle de la MOD est présentée en 1.4.2.4.

	Réaction	Constante d'équilibre Log10(Ke)
MOD	$Cd^{2+} + MOD \rightleftharpoons CdMOD$	8 à 10

➤ **Réactions de surface:**

On peut utiliser MOCO de façon "opérationnelle" avec les paramètres de surface "globaux" évalués sur des particules naturelles et pour un type de site (approche globale) ou bien en considérant plusieurs substrats (oxydes de Fe, de Mn, MOPi ) pouvant avoir un à deux types de site de surface différents. Les constantes de complexation sont choisies en fonction des mesures disponibles et/ou de la bibliographie. Le traitement des réactions de surface est explicité dans le paragraphe suivant.

	Réaction	Constante d'équilibre
1 phase «globale »	$S_iOH + Cd^{2+} \rightleftharpoons S_iOCd^+ + H^+$	Km

*1.4.2.2. Rôle des propriétés de surface des particules sur le comportement et la spéciation de métaux traces*

Dans le développement du modèle MOCO, j'ai choisi de traiter de façon relativement explicite les processus adsorption/désorption (Tab. 5). Dans notre cas, le problème à résoudre est lié au fait qu'il s'agit de particules naturelles (assemblage de phases "pures").

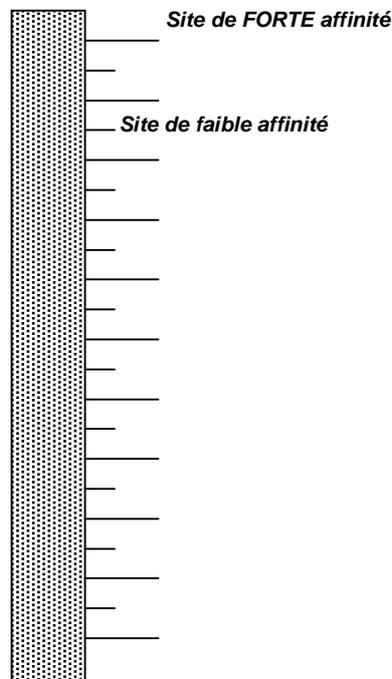
Certaines propriétés de surface des particules naturelles, fortement liées à leurs caractéristiques minéralogiques, permettent de rendre compte de leur réactivité en milieu aquatique. La plupart de ces propriétés n'étant pas mesurables directement, leur estimation nécessite la mise en œuvre de différentes approches expérimentales déterminer les paramètres qui semblent les plus représentatifs des propriétés de surface (surface spécifique; densité de sites de surface; propriétés acido-basiques et constantes de complexation des sites de surface).

Un autre point qui semblait important était que ces différents paramètres soient évalués de façon indépendante, sans "calage" à partir du modèle avec lequel ils sont utilisés (MOCO). Par la suite, les méthodes développées ont été appliquées, notamment dans le cadre de la thèse de C. Dange (2002) qui a permis une avancée importante. Son travail a porté en grande partie sur l'évaluation des paramètres de sorption de particules issues de grands estuaires français (Seine, Loire, Gironde et Rhône). Ces résultats ont été utilisés pour simuler le comportement de différents contaminants métalliques dans différents estuaires (c.f. 1.4.2.3.). Mais MOCO peut aussi être utilisé dans optique plus "recherche". Une version qui traite plusieurs phases particulaires adsorbantes (oxydes, matière organique) a été développé. Cette version nécessite un nombre de paramètres d'autant plus important que le nombre de phases considéré est grand (Tab. 5). Elle permet par exemple, en utilisant des données issues de la bibliographie (propriétés de surface de phases "pures"), d'évaluer le rôle des différentes phases constituant une particule naturelle sur la spéciation des cations métalliques.

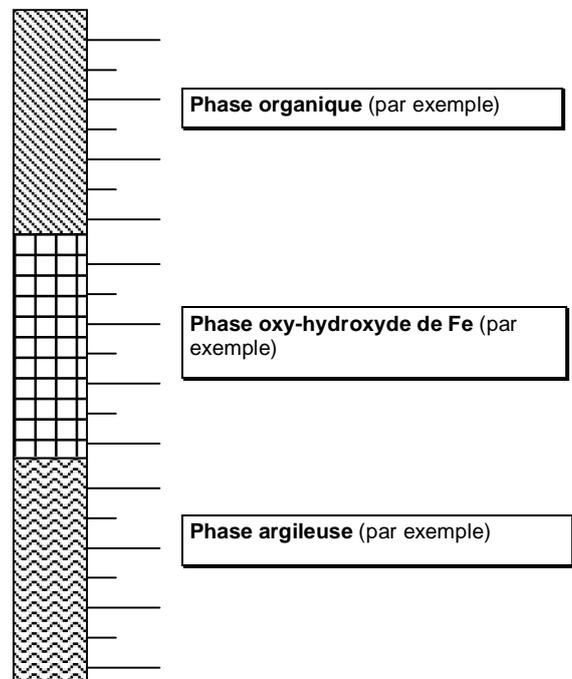
**Tableau 5:** Traitement des particules dans le modèle MOCO. Paramètres nécessaires [n=nombre de paramètres nécessaires pour chacune des deux approches possibles].

<b>APPROCHE GLOBALE:</b> <i>version "opérationnelle"</i>	<b>APPROCHE PAR PHASE ADSORBANTE:</b> <i>version "simulation"</i>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Surface spécifique des particules: ssp en m<sup>2</sup>/g</li> <li>• Densité des sites de surface de forte (et faible) affinité: Csitac en μmol/m<sup>2</sup></li> <li>• Constantes acido-basiques des sites de surface: Ka1 et Ka2 pour chaque type de site</li> <li>• Constante de complexation de surface des sites actifs: Km pour chaque type de site</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Surface spécifique de CHAQUE phase considérée ssp en m<sup>2</sup>/g</li> <li>• Densité des sites de surface de forte (et faible) affinité (Csitac en μmol/m<sup>2</sup>) de CHAQUE phase adsorbante considérée</li> <li>• Constantes acido-basiques des sites de surface (Ka1 et Ka2) de CHAQUE phase considérée</li> <li>• Constante de complexation de surface des sites actifs (Km) de CHAQUE phase considérée</li> </ul>
Avec 1 seul type de site (forte affinité): <b>n= 5</b>	Avec 1 seul type de site (forte affinité): <b>n= 5 * P</b> (nombre de phases considérées)
Avec 2 types de sites (forte et faible affinité): <b>n= 9</b>	Avec 2 types de sites (forte et faible affinité): <b>n= 9 * P</b> (nombre de phases considérées)

**PARTICULE "GLOBALE"**

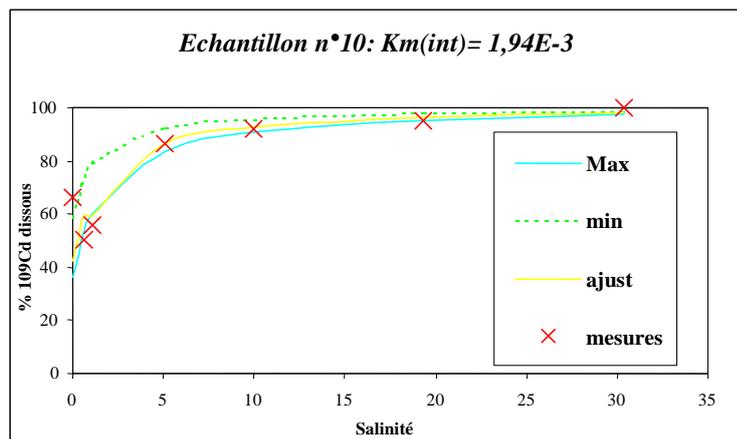


**PARTICULE "DISCRETISEE"**



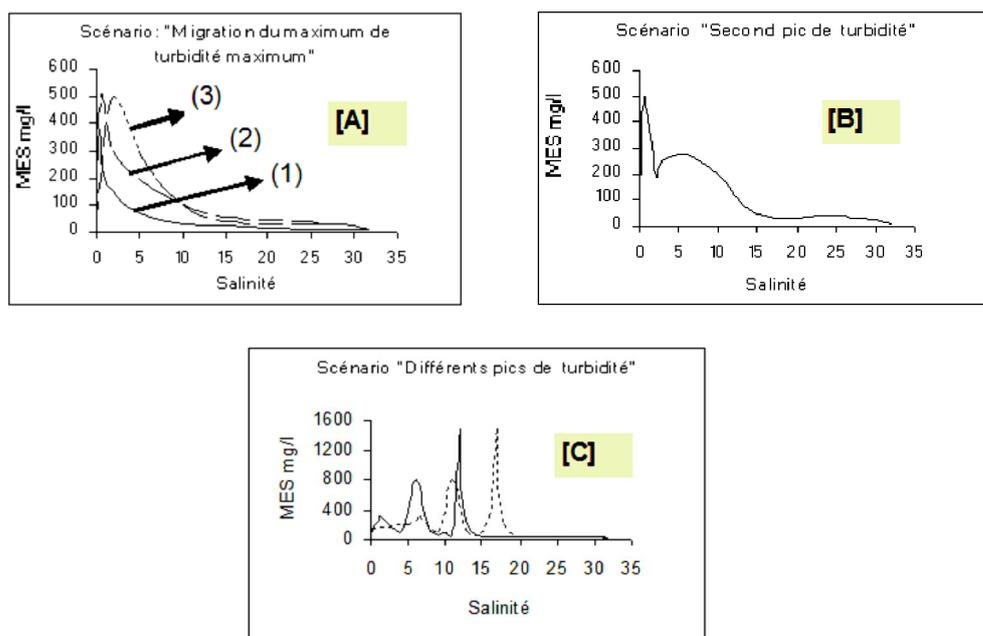
Les techniques qui ont été mises en oeuvre pour évaluer les paramètres utilisés dans le modèle MOCO pour traiter le rôle des particules, ainsi que leurs limites sont décrites dans Gonzalez *et al* (2001a; 2001b) et Dange (2002). Les paramètres utilisés par le modèle sont (Tab. 5) :

- la surface spécifique des particules (ssp en  $m^2/g$ ), mesurée par adsorption d'azote en utilisant la technique BET (Brunauer-Emmett-Teller adsorption isotherm);
- la densité des sites de surface de forte (et faible) affinité (Csitac en  $\mu mol/m^2$ ), évaluée à partir des mesures de capacité d'échange cationique (CEC) en utilisant de l'ammonium comme cation échangeable (Sposito 1984 ; Garnier *et al.* 1993) et par titration acido-basique (Stumm and Morgan 1981 ; Stumm 1981 ; Gulmini *et al.* 1996);
- les constantes acido-basiques intrinsèques de surface "moyennes" de ces sites ( $K_{a1}$  and  $K_{a2}$ ), déterminées par ajustement des données expérimentales obtenues lors des titration acido-basiques en utilisant FITEQL 3.2 (Westall 1982 ; Wang *et al.* 1997);
- la constante de complexation intrinsèque "globale" ( $K_{m(int)}$ ) de ces sites vis à vis de Cd, obtenue par des expériences (en laboratoire et sur le terrain) basées sur l'utilisation d'isotopes radioactifs des cations métalliques modélisés laboratoire (particules prélevées le long de l'estuaire). Une illustration du type de résultat obtenu est présentée dans la figure 7.



**Figure 7:** Exemple de résultat expérimental : détermination de la constante de complexation des sites de surface vis-à-vis du cadmium (particules de l'estuaire de la Seine) grâce à l'utilisation de traceurs radioactifs ( $^{109}Cd$ ).

Le rôle des particules sur le comportement et la spéciation de contaminants métalliques "réactifs" (de type cadmium), à travers leurs propriétés de surface (surface spécifique, nature et densité des sites de surface, propriétés acido-basiques, capacités de complexation), a été mis en évidence grâce aux mesures réalisées sur des particules issues de trois estuaires majeurs (Tab. 6): la Seine; la Loire et la Gironde (Dange, 2002; Gonzalez *et al.*, 2007). Cette importance a été évaluée avec le modèle MOCO qui a été utilisé pour reproduire la spéciation de Cd au cours du transit estuarien en utilisant, dans différents scénarios, les propriétés de surface déterminées sur des particules prélevées dans les trois estuaires (Gonzalez *et al.*, 2006). Les scénarios (Fig. 8) ont été établis en fonction des différentes distributions des concentrations en MES qui ont été mesurées dans les trois estuaires et qui peuvent être schématisées en: une migration du maximum de turbidité vers les salinités les plus élevées; la présence d'un deuxième maximum de turbidité moins important et plus "étalé"; des pics de MES très élevés au sein de l'estuaire.



**Figure 8:** Scénarios (distribution MES/salinité) ayant été simulés.

Toutes les simulations ont été réalisées en utilisant les valeurs moyennes, minimales et maximales des paramètres de sorption (SSP, [TS], Km) mesurées sur des particules prélevées le long de l'estuaire (Tab. 6).

Les capacités de sorption des particules sont fonction de: la capacité d'échange de protons des sites de surface évaluée grâce aux constantes d'acidité Ka1 et Ka2; la concentration totale en sites de surface et la surface spécifique des particules; la constante de complexation des sites de surface vis-à-vis de Cd. Afin de pouvoir comparer les capacités de sorption des particules issues des trois estuaires, et pouvoir interpréter les résultats obtenus, nous avons défini un paramètre représentatif de ces capacités: "la capacité globale de sorption" (CGS).

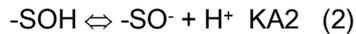
Ce paramètre est calculé, en fonction de la salinité, à partir de la concentration en sites complexants ( $\phi$  SOH, Tab. 6, eq. 4) pour un pH correspondant à celui qui a été utilisé pour les différentes simulations) et une concentration en MES de  $100 \text{ mg l}^{-1}$ .

Les calculs sont faits à partir des paramètres déterminés pour chaque type de particule (Tab. 6): surface spécifique, densité des sites de surface, Ka1 et Ka2. La concentration en sites complexants ainsi obtenue est multipliée par la constante de complexation intrinsèque de Cd vis-à-vis des sites de surface (Km) obtenue par l'ajustement des données issues des expériences de sorption de  $^{109}\text{Cd}$  en laboratoire.

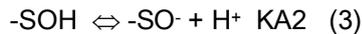
Les résultats sont présentés sur la figure 9. Les valeurs de CGS pour Cd illustrent l'importance de la constante de complexation (Km). La valeur importante de Km qui caractérise les particules de la Seine (Tab. 6). L'évaluation de la réactivité globale des particules met en évidence que les caractéristiques mesurées habituellement pour évaluer les capacités de sorption des particules vis-à-vis des contaminants (POC, Al, Fe, Mn,  $\text{í}$ ) ne donnent que peu de renseignements dans ce domaine. Il faut accéder à des paramètres plus explicites (nature et densité des sites de surface, propriétés acido-basiques, constantes de complexation), ainsi qu'à leur variabilité naturelle, pour pouvoir évaluer dans différentes conditions physico-chimiques la réactivité des particules vis-à-vis d'un élément donné.

**Tableau 6:** Caractéristiques géochimiques et propriétés de surface des particules: valeurs moyennes et écarts type (ET). Avec: n: nombre d'échantillons; SSP: surface spécifique des particules; CEC: capacité d'échange cationique; SOHtot: concentration totale en sites actifs de surface; Ka1 et Ka2: constantes d'acidité des sites de surface; Km: constante de complexation intrinsèque des sites de surface vis à vis de Cd obtenue par l'ajustement des données issues des expériences de sorption de <sup>109</sup>Cd en laboratoire. Ces paramètres sont associés aux équilibres suivants (déterminés d'après les titrations acido-basiques des particules):

- Pour les estuaires de la Gironde et de la Loire (un seul type "moyen" de sites de surface amphotères)



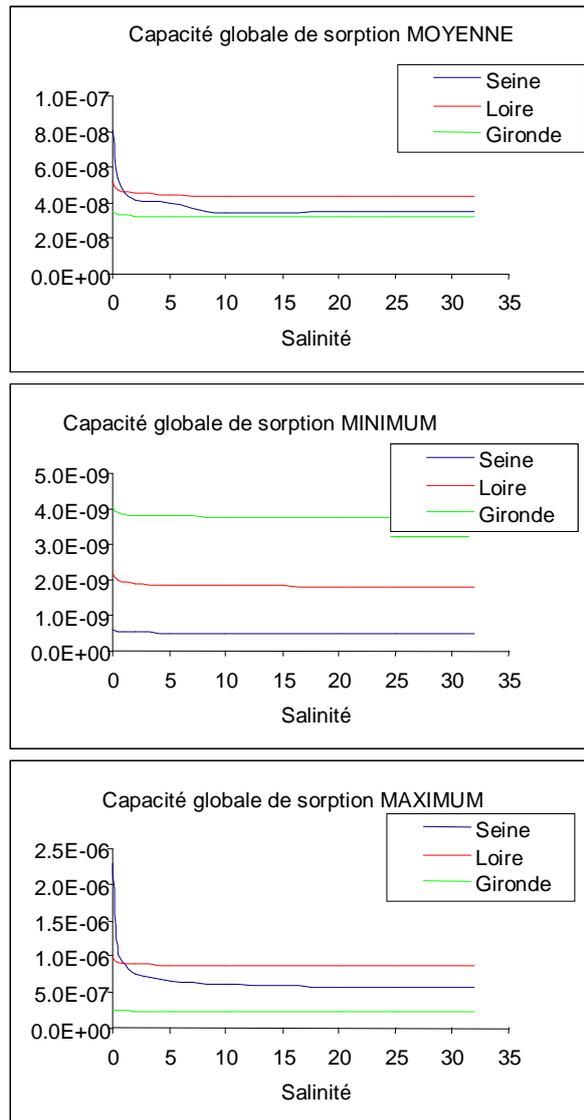
- Pour l'estuaire de la Seine (un seul type "moyen" de sites de surface non amphotères)



- Réaction de complexation de surface, sur des sites de type "moyens"



	<i>Seine</i>			<i>Loire</i>			<i>Gironde</i>		
	Moyenne	ET (%)	<i>n</i>	Moyenne	ET (%)	<i>N</i>	Moyenne	ET (%)	<i>n</i>
<b>CaCO3 %</b>	26.8	13	24	7.9	11	5	8	3	11
<b>Al %</b>	3.4	32	45	7.7	28	25	8.9	20	30
<b>Fe %</b>	2.1	26	45	4.0	23	25	4.4	12	30
<b>Mn µg/g</b>	479	27	45	1056	29	25	865	19	30
<b>COP %</b>	5.1	70	45	4.3	44	25	1.6	49	30
<b>SSP m<sup>2</sup>/g</b>	6.0	32	21	22.8	20	6	37.2	17	11
<b>CEC mol/g</b>	1.69E-04	30	24	2.37E-04	39	6	3.47E-04	26	11
<b>[-SOHtot] mol/m<sup>2</sup></b>	2.98E-05	70	9	7.94E-06	13	6	3.47E-06	26	8
<b>pKa1</b>				5.5	10	6	4.96	9	8
<b>pKa2</b>	4.59	13	10	6.72	8	6	6.42	7	8
<b>Log Km</b>	0.48	52	7	-1.51	45	4	-1.21	22	5



**Figure 9:** "Capacité globale de sorption" des particules (CGS). Calculée, en fonction de la salinité, à partir de la concentration en sites complexants ( $\delta\text{SOH}$ , Tab. 6, eq. 4) pour un pH de 7.8 (= pH des différentes simulations) et une concentration en MES de  $100 \text{ mg l}^{-1}$ . Les calculs sont faits à partir des paramètres de sorption (moyens, minimum et maximum) déterminés pour chaque type de particule (Tab. 6).

Les simulations de la migration du maximum de turbidité (Gonzalez *et al*, 2007) montrent que l'influence des propriétés de surface des particules est maximale quand la salinité tend vers 0 et que la concentration en MES est élevée. Quand la salinité augmente, du fait de l'importance des chlorures sur la spéciation de Cd, le rôle de la phase particulaire est lissé. Cela implique que pour des éléments de type Cd, dont le comportement est contrôlé par la concurrence entre la phase particulaire et un ligand important associé à la phase dissoute (par exemple l'ion chlorure dans le cas de Cd), les propriétés de sorption des particules auront un rôle majeur sur la spéciation de ces éléments. Ainsi dans les estuaires macrotidaux, les variations spatio-temporelles, par rapport au gradient de salinité, de la quantité en MES et de leurs propriétés contribueront à la partition dissous/particulaire, à la spéciation et aux flux de ces éléments à l'interface océan-continent.

Dans une optique de modélisation, les résultats obtenus indiquent qu'il est possible de simuler (et de prévoir), en évaluant expérimentalement un certain nombre de paramètres, le comportement de contaminants comme le cadmium dans des milieux complexes. Ces paramètres caractérisent, les processus (constante de complexation de surface, constantes d'acidité des sites de surface) et les

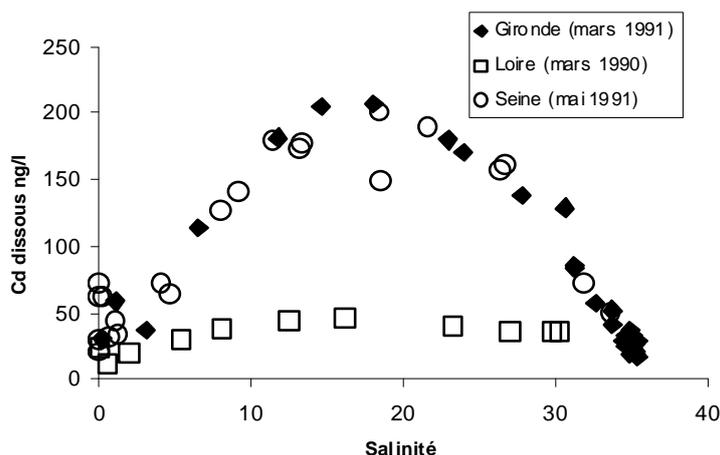
particules (densité de sites de surface). Leur valeur doit être déterminée avec suffisamment de précision et leur variabilité au sein du milieu doit être connue.

### 1.4.2.3. Validation et applications du modèle MOCO

L'ensemble de cette démarche initiée et développée dans le projet "Modélisation du Cycle des Contaminants" dont j'étais responsable, a vu ses premières applications (cadmium) dans le cadre de la première phase du programme "Seine Aval" (1995-2000).

Le comportement des contaminants au cours du transit estuarien peut être classé de façon schématique: conservatif (comportement d'un élément qui va "passer à travers" un estuaire sans changer de phase) ou non-conservatif (s'il existe un processus qui change la distribution d'un contaminant).

Le cadmium est un très bon exemple de ce type de comportement. Cet élément est l'un des contaminants métalliques les plus réactifs en milieu estuarien. Il se caractérise, si l'on trace l'évolution longitudinale des concentrations dissoutes en fonction de la salinité, par une "courbe en cloche" (Boyle *et al*, 1982 ; Elbaz-Poulichet, 1987 ; Boutier *et al*, 1993 ; Chiffoleau *et al*, 1994; Kraepiel, 1997; Thouvenin *et al*, 1997; Chiffoleau *et al*, 2001a; 2001b). A titre d'illustration, la figure 10 représente l'évolution des concentrations en Cd dissous dans les estuaires de la Seine, la Loire et la Gironde.



**Figure 10:** Exemple d'évolution des concentrations en Cd dissous dans les estuaires de la Seine, la Loire et la Gironde (d'après les données de Boutier *et al*, 1993; 2000; Chiffoleau *et al*, 1994; 2001a).

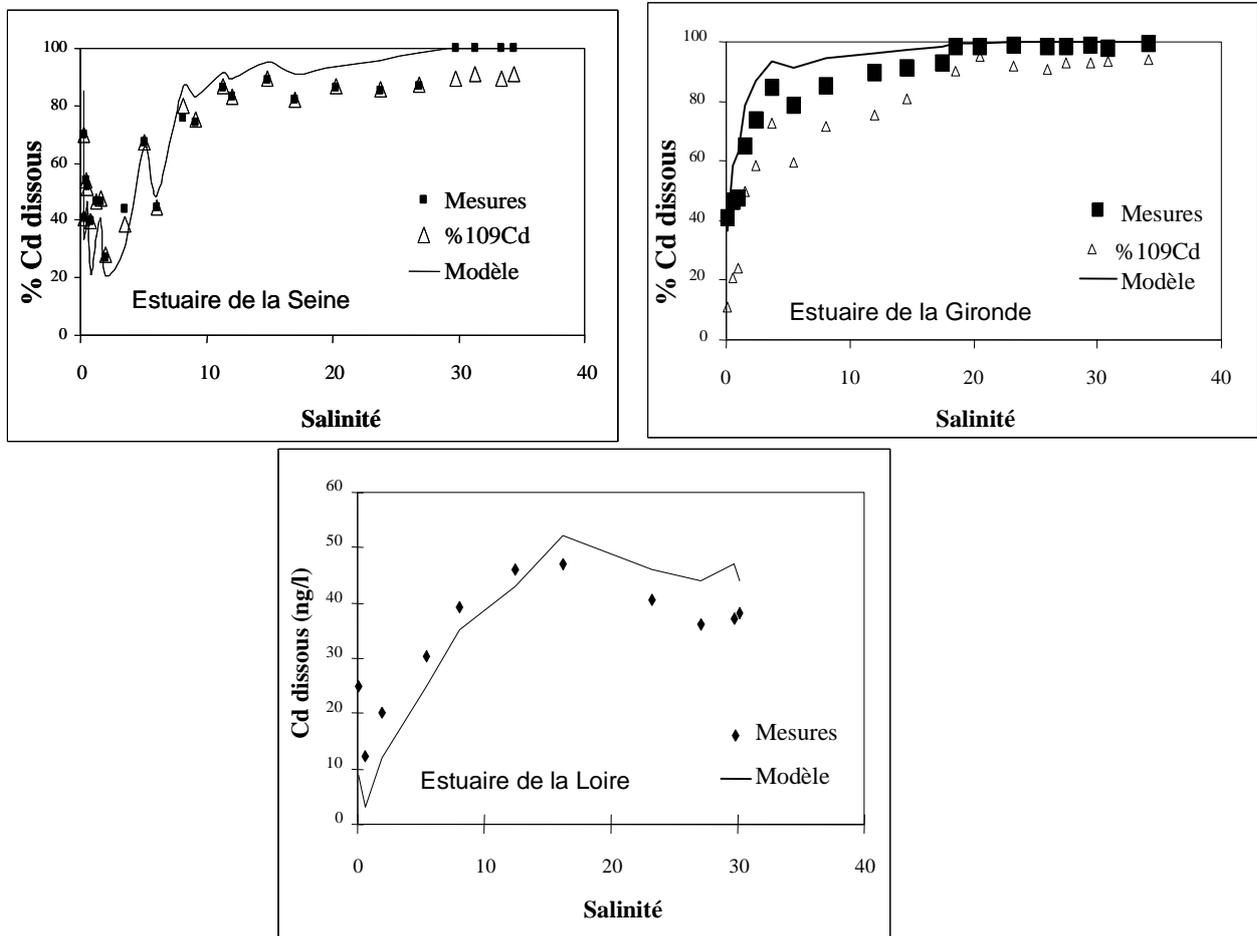
La plupart des études menées sur le terrain ou en laboratoire (Comans and Van Dijk, 1988, Turner, 1996) indiquent que la désorption du Cd du fait de la formation de chlorocomplexes explique la plus grande partie des observations. De plus, ce maximum de Cd dissous est d'autant plus marqué dans les estuaires macrotidaux où le temps de résidence des particules est élevé et où les concentrations en MES sont très importantes.

L'ensemble de ces caractéristiques justifie le choix des estuaires macrotidaux et du cadmium pour "explorer" le rôle des propriétés des particules sur le devenir et la spéciation des contaminants métalliques.

MOCO a été utilisé pour simuler le comportement de Cd dans les estuaires de la Seine, de la Loire et de la Gironde (Gonzalez *et al*, 2001a; 2001b). Il a aussi utilisé pour modéliser le devenir d'autres cations métalliques comme Co, Cs et Hg (Dange, 2002; Laurier *et al*, 2003; Gonzalez *et al*, 2007), Pb (Thouvenin *et al*, 2007), Ag (Gonzalez *et al*, 2005), Ni (Gonzalez *et al*, 2007).

Le cadmium très réactif a été le premier contaminant examiné et les résultats ont montré la capacité du modèle à reproduire les concentrations dissoutes et particulaires de ce métal dans les

estuariers (Fig. 11). En effet le processus rapide de désorption lié à la stabilité du métal avec les chlorocomplexes est prédominant et il est simulé de façon satisfaisante grâce au modèle MOCO, en s'appuyant sur les mesures expérimentales caractérisant les particules des différents estuariers (Tab. 6).



**Figure 11:** Comparaison des mesures (campagnes réalisées dans différents estuaires) avec les résultats du modèle MOCO et les expérimentations (marquage  $^{109}\text{Cd}$  d'échantillons prélevés lors des campagnes en Seine et Gironde). Les données sont exprimées en Cd dissous (dans le cas de MOCO il s'agit de la somme des différentes espèces dissoutes calculées par le modèle, c.f. Fig. 6 et Tab. 4). Les données de terrain ont été acquises par B. Boutier (Loire, Gironde) et J-F. Chiffolleau (Seine).

L'utilisation de MOCO seul a permis de mettre en évidence les principaux facteurs qui vont contrôler la spéciation d'un contaminant métallique et de prévoir les effets de la variation de l'un de ces facteurs. Dans un deuxième temps, le modèle a été couplé à un modèle de transport hydrosédimentaire (SiAM 3D, développé par P. Le Hir capable de reproduire les variations spatio-temporelles de la salinité, des MES et de variables "conservatives" explicatives. Ce couplage a été d'autant plus simple du fait que "l'écriture" du code a été réalisée par B. Thouvenin, qui a participé à la mise en place du modèle SiAM3D. C'est aussi l'une des raisons importantes qui justifie le fait de ne pas avoir utilisé et adapté un modèle "du commerce".

Dans le cas du cadmium, le couplage a montré que les simulations à long terme nécessitent des informations relativement précises sur le flux amont entrant dans l'estuaire (évolution temporelle, fraction de Cd particulaire échangeable) et la prise en compte de processus supplémentaires (sources du Cd "manquant") dont l'importance de chacun est à évaluer (minéralisation de la matière organique dans les zones de turbidité maximale, flux interface eau-sédiment, apports par les vasières intertidales). Ce constat a fait que conformément à la méthodologie très souvent prescrite (allers-retours modèle/terrain/expérimentations) nous sommes retournés sur le terrain pour évaluer l'importance de certains des processus incriminés (notamment les flux à l'interface eau-sédiments) et des expérimentations ont été réalisées (c.f. 1.3.4.).

En résumé, concernant la modélisation du comportement et de la spéciation des contaminants métalliques dans la colonne d'eau (en conditions oxygènes), j'ai contribué à mettre en place une méthodologie (étude des processus sur le terrain et en laboratoire, modélisation) qui a été appliquée à différents contaminants (Cd, Co, Cs, Ni, Hg, Pb, Ag) et estuaires (Seine, Loire, Gironde, Rhône). Les limites de l'approche sont essentiellement liées au temps important qu'il faudrait consacrer à l'acquisition des paramètres et des données de validation (mesures de spéciation). Mais l'avantage, très appréciable, est que ces paramètres peuvent être utilisés de façon générique.

Si l'on traite relativement facilement le cas des ligands minéraux (dissous et particulaires), le cas de la matière organique est moins évident. Du fait de sa grande variabilité (composition et structure) en milieu naturel, toute généralisation (et modélisation), concernant son rôle sur le devenir et la spéciation d'un contaminant donné, est difficile. C'est ce qui m'a fait rechercher des collaborations dans le domaine et créer un groupement de recherche (GDR MONALISA) qui a contribué à traiter cette problématique (c.f. 1.4.2.4.).

Un autre problème peut être dû à la nécessité d'une bonne connaissance des variables d'accompagnement (pH, oxygène dissous, matière organique particulaire), voire même à leur modélisation si le modèle y est très sensible. Ainsi, un effort particulier a été engagé pour modéliser les processus majeurs qui se déroulent en conditions anoxiques dans différents environnements (colonne sédimentaire, zones de turbidité maximale des estuaires). Ces processus qui peuvent être quantitativement incontournables en ce qui concerne le devenir et les flux de contaminants. Dans ce sens, j'ai initié le développement d'un modèle de dégradation de la matière organique dans la colonne sédimentaire en régime non stationnaire (présenté dans la partie 1.3.).

#### *1.4.2.4. Modélisation de la complexation des métaux par la matière organique "dissoute"*

La prise en compte du rôle de la matière organique "dissoute" sur la spéciation des cations métalliques est limitée par le fait que les composés organiques qui vont complexer les métaux (substances humiques et fulviques) sont très variables et présentent des affinités différentes selon leur composition ou leur origine. De plus, les processus de complexation (et sorption par la matière organique "dissoute") sont complexes. Différents modèles ont été réalisés pour prendre en compte le rôle de la matière organique sur la spéciation des contaminants métalliques, l'un des plus utilisés étant WHAM (Windermere Humic Aqueous Model, Tipping, 1994). Ce modèle a été calibré de nombreuses fois et il a été retenu pour effectuer les calculs de complexation des métaux avec la matière organique dissoute dans le modèle BLM (Biotic Ligand Model). C'est un modèle de spéciation qui inclue une partie de calcul de spéciation chimique inorganique ainsi qu'un modèle de complexation avec la matière organique : le Model V (Tipping et Hurley, 1992) ou le Model VI (Tipping, 1998) incorporé à la version la plus récente du logiciel. Ces modèles permettent de prendre en compte, entre autres, les effets de la compétition entre les cations (y compris les protons) ou encore l'influence de la force ionique.

Nous avons intégré le rôle de la matière organique naturelle "dissoute" (MOND) dans le modèle MOCO. L'approche utilisée est comparable à celle développée dans le Model V et basée sur l'hypothèse que la fixation des cations métalliques se fait sur un nombre discret de sites chimiques distincts de la matière organique. Cette fixation (complexation) se faisant après déprotonation de ces

sites. Seuls deux types de sites (les plus réactifs) sont pris en compte: les groupements carboxyles (-COOH) et les groupements phénoliques (-OH).

L'expérience acquise dans le cadre du GDR MONALISA dans le domaine de l'échantillonnage et la caractérisation de la MOND a permis dans le cadre du Programme Scientifique "Seine Aval" de prendre en compte son rôle sur le devenir et la spéciation des éléments métalliques. Les données acquises par le laboratoire PROTEE (Université du Sud, Toulon Var) au cours de ce programme ont permis de simuler (avec le modèle MOCO) le comportement de Cd, Ni et Hg en milieu estuarien en prenant en compte la MOND (Garnier *et al*, 2005; 2006).

Un exemple d'application est présentée à travers l'évaluation du rôle de la MOND sur le devenir de Cd en milieu estuarien.

- **Paramètres représentatifs des propriétés de complexation de la MOND vis-à-vis des éléments métalliques (Cd, Ni et Hg)**

Les travaux menés par Mounier *et al* (2002) ont permis de quantifier les sites protonables et leur répartition pour les différents pKa sur différents échantillons d'eau de l'estuaire. Les échantillons récoltés ont été dosés par microtitration acido-basique afin de déterminer les propriétés de complexation de la MOND vis à vis du proton. Les résultats obtenus (Tab. 7) ont permis de traiter la contribution des sites de type carboxylique (pKa 4 à 7) et de type phénolique (pKa 9 à 12). La détermination des constantes de complexation de ces sites vis-à-vis de cations métalliques n'a pu être réalisée. C'est une valeur moyenne (issue de la bibliographie) qui a été utilisée pour simuler la complexation de Cd, Ni et Hg par ces sites.

**Tableau 7:** Paramètres moyens pour modéliser le comportement de la MOND vis-à-vis des cations métalliques (M/mg COD= concentration en sites exprimée en moles par mg de carbone organique dissous; [site complexant]= concentration en sites complexants en estimant que seuls environ 0.1% des sites acides complexent les cations métalliques). Ces paramètres sont issus de la modélisation des titrations acido-basiques de 17 échantillons prélevés dans l'estuaire (Mounier *et al*, 2002; Garnier *et al*, 2004a; 2004b).

	M/mg COD		0.1%
	[site acide]	pKa	[site complexant]
<b>moyenne</b>	<b>1.75E-04</b>	<b>4.93</b>	<b>1.75E-07</b>
Ecart type	8.12E-05	0.41	8.12E-08

*Sites complexants de type carboxylique*

	M/mg COD		0.1%
	[site acide]	pKa	[site complexant]
<b>moyenne</b>	<b>2.20E-04</b>	<b>10.35</b>	<b>2.20E-07</b>
Ecart type	8.32E-05	0.40	8.32 <sup>E</sup> -08

*Sites complexants de type phénolique*

#### 1.4.2.5. Evaluation du rôle de la MOND sur le devenir des cations métalliques en milieu estuarien: exemple du cadmium

Le rôle de la MOND sur la spéciation de Cd en milieu estuarien a pu être évalué grâce aux données (concentration et caractérisation des ligands organiques dissous) obtenues sur les échantillons prélevés dans l'estuaire de la Seine.

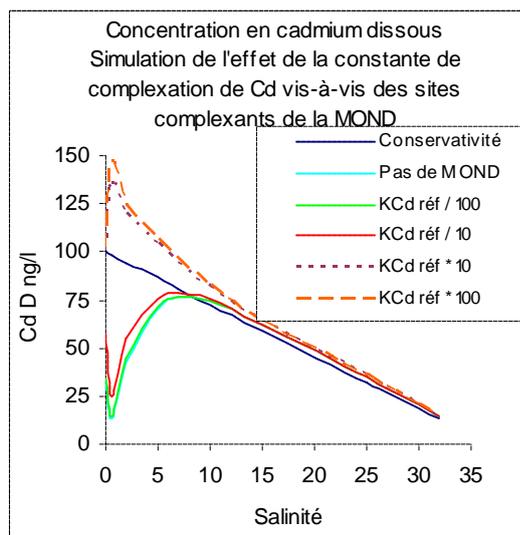
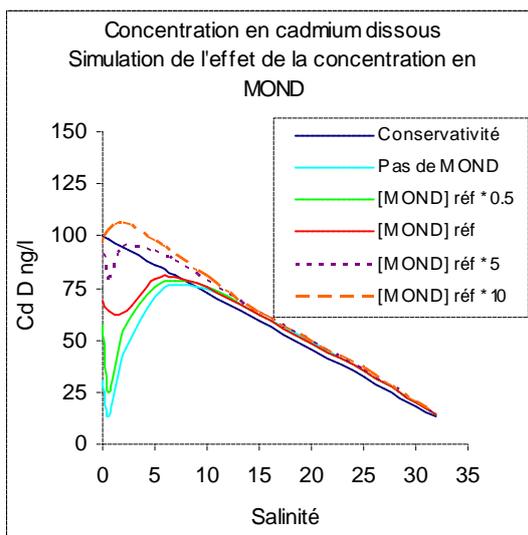
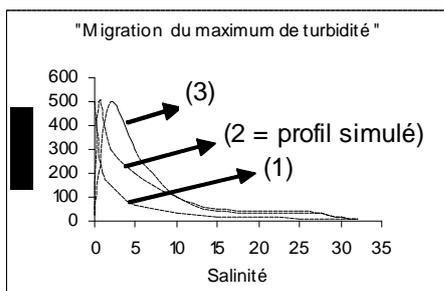
L'importance des particules et de la MOND a été évaluée en utilisant le modèle MOCO. Un scénario de distribution des MES en fonction de la salinité a été simulé (c.f. 1.4.2.2.). Les paramètres utilisés

pour simuler les processus de sorption sont ceux qui ont été évalués sur des particules de la Seine. La prise en compte de la MOND dans le modèle est décrite dans la figure 12.

Un exemple des résultats obtenus pour différentes concentrations en MOND, prise en compte par des ligands organiques de type carboxylique et phénolique, et différentes valeurs de la constante de complexation de ces ligands vis-à-vis de Cd est présenté dans la figure 12. Cet exemple montre, que dans la zone des salinités les plus faibles, quand les concentrations en MES sont élevées, la majorité de Cd est sous forme particulaire si la présence de MOND n'est pas prise en compte. La présence de ligands organiques, en fonction de leur concentration ou de leurs capacités de complexation, peut contribuer de façon plus ou moins importante à la "solubilisation" de Cd, même en présence d'une concentration importante de MES. La MOND aura aussi un rôle direct sur la spéciation de Cd car elle pourrait réguler les concentrations en Cd "libre" et Cd sous forme de complexes organiques.

Il est à noter que quand les salinités augmentent et que les concentrations en MES deviennent faibles, la présence de MOND, quelle que soit sa concentration ou son affinité vis-à-vis de Cd, a peut d'importance sur la distribution de Cd.

Cette application a montré que le rôle de la MOND pouvait être pris en compte explicitement dans les modèles de spéciation. Cette prise en compte requiert la mise en oeuvre de techniques expérimentales relativement lourdes pour évaluer les paramètres nécessaires à cette modélisation. Cet effort peut être justifié, comme le montre la figure 12, par le fait que la MOND peut avoir une importance significative sur la partition et la spéciation des cations métalliques. L'étude de sensibilité qui a été réalisée repose sur des valeurs de concentrations en "ligands organiques" issues d'une évaluation sur différents échantillons. Par contre, en ce qui concerne les constantes de complexation de ces ligands vis-à-vis de Cd aucune évaluation n'a pu être réalisée (utilisation d'une constante extraite de la bibliographie) ce qui implique qu'il est difficile de conclure de façon plus réaliste sur le rôle de la MOND dans l'estuaire de la Seine.



Réactions traitées:

Sites complexants de type carboxylique:  $HL_{carb} = H^+ + L^-_{carb}$   $Ka_{carb} = (H^+ \times L^-_{carb}) / HL_{carb}$   
avec:  $[HL_{carb}]_{tot} = [HL_{carb}] + [L^-_{carb}]$  et  $Ka_{carb} = 10^{-pK_{carb}}$

Sites complexants de type phénolique:  $HL_{phén} = H^+ + L^-_{phén}$   $Ka_{phén} = (H^+ \times L^-_{phén}) / HL_{phén}$   
avec:  $[HL_{phén}]_{tot} = [HL_{phén}] + [L^-_{phén}]$  et  $Ka_{phén} = 10^{-pK_{phén}}$

Complexation de Cd par MOND:

$HL_{carb} + Cd^{2+} = H^+ + CdL^+_{carb}$   $KCd_{carb} = (H^+ \times CdL^+_{carb}) / (HL_{carb} \times Cd^{2+})$   
 $HL_{phén} + Cd^{2+} = H^+ + CdL^+_{phén}$   $KCd_{phén} = (H^+ \times CdL^+_{phén}) / (HL_{phén} \times Cd^{2+})$

Valeur des paramètres:

- Pour les réactions d'adsorption-désorption les simulations ont été réalisées avec les paramètres de sorption moyens (c.f. paragraphe "Rôle des propriétés de surface des particules sur le comportement et la spéciation de métaux traces")
- [MOND]réf :  $[HL_{carb}]_{tot} = 5E-10$  M et  $[HL_{phén}]_{tot} = 2E-8$  M
- $Ka_{carb} = 10^{-4.5}$  et  $Ka_{phén} = 10^{-7}$
- KCd réf:  $KCd_{carb} = 10^{5.5}$  et  $KCd_{phén} = 1$

**Figure 12:** Simulation du rôle de la MOND sur la spéciation de Cd en milieu estuarien. Les résultats sont exprimés en concentration de Cd dissous qui correspond à la somme de toutes les espèces dissoutes (Cd libre, complexés avec chlorures, hydroxydes, sulfates et sites carboxyliques et phénoliques de la MOND) calculée par MOCO.

### 1.4.3. Modélisation du comportement des contaminants organiques

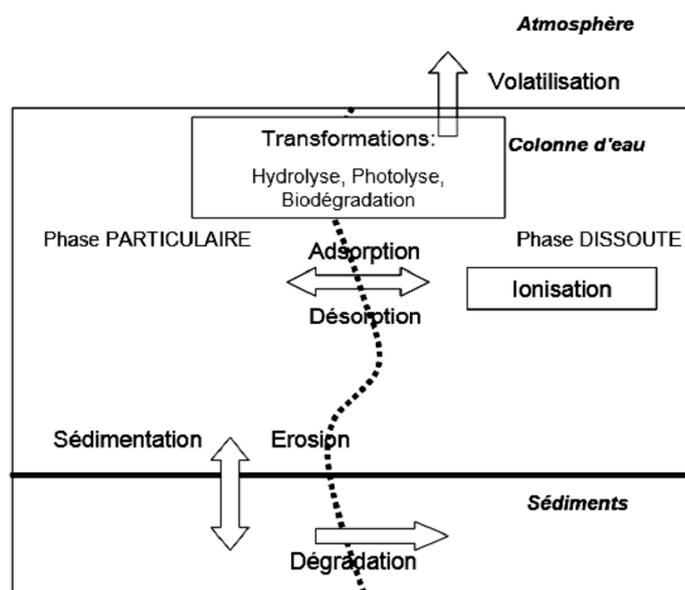
Une grande variété de contaminants organiques est présente en milieu aquatique. Différents processus biologiques, chimiques et physiques vont contrôler leur devenir et leur biodisponibilité dans le milieu. Ces processus sont responsables de leur transport et "stockage" (via la sédimentation), de leur transformation (hydrolyse, biodégradation, photodégradation...) et/ou de leurs changements de phase (volatilisation, adsorption, désorption...).

La diversité des contaminants présents et des processus en jeu, ainsi que la forte variabilité spatiale et temporelle qui caractérise le milieu littoral font que la modélisation, complémentaire aux mesures et aux expérimentations, est un outil très utile permettant d'intégrer cette variabilité.

En effet, la diversité des processus qui peuvent intervenir dans le devenir et la spéciation des contaminants organiques peut être approchée, en fonction du problème à résoudre et des données disponibles, soit de façon simple (utilisation de coefficients de partage à l'équilibre et cinétiques de transformation du premier ordre) soit de façon plus complexe (cinétiques de 2eme ordre, cinétique de désorption, isotherme de sorption non linéaire...). La deuxième approche nécessite la connaissance de paramètres qu'il faut pouvoir évaluer expérimentalement.

A partir de 2004, la modélisation des contaminants organiques a été identifiée comme l'un des axes prioritaires à développer au sein du département BE. La démarche qui a été appliquée pour l'étude du comportement biogéochimique des éléments métalliques a été étendue au cas des contaminants organiques représentant la majorité des substances à suivre dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). La démarche proposée, comme pour MOCO, a été développée en collaboration avec B. Thouvenin et dans le cadre du post-doctorat de P. Sargian (Sargian *et al*, 2009). Le traitement explicite des processus pouvant être pris en compte est présenté dans ce rapport.

Etant donné la grande variété de contaminants organiques présente en milieu aquatique et les différents processus biologiques, chimiques et physiques qui vont contrôler leur devenir et leur biodisponibilité dans le milieu (Fig. 13), il a été choisi d'élaborer un "cadre de modélisation" pour des contaminants organiques "types", définis en fonction de leurs caractéristiques principales : volatilité, hydrophobicité, polarité.



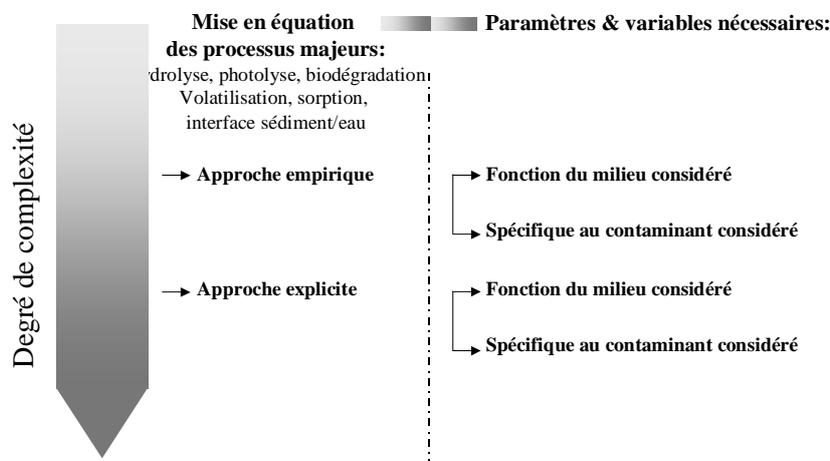
**Figure 13:** Processus majeurs contrôlant le devenir d'un contaminant organique.

Le modèle développé (MORGAN: Cadre de **MO**délisation pour les contaminants **ORGAN**iques) avait deux objectifs principaux: adapter l'approche de modélisation requise pour répondre à un

problème posé et évaluer l'effort (expérimental) qu'il faudra faire pour évaluer les paramètres nécessaires à la modélisation du devenir d'un composé donné.

En effet, la diversité des processus qui peuvent intervenir dans le devenir des contaminants organiques peut être approchée, en fonction du problème à résoudre et des données disponibles, soit de façon simple (utilisation de coefficients de partage à l'équilibre et cinétiques de transformation du premier ordre) soit de façon plus complexe (cinétiques de 2ème ordre, cinétique de désorption, isotherme de sorption non linéaire). La deuxième approche nécessite la connaissance de paramètres qu'il faut pouvoir évaluer expérimentalement. C'est la nature des questions auxquelles il faudra répondre qui guidera l'approche à utiliser.

A chaque étape de la démarche entreprise, et pour chacun des processus décrits, des formulations seront proposées pour traiter le processus selon une complexité croissante en terme de modélisation et de données à connaître (Fig. 14).



**Figure 14:** Démarche suivie pour la décrire et la formuler les processus majeurs contrôlant le comportement et la distribution des contaminants organiques dans la colonne d'eau (Sargian *et al*, 2009).

L'outil permet donc pour des contaminants "types" :

- de comparer les différences obtenues entre une approche simple par rapport à une modélisation plus explicite;
- de mettre en évidence les conditions où, en fonction du problème à résoudre, une approche plus ou moins simple est nécessaire.

Les études de sensibilité permettent aussi d'évaluer quels sont les paramètres qui seront incontournables pour simuler correctement (en fonction du type de contaminant) un processus donné et de déterminer le degré de précision avec lequel il faudra le quantifier.

Dans un deuxième temps, le modèle de comportement peut être couplé à un modèle de transport multivariables. Après validation, les résultats obtenus pourront servir à faire le lien entre la biodisponibilité des contaminants (évaluée par le modèle) et leur bioaccumulation, notamment à travers les modèles développés au sein de l'IFREMER (Loizeau et Menesguen, 1993; Eichinger *et al*, 2010).

Le tableau 8 schématise les processus pris en compte et leur traitement possible en fonction du type de contaminant.

**Tableau 8:** Contaminants "type" et processus majeurs à prendre en compte

Type (d'après le processus de changement de phase majeur)	Exemple de contaminant	Processus majeurs	Exemple de traitement possible	Paramètres et variables nécessaires (en fonction du traitement)	Commentaires
Volatil	Benzène...	Volatilisation	$\frac{dC}{dt} = KL_a(C_e - \frac{Ca}{CH})$ <p>Ce qui peut aussi être traité par un processus d'ordre 1 si on considère que la concentration dans l'air (Ca) est négligeable:</p> $\frac{dC}{dt} = KL_a C_e$	$KL_a$ : coefficient de transfert ( $T^{-1}$ ), Ce et Ca: concentrations dans l'eau et dans l'air ( $M/L^3$ ) CH: constante de Henry	$KL_a$ : voir corrélations dans Weber et DiGiano (1996)
Hydrophobe	PCB...	Adsorption/Désorption	Adsorption "hydrophobe": $LogKoc = a \cdot Log Kow + b$ Et $Kd = Koc \cdot foc$  Prise en compte (quand concentrations non négligeables) de la fraction organique dissoute (DOC).  Hypothèse de réversibilité implicite : dans le cas de contaminants "très" hydrophobes, la désorption peut être un processus beaucoup plus lent que l'adsorption et devra être traitée spécifiquement.	$Koc$ et $Kow$ : coefficients de partition octanol-eau et phase organique-eau $Kd$ : coefficient de partition eau-particules $foc$ : fraction organique des particules	Relation $Kow / Koc$ voir Schwarzenbach and Westall, (1981) Pour une molécule donnée, la variabilité de nature de la phase organique adsorbante entraîne des différences significatives entre les valeurs prédites et les valeurs observées. Prendre en compte érosion/dépôt  Contribution hydrophile de la phase adsorbante à prendre en compte dans le cas de POC très polaire et/ou de phase minérale importante.
Polaire ou ionisable	Surfactants (anioniques ou cationiques), médicaments, phtalates...	Solubilisation, ionisation	Traitement à l'équilibre (loi d'action de masse) de la dissociation en espèces chargées et neutres: $RH_2^+ = RH + H^+$ $RH = R^- + H^+$	$K_{a1}$ , $K_{a2}$ , pH	Possibilité de traiter spécifiquement la transformation (adsorption, hydrolyse...) de chaque espèce (neutre ou chargée)

Processus de transformation pouvant affecter n'importe quel type de contaminant:
<p><b>Hydrolyse:</b> ce processus dépend de la concentration en <math>H^+</math> et <math>OH^-</math> du milieu, il est donc directement contrôlé par le pH:</p> $\frac{dC_e}{dt} = -K_A [H^+] C_e - K_N C_e - K_B [OH^-]$ <p>avec <math>K_A</math>, <math>K_N</math> et <math>K_B</math> : constantes d'hydrolyse acide (<math>M^{-1} T^{-1}</math>), neutre (<math>T^{-1}</math>) et basique (<math>M^{-1} T^{-1}</math>).</p> <p>Approximation souvent utilisée (pour un pH fixé):</p> $\frac{dC_e}{dt} = -K_H C_e$ <p>avec <math>K_H</math> (<math>T^{-1}</math>): constante d'hydrolyse globale (c'est ce type de donnée (<math>K_H</math>) que l'on trouve dans les fiches produits de type INERIS).</p>
<p><b>Photolyse (directe):</b> ce processus peut être traité de façon simple:</p> $\frac{dC_e}{dt} = -K_p C_e$ <p>avec <math>K_p</math> (<math>T^{-1}</math>): constante de photolyse (c'est ce type de donnée (<math>K_p</math>) que l'on trouve dans les fiches produits de type INERIS)</p> <p><math>K_p</math> peut être exprimé de façon plus explicite en fonction de l'intensité lumineuse, de l'absorbance moléculaire du composé considéré et de son rendement quantique.</p> <p>La photolyse indirecte peut être le résultat de l'interaction entre des radicaux libres (oxydants), produits par des réactions photochimiques, et le contaminant. La réaction d'oxydation du contaminant pourra être traitée par:</p> $\frac{dC_e}{dt} = k_{ox} [OX] C_e$ <p>avec <math>k_{ox}</math>: constante d'oxydation (<math>M^{-1} T^{-1}</math>), <math>[OX]</math>: concentration en oxydant</p>
<p><b>Biodégradation:</b> comme pour les deux processus précédents, la biodégradation peut être abordée par une cinétique du premier ordre (<math>K_B</math>), mais si les données sont disponibles la cinétique peut être traitée plus explicitement (utilisation de l'équation de Michaelis-Menten):</p> $K_B = \frac{\mu_{max} B}{R(K_s + C_e)}$ <p>avec <math>\mu_{max}</math> (<math>T^{-1}</math>): taux de croissance maximum des micro-organismes,  <math>B</math>: biomasse (<math>M/L^3</math>), <math>R</math>: coefficient de rendement, <math>K_s</math>: constante de demi-saturation (<math>M/L^3</math>).</p> <p>L'équation précédente peut être linéarisée (si <math>C_e \ll K_s</math>):</p> $K_B = \frac{\mu_{max} B}{R K_s} = k_B B$ <p>Avec <math>k_B</math> (<math>L^3 M^{-1} T^{-1}</math>) constante de 2<sup>ème</sup> ordre qui peut être ramenée à l'ordre 1 si la biomasse (<math>B</math>) ne varie pas.</p>

Le modèle MORGAN permet d'évaluer la concentration des principales espèces présentes dans le milieu (dissous "libre", lié au COP, lié au COD) pour des conditions environnementales données (concentration en matière en suspension, en carbone organique dissous, salinité,  $\rho$ ). La variation de la concentration totale du contaminant et des concentrations des différentes espèces est alors considérée en fonction du temps (lorsque des processus sont traités en cinétique). De plus, MORGAN permet de calculer les quantités de contaminant échangées entre les différentes espèces à chaque pas de temps de la simulation (positive si source, négative si perte). Ainsi, il calcule par exemple :

- La quantité de contaminant passée sous forme dissoute libre suite aux processus de partage, cumulée depuis le temps initial jusqu'à l'instant  $t$  ;
- La quantité de contaminant passée sous forme dissoute libre par le processus de volatilisation, cumulée depuis le temps initial jusqu'à l'instant  $t$  ;
- La quantité de contaminant passée sous forme dissoute libre suite à l'ensemble des processus de transformation, cumulée depuis le temps initial jusqu'à l'instant  $t$  ;

Il est également possible de faire varier aussi bien les valeurs nominales des données du milieu que les paramètres physico-chimiques et les cinétiques de transformation du contaminant.

#### 1.4.4. Références

Boutier B., Chiffolleau J. F., Auger D., and Truquet I. (1993) Influence of the Loire River on dissolved Lead and Cadmium concentrations in coastal waters of Brittany. *Est. Cstl. Mar. Sci.* 36: p. 133-145.

Boyle E. A., Edmond J. M., and Sholkovitz E. R. (1982) The mechanism of iron removal in estuaries. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41: p. 1313-1324.

Brown D.S. and Allison J.D. (1987) MINTEQA1, an Equilibrium Metal Speciation Model: A User's Manual. EPA/600/3-87/012 (NTIS PB88-144167), 103 p.

Chiffolleau J.F., Auger D., Chartier E., Michel P., Truquet I., Ficht A., **Gonzalez J.L.**, and Romana, L.A. (2001a) Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine Estuary (France). *Estuaries.* 24, 6B, p. 1029-1040.

Chiffolleau J.-F., Auger D., Boutier B., **Gonzalez J.-L.**, Rozuel E., Sanjuan-Breteaudeau J., and Thouvenin B. (2004) Dynamics of silver in the Seine estuary. Colloque ECSA "Changes in land uses: consequences on estuaries and coastal zones" Septembre 2004, Rouen.

Chiffolleau J.-F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., **Gonzalez J.-L.**, Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C., and Petit F. (2001b) La contamination métallique. Programme scientifique « Seine Aval ». Fascicule n°8. Editions IFREMER. Plouzané (France). 39 p.

Chiffolleau J. F., D. Cossa D. Auger and I. Truquet (1994) Trace metal distribution, partition and fluxes in the Seine estuary (France) in low discharge regime. *Mar. Chem.* 47: p. 145-158.

Comans R. N. J. and Van Dijk C. P. J. (1988) Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature.* 336: p. 151-154.

Dange C. (2002) Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien: approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat de l'Université de Reims Champagne-Ardenne, 467p.

Davis J. A. and Kent D. B. (1990) Surface complexation modelling in aqueous geochemistry, p 177-260. In M. F. Hochella & A. F. White (eds.), *Mineral-water interface geochemistry, Reviews in Mineralogy.* vol 23.

Dzombak D. A. and Morel F. M. M. (1987) Adsorption of inorganic pollutants in aquatic systems. *J. Hydraul. Eng.* 113: 430-475.

Dzombak D. A. and Morel, F. M. M. (1990) Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. John Wiley, New York, 393 p.

Eichinger M., Loizeau V., Rouspard F., Le Guellec A-M., and C. Bacher (2010) Modelling growth and bioaccumulation of Polychlorinated biphenyls in common sole (*Solea solea*). *Journal Of Sea Research*, 64(3), p. 373-385.

Elbaz-Poulichet F., Huang W. W., Martin J. M., and Zhu J. X. (1987) Dissolved cadmium behaviour in some selected french and chinese estuaries. *Mar. Chem.* 22: p. 125-136.

Garnier J. M., J. M. Martin, J. M. Mouchel and A. Thomas. J. (1993) Surface properties characterization of suspended matter in the Ebro delta (Spain) ; with an application to trace metal sorption. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 36 : 315-332.

Garnier C., Mounier S. and J-Y. Benaïm (2004a) Metal logarithmic scale titration as a tool for complexing ligand distribution determination: An application by DPASV. *Environmental Technology*, 25 (5), p 589-599.

Garnier C., Mounier S. and J.Y. Benaïm (2004b) Influence of dissolved organic carbon content on modelling natural organic matter acid-base properties. *Water Research*, 38(17), p. 3685-3692.

Garnier C., Mounier S., Lenoble V., **Gonzalez J.L.**, Sepecher P. and J.Y. Benaïm (2005) Modelling of dissolved natural organic matter properties by a ÷chimio-typeö. 1<sup>st</sup> International Workshop on Organic Matter Modeling, WOMM05, Toulon, 16-18 Novembre 2005.

Garnier C., Mounier S., Lenoble V., **Gonzalez J.L.** and P. Sepecher (2006) PROSECE: un nouveau logiciel pour modéliser les propriétés complexantes de la matière organique naturelle dissoute à l'aide d'un ÷chimio-typeö, Séminaire "Les Matières Organiques en France, Etat de l'Art et Perspectives", Carqueiranne, 22-24 janvier 2006.

**Gonzalez J.L.** (2007) Modélisation du mercure et du nickel : Etude de sensibilité du modèle MOCO. Rapport d'activité 2006, Thouvenin et al. "Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants", Thème "Morpho-dynamique, cycle des vases et contaminants associés", Programme Seine-Aval 3.

**Gonzalez J.L.**, Chiffolleau J.F., Cozic A., Radford-Knoery J., Thouvenin B., Auger D. et Rozuel E. (2005) Modélisation de la spéciation des contaminants métalliques en milieu estuarien : application à l'argent. Séminaire du programme Seine Aval (phase III), Rouen, 7 et 8 Septembre 2005.

**Gonzalez J.L.**, Dange C. et B. Thouvenin (2001a) Spéciation des contaminants métalliques en milieu estuarien : Intérêt de la modélisation et application au cadmium. *Hydroécologie Appliquée*. 13, vol. 1, 37-55.

**Gonzalez J.L.**, Thouvenin B., Chiffolleau J.F., et Miramand P. (1999) Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme Scientifique « Seine Aval ». Fascicule n°10. Editions IFREMER. Plouzané (France). 31 p.

**Gonzalez J-L.**, Thouvenin B. et Dange C. (2007) Rôle des particules sur le comportement et la spéciation de métaux traces: exemple du cadmium. *La Houille Blanche*, revue internationale de l'eau, n°4, 56-62.

**Gonzalez J.-L.**, Thouvenin B., Dange C., Chiffoleau J-F. and Boutier B. (2006) The Role of Particle Sorption Properties in the Behavior and Speciation of Trace Metals in Macrotidal Estuaries: the Cadmium Example. In "The Handbook of Environmental Chemistry Series", Vol. 5: Water Pollution, Part H (Estuaries), Wangersky P.J. (Ed.), Springer.

**Gonzalez J.L.**, Thouvenin B., Dange C., Fiandrino A., and J.F. Chiffoleau (2001b) Modeling of Cd speciation and dynamics in the Seine estuary (France). *Estuaries*, 24, 6B, 1041-1055.

Gulmini M., V. Zelano, P. G. Daniele, E. Prenesti and G. Ostacoli (1996) Acid-Base properties of a river sediment : potentiometric titrations. *Analytical Chimica Acta* 329 : p. 33-39.

Kraepiel A. M. L., Chiffoleau J. F., Martin J. M., and Morel F. M. M. (1997) Geochemistry of trace metals in the Gironde estuary. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 61: p. 1421-1436.

Laurier F. J. G., Cossa D, **Gonzalez J.L.**, Breviere E., and Sarazin G. (2003) Mercury transformations and exchanges in a high turbidity estuary: the role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 18, p 3329-3345.

Loizeau V., and A. Menesguen (1993) A steady-state model of PCB accumulation in dab food web. *Oceanologica Acta*, 16(5-6), p. 633-640.

Morel F. M. M. and Hering J.G. (1993) Principles and Applications of Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 588 p.

Mounier S., Benaim J.Y., Fevrier D., Le Poupon C., Garnier C., Patel-sorentino N., Kupker K. (2002) Caractérisation des interactions matière organique dissoute-métaux. Rapport Seine Aval, Thème 3.

Paquin P.R., Di Toro D.M., Santore R.C., Trivedi D. and Wu B. (1999) A biotic ligand model of the acute toxicity of metals. III. Application to fish and Daphnia exposure to silver in "Integrated Approach to Assessing the Bioavailability and Toxicity of Metals in Surface Waters and Sediments", EPA-822-E-99-001, US EPA, Washington, DC. p. 3-59.

Santore R.C. and Driscoll C.T. (1995) The CHESS Model for Calculating Equilibria in Soils and Solutions, Chemical Equilibrium and Reaction Models. In R. Loeppert, A.P. Schwab, and S. Goldberg (ed.) Chemical Equilibrium and Reaction Models. American Society of Agronomy, Madison, WI. p. 357-375.

Sargian P., **Gonzalez J.-L.**, Thouvenin B., Mounier S. Modèle MORGAN (2009) Modélisation du comportement des contaminants organiques dans la colonne d'eau: Application en zone littorale méditerranéenne. Rapport de fin de contrat Université du Sud Toulon Var, contrat n°2008-3-30882507, 52p.

Sposito G. (1984) The surface chemistry of soils Oxford University Press 1984, 234 p.

Stumm W. and J.J. Morgan (1981) Aquatic chemistry, Wiley, New-York, 2nd edn, 780 p.

Stumm W., Kummer R. and Sigg L. (1980) A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. *Croat. Chem. Acta*. 53: 291-312.

Thouvenin B., **Gonzalez J.L.** and Boutier B. (1997) Modelling of pollutants behaviour in estuaries. *Mar. Chem.* 58, n°1-2, p. 147-161.

Thouvenin B., **Gonzalez J.-L.**, Chiffoleau J-F., Boutier B. and Le Hir P. (2007) Modelling Pb and Cd dynamics in the Seine estuary. *Hydrobiologia*, 588(1), 109-124.

Tipping E. (1994) WHAM- a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion binding by humic-substances. *Computers and Geosciences* 20(6), p. 973-1023.

Tipping E. (1998) Humic ion-binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquat. Geochem.* 4, p. 3-48.

Tipping E. and Hurley M.A. (1992) A unifying model of cation binding by humic substances. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56: p. 3627-3641.

Turner A. (1996) Trace-metal partitioning in estuaries : importance of salinity and particle concentration. *Mar. Chem.* 54, n°1-2, 27-39.

Turner A. and Millward G.E. (2002) Suspended particles: Their role in estuarine biogeochemical cycles. *Estuarine, Coastal and Shelf Science.* 55, p. 857-883.

Vairvamurthy M.A., Goldenberg W.S., Ouyang S. and Khalid S. (2000) The interaction of hydrophilic thiols with cadmium: investigation with a simple model, 3-mercaptopropionic acid. *Marine Chemistry*, 70: p. 181-189.

Wang F., J. Chen, J. Chen and W. Forsling. (1997) Surface properties of natural aquatic sediments. *Water research* 31 n°7 : p. 796-1800.

Westall J. C. (1987) Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry. p 3-31. In W. Stumm (ed.), *Aquatic surface chemistry*, Wiley-Interscience.

## 1.5. Développement et application des techniques d'échantillonnage passif

### 1.5.1. Contexte

En milieu aquatique, la plupart des contaminants chimiques (métalliques ou organiques) sont présents à l'état de traces dans une matrice complexe (notamment dans le cas de l'eau de mer ou des eaux usées). C'est l'une des principales limites du suivi en routine et à fréquence élevée de la contamination chimique des masses d'eau.

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

Depuis le début des années 1970, l'Ifremer surveille la contamination chimique des eaux littorales grâce au ROCCH (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du littoral) qui en 2008 a pris la suite du RNO (Réseau National d'Observation) qui existait depuis 1974. L'objectif principal de ce réseau est de répondre aux obligations nationales et internationales de surveillance chimique: application de la DCE (Directive cadre sur l'Eau) et des conventions OSPAR (OSlo PARis) et de Barcelone. La mise en oeuvre de la DCE et des nombreux programmes de contrôle y afférant a eu pour conséquence une augmentation du temps et du budget consacrés aux opérations d'échantillonnage et d'analyse. Pour répondre aux objectifs fixés par la DCE, il a aussi fallu pouvoir mettre en place des programmes de surveillance de la qualité chimique des eaux dans le contexte particulier des DOMs où les possibilités et la logistique dans le domaine sont réduites. Les besoins et les moyens à consacrer pour la surveillance ont été encore accrus à partir de 2008 par une "extension de la DCE vers le large" via la DCSMM (Directive Cadre Stratégie pour le Milieu Marin).

### 1.5.2. Intérêt des techniques d'échantillonnage passif

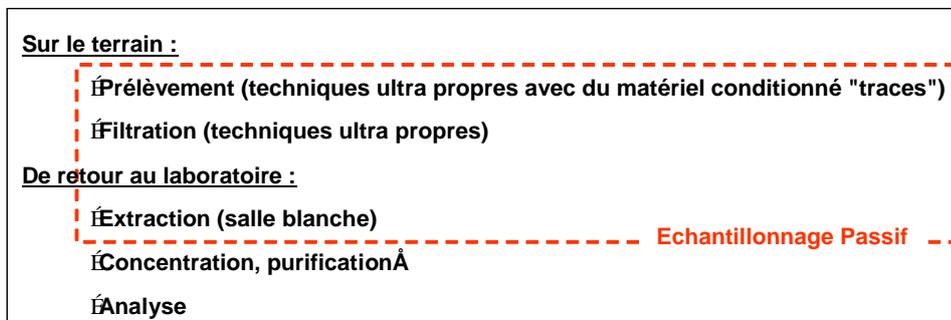
L'utilisation d'échantillonneurs passifs permet, pour certains composés, de les extraire et de les concentrer *in situ* réduisant ainsi une partie des difficultés, et du coût, liées à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et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

L'information utile obtenue est donc une concentration moyenne des contaminants recherchés, pendant la période d'exposition de l'échantillonneur. C'est une technique complémentaire des techniques classiques de prélèvement d'eau ponctuel (qui offrent une image d'une contamination à un instant donné) mais qui s'avère bien plus adaptée que ces dernières au milieu marin pour lequel il faut pouvoir mettre en évidence des niveaux de contamination extrêmement faibles. Là où les techniques classiques montrent actuellement leurs limites, l'échantillonnage passif permet une intégration des contaminants sur une période de temps plus longue, ce qui aboutit à "voir plus" et "voir mieux" les contaminants présents même à l'état d'ultra-traces dans le milieu marin.

L'intérêt majeur de ces outils réside dans leur pouvoir de concentration de très nombreuses substances pendant un laps de temps plus ou moins important ce qui permet de détecter des composés présents dans le milieu des concentrations inférieures au ng/L, concentrations inférieures aux limites de détection analytiques dans le cas des prélèvements ponctuels. De plus pour réaliser l'analyse, il n'y aura pas besoin de prélever plusieurs litres d'eau (pour extraire et concentrer au laboratoire), la quantité de composés accumulée au cours du temps et récupérée dans un faible volume d'éluat correspondant à des dizaines voire des centaines de litres d'eau, pour une faible quantité de phase.

Par rapport aux techniques "classiques" (Fig. 15), l'échantillonnage passif permet aussi de perturber au minimum la spéciation des contaminants échantillonnés (pas d'opérations de prélèvement d'eau,

stockage, filtration) et présente l'avantage de pouvoir être mis en œuvre rapidement par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé pour une utilisation correcte. Les opérations de mise en place et de récupération de ces systèmes nécessitent une intervention humaine limitée, possible par du personnel formé (non-spécialiste de la chimie de l'environnement) pour ces opérations, et sans besoins en sources d'énergie extérieure (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration), ce qui en fait des techniques d'échantillonnage "tout terrain".



**Figure 15:** Différentes étapes nécessaires pour réaliser l'analyse de contaminants métalliques ou organiques sous forme "dissoute" dans la masse d'eau: comparaison des techniques "classiques" et de l'échantillonnage passif (étapes réalisées *in situ*).

A partir 2004, j'ai été nommé responsable de l'action "Échantillonneurs Passifs" au sein de l'Ifremer. Avant la mise en place de cette action, mon objectif principal dans le domaine était surtout d'évaluer les possibilités de la technique DGT (Diffusive Gradients in Thin films = gradient diffusif en couche mince) comme outil dans les études de spéciation, notamment pour valider les résultats obtenus grâce à la modélisation (modèle MOCO c.f. 1.4.2.1.) qui permet d'évaluer les concentrations de certaines espèces non mesurables par les techniques "classiques". J'ai testé et utilisé ces dispositifs dans le cadre de différents programmes (PNEC "Lagunes Méditerranéennes", GDR "Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens", GDR "MONALISA", programme RINBIO, Programme Intégré Méditerranée). Une grande partie de mon travail dans le domaine a été d'évaluer l'approche DGT les cations métalliques et, dans divers environnements côtiers, de comparer les données obtenues par les DGT à celles obtenues par d'autres techniques intégratives (ROCCH sédiments et moules, RINBIO, posidonies). Les activités dans ce domaine ont aussi permis des collaborations avec des organismes qui sont intéressés par cette approche dans le cadre de la surveillance (CEA, Université de Nice, Ru er Bo-kovi Institute, CEDRE, LPTC Université de Bordeaux) ou par le développement de nouveaux échantillonneurs (avec S. Griscom, School of Public Health, Université de Harvard).

Les possibilités d'utilisation des techniques d'échantillonnage passif pour l'évaluation de la contamination chimique des eaux ont été testées par l'unité BE à partir de 2007. Par la suite, dans le cadre d'une utilisation potentielle dans le cadre de la DCE, l'opérationnalité de ces systèmes a été évaluée à "grande échelle" (hors convention ONEMA-Aquaref) et dans différentes conditions de terrain, notamment en terme de facilité de mise en œuvre par du personnel préalablement formé. L'évaluation à grande échelle des potentialités de trois types d'échantillonneurs passifs [DGT pour les métaux traces; SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) pour les composés organiques hydrophobes; POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour les composés organiques hydrophiles] a été réalisée dans le cadre de différents projets et a été soutenue par des organismes publics (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse AERMC, DEAL's, ODE, Onema). Les tests ont été réalisés dans différents environnements (Méditerranée, Corse, La Réunion, Mayotte, Guyane, Martinique, Guadeloupe) et dans différentes conditions de terrain (mer ouverte, lagons, étangs, marinas, zones portuaires, récifs...).

En parallèle (à partir de 2006), l'automatisation et la "marinisation" de certaines de ces techniques ont permis des développements technologiques originaux: la station benthique FRAME (projet METROC), permettant d'évaluer l'influence d'événements météorologiques violents sur la contamination du milieu ; les modules automatisés SBSE (commandes Véolia Anjou Recherche).

A partir de 2010, nous avons participé activement, dans le cadre de conventions Aquaref au développement et à l'amélioration de ces techniques (conventions 2010 à 2018): organisation et participation à un exercice d'inter-laboratoires européens, série de formations (métropole et DOM), bilan sur l'applicabilité de ces techniques dans le cadre de la DCE, amélioration des techniques POCIS, DGT et SBSE...

Après une présentation sommaire des échantillonneurs passifs utilisés (DGT, SBSE, POCIS), je présenterai les principales activités développées autour de ces outils: spéciation des contaminants; surveillance et automatisation.

### 1.5.3. Contaminants chimiques mesurés et techniques utilisées

L'échantillonnage passif correspond à toute technique d'échantillonnage basée sur la libre circulation des molécules d'analyte du milieu échantillonné vers une phase réceptrice du fait de la différence entre les potentiels chimiques de la substance à analyser dans deux milieux (Vrana *et al*, 2005). Le flux net de molécules d'analyte vers la phase réceptrice se produit sans la nécessité d'aucune source autre que la différence de potentiel chimique.

Le terme "passif" concerne le mode de transfert (passive diffusion) du composé présent dans le milieu échantillonné (aucune référence à du *in situ*, ce milieu peut être de l'eau collectée dans un flacon) vers la phase réceptrice qui se fait uniquement par diffusion moléculaire. Pour assurer la représentativité des résultats, il faut évidemment, s'assurer que le milieu est assez agité (naturellement ou mécaniquement). Ce n'est pas parce qu'un échantillonneur n'est pas utilisé *in situ* qu'il n'est pas un échantillonneur passif. Il faut donc faire la différence entre un échantillonneur passif et un échantillonneur passif "intégratif" (quand il est utilisé *in situ*).

La technique SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) sera donc aussi présentée dans cette partie même si nous ne l'avons pas utilisé sous forme "intégrative" (extraction d'un échantillon ponctuel). Il est à noter que cette technique peut aussi être utilisée *in situ*, en mode intégratif (technique MESCO par exemple). Dans le cadre des activités Aquaref nous sommes entrain de faire des développements et essais pour pouvoir utiliser cette méthode en milieu marin en mode intégratif.

Les conditions de mise en œuvre, de traitement de ces échantillonneurs présentés ont été explicitées dans le guide Aquaref produit dans le cadre des formations à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif (Gonzalez, 2014: <http://www.aquaref.fr/formation-utilisation-techniques-echantillonnage-passif>).

#### 1.5.3.1. Les métaux - DGT (Diffusive Gradient in Thin film)

La technique DGT est utilisée pour extraire et concentrer *in situ* les cations métalliques. Leur utilisation a montré que cette approche est applicable pour de nombreux éléments métalliques (Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn...). Les DGT "classiques" permettent de faire 3 (Cd, Ni, Pb) des 4 métaux prioritaires de la directive cadre (Cd, Ni, Pb, Hg). La technique DGT a été étendue pour le Hg (Divis *et al*, 2005; 2009; 2010; Docekalova and Divis, 2005; Clarisse and Hintelmann, 2006), mais les résultats actuels montrent que, notamment pour le milieu marin, des améliorations restent à faire (Fernández-Gómez *et al*, 2011a; 2011b; Gonzalez *et al*, 2012; 2013; Montero *et al*, 2015).

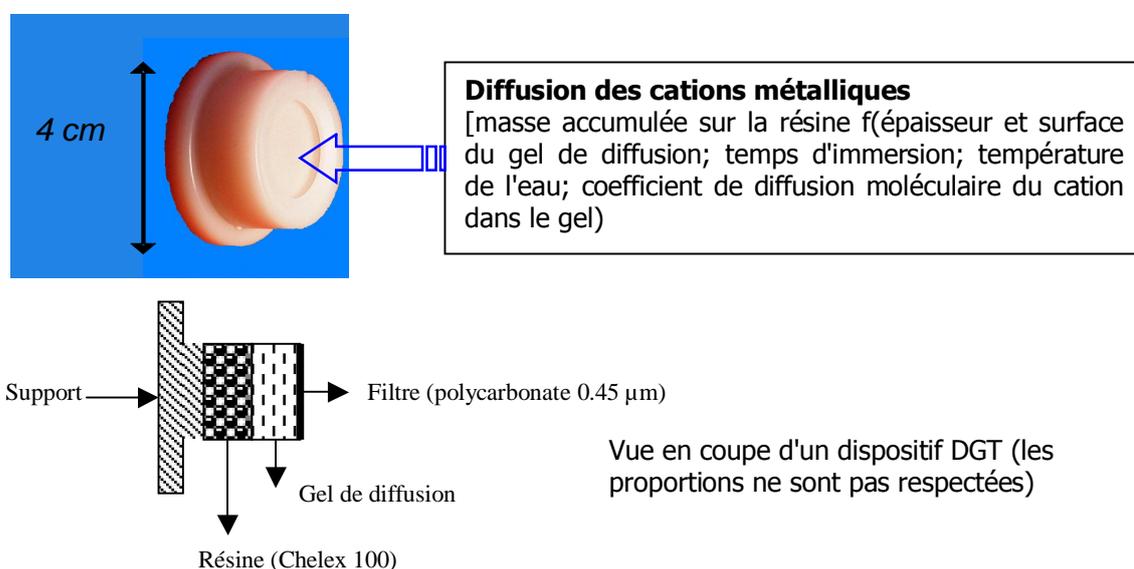
Ces échantillonneurs ont été développés par l'Université de Lancaster (Davison and Zhang, 1994; Zhang and Davison, 1995) en collaboration avec l'Agence de l'Environnement du Royaume Uni. Leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation (ISO17025) par le service des accréditations du Royaume Uni (UKAS).

Les DGT sont des dispositifs très simples à mettre en œuvre (Fig. 16). Ils accumulent de façon irréversible (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.

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

Le dispositif est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité (résine Chelex 100), un hydrogel de diffusion d'épaisseur connue et un filtre de protection en polycarbonate (Fig. 16). Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, la température et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine.

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



**Figure 16:** Principe de fonctionnement des DGT: immersion (quelques jours) dans la masse d'eau dont on veut connaître la concentration en éléments traces (cations métalliques) sous forme "labile".

Après récupération, dans les conditions "ultra propres" requises pour le traitement d'échantillons destinés à l'analyse d'éléments traces (hotte à flux laminaire, utilisation d'eau et réactifs ultra-purs), la résine de chaque DGT est retirée, placée dans un tube en polyéthylène "propre" (conditionné métaux traces) et éluée pendant au moins 24h avec de l'acide nitrique suprapur 1M. L'éluat est analysé par ICP-MS pour déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques accumulés dans la résine.

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

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

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

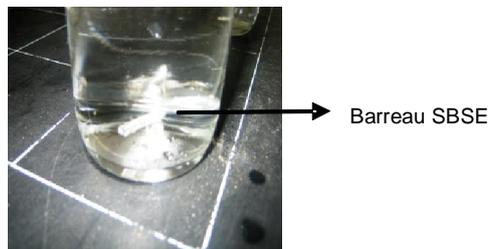
La mesure en triplicat permet d'évaluer un écart-type sur la concentration en métal "labile" qui prend en compte la contamination potentielle des blancs (valeur à  $t=0$ ), la répétabilité des DGT.

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

### 1.5.3.2. Les contaminants hydrophobes - SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*)

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

Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dans 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® (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Allemagne) plongé dans l'échantillon d'eau à analyser (Fig. 17). L'ajout d'un étalon interne lors de chaque extraction permet de déterminer les concentrations des composés recherchés. 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.



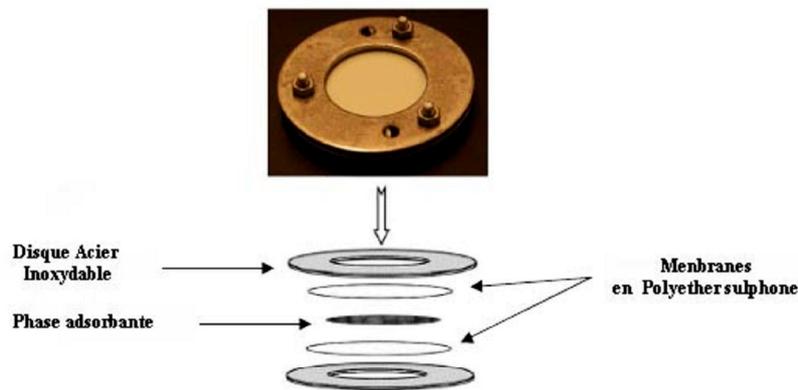
**Figure 17:** Extraction par SBSE dans un échantillon d'eau.

### 1.5.3.3. Les contaminants hydrophiles ó POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*)

De nombreuses molécules hydrophiles (herbicides, pharmaceutiques, alkylphénols...) peuvent être échantillonnées *in situ* grâce à ce type d'échantillonneur. Les POCIS font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance d'autres pays: USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service; Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides).

Ces dispositifs permettent de détecter à des niveaux très bas la présence de composés organiques hydrophiles (présence/absence analyse qualitative) et permettent, après "calibration" en laboratoire ou utilisation de composés de référence et de performance (PRC), d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition de 3 à 5 semaines (analyse quantitative).

Chaque POCIS contient 200 mg de phase solide adsorbante (phase Oasis HLB : copolymère de divinylbenzène et n-pyrrolidone) emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi-perméables en polyéthersulfone (PES). Les membranes sont maintenues par deux disques en acier inoxydable (Fig. 18).



**Figure 18:** Vue éclatée d'un POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler).

Le taux d'échantillonnage de ces dispositifs ( $R_s$ ) est l'un des paramètres requis pour passer à l'analyse quantitative et mesurer la concentration "moyenne" dans la masse d'eau au cours de la période d'exposition. Ce paramètre est contrôlé par les conditions hydrodynamiques, biologiques (par ex : fouling) et physico-chimiques lors de l'exposition (température et salinité), ainsi que les propriétés intrinsèques des composés dont on veut connaître la concentration. L'évaluation de ce paramètre est nécessaire pour pouvoir évaluer la concentration moyenne d'un composé donné sous forme dissoute. Une des approches pour évaluer le  $R_s$  pour une famille de composés donnée est de "calibrer" ces échantillonneurs en conditions de laboratoire "contrôlées" (agitation, température...).

Afin d'améliorer l'aspect quantitatif de la technique POCIS, des composés de référence et de performance (PRC) peuvent être introduits dans les POCIS avant leur exposition (Mazzella *et al*, 2007; Huckins *et al*, 2002). Les PRC sont des molécules non interférentes isotopiquement substituées (comme la caféine  $C_{13}$ , le salbutamol  $d_3$  et la DIA  $d_5$ ) dont la désorption durant la période d'exposition permet de calculer un taux d'échantillonnage in situ ( $R_s$  in situ).

En effet le taux d'échantillonnage ( $R_s$ ) établit un lien direct entre la quantité de composés retenue par les POCIS et leur concentration dans le milieu, cependant le  $R_s$  est soumis à des variations (Fig. 19) en fonction des conditions du milieu (hydrodynamisme, température, biofouling). L'introduction de PRC et le suivi de leur désorption du POCIS vers le milieu va permettre de calculer la constante de désorption  $k_e$  des PRC in situ.

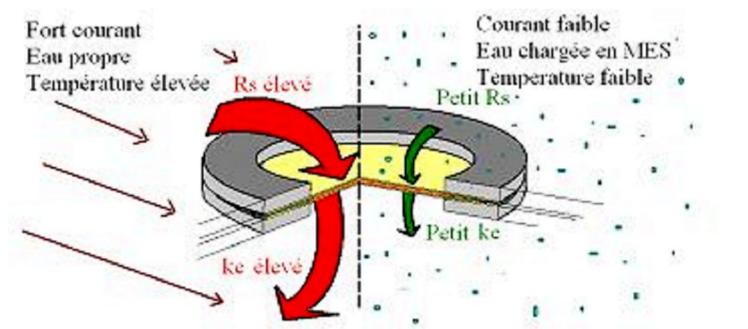
$$k_{ePRC \text{ in situ}} = -(\ln(m_{d \text{ PRC}}/m_{d0 \text{ PRC}}))/t$$

ou  $k_e$  : constante de désorption

$m_{d \text{ PRC}}$  : masse de PRC après exposition des POCIS

$m_{d0 \text{ PRC}}$  : masse de PRC avant exposition des POCIS

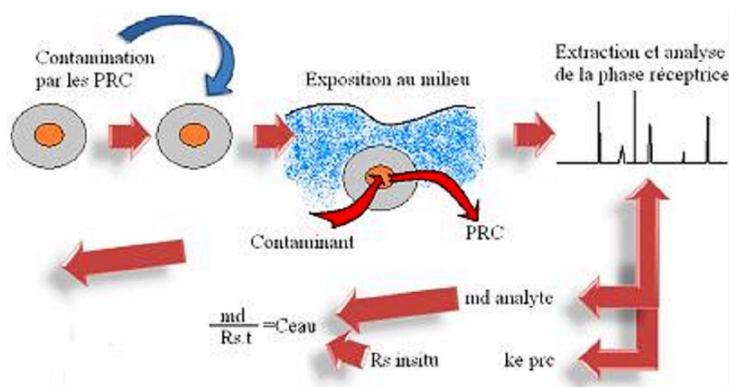
$t$  : temps d'exposition



**Figure 19:** Facteurs influençant le  $k_e$  et le  $R_s$  (Belles; 2009; com. pers.).

Cette constante est directement corrélée au  $R_s$  et varie en fonction des conditions du milieu, plus le  $k_e$  est faible plus le  $R_s$  sera faible, et inversement (Fig. 20). L'obtention de cette constante dans les conditions environnementales permet ensuite, par comparaison aux  $R_s$  et aux  $k_e$  obtenus durant les calibrations en laboratoire, de déterminer un  $R_s$  *in situ*. Ce  $R_s$  *in situ* déterminé dans les conditions d'exposition *in situ* permet de déterminer la concentration en analytes dans le milieu.

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



**Figure 20:** Principe de quantification par les PRC [ $k_e$ : constante de désorption,  $m_d \text{ PRC}$ : masse de PRC après exposition des POCIS,  $m_{d0} \text{ PRC}$ : masse de PRC avant exposition des POCIS,  $t$ : temps d'exposition (Belles; 2009; com. pers.)].

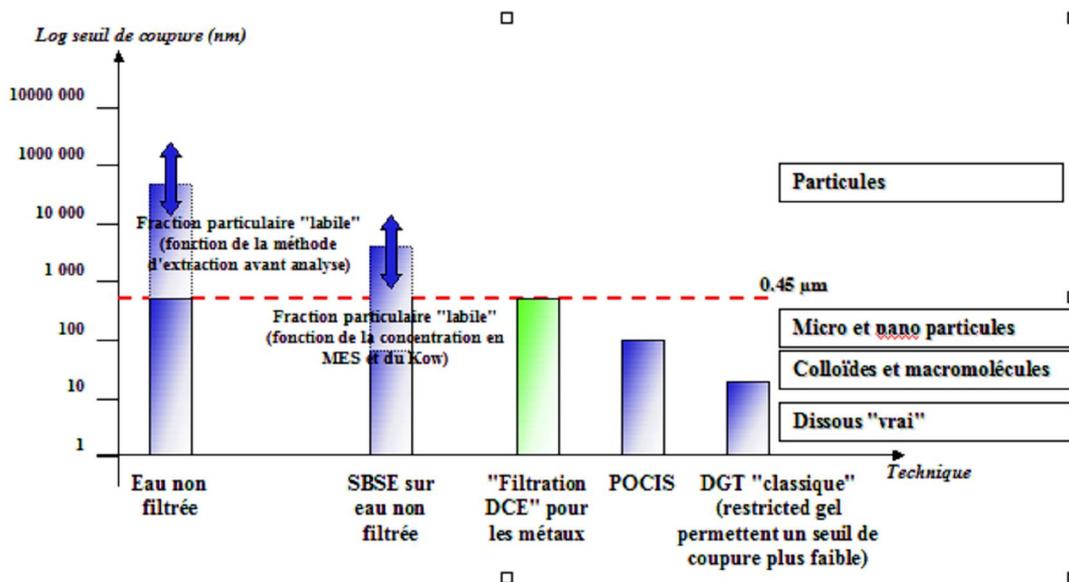
Dans la plupart des applications "surveillance" que nous avons réalisé, cette méthode de quantification par les PRC a été utilisée pour déterminer les concentrations des pesticides et des substances pharmaceutiques. En ce qui concerne des alkylphénols, les concentrations ont été déterminées sans correction par les PRC grâce à des  $R_s$  déterminés en laboratoire (Arditsoglou and Voutsas, 2008).

#### 1.5.4. Que mesurent les échantillonneurs passifs ?

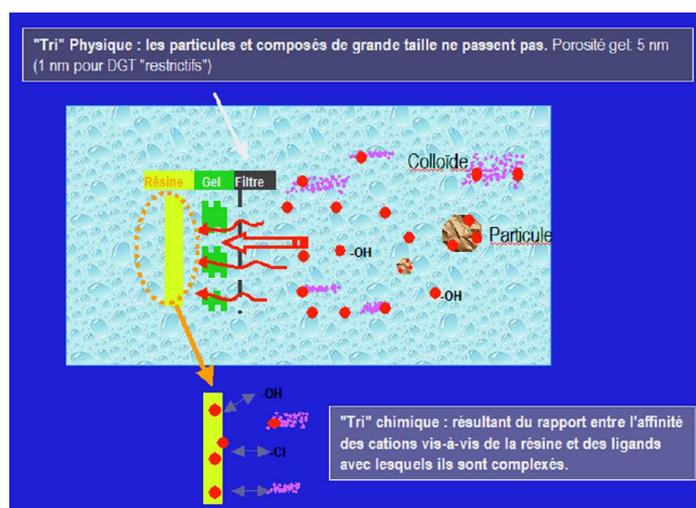
L'utilisation de trois types d'échantillonneurs passifs, dont les seuils de coupure (en termes de taille des fractions échantillonnées) sont présentés en figure 21, permet de couvrir un large champ de molécules susceptibles de contaminer le milieu marin.

La technique DGT permet une évaluation de la concentration des métaux les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques). Comme la plupart des méthodes, cette approche ne permet pas de mesurer la concentration en ion libre *stricto sensu*, mais une concentration en métal "labile" définie opérationnellement. Les métaux dissous en solution se trouvent sous forme ionique libre ( $\text{Cu}^{2+}$  pour l'exemple du cuivre), inorganique ( $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuOH}_2$ , etc.), ou organique (cuivre complexé à des substances humiques, protéines, sucres, etc.). L'ensemble des complexes métalliques de la solution peut diffuser dans le gel de la DGT (dont la porosité limite la diffusion des complexes organiques de taille importante). Au cours de la migration dans le gel diffusif, certains complexes se dissocient (en fonction de l'affinité du métal pour la résine par rapport à la molécule à laquelle il était associé) et le cation se fixe sur la résine. Ces complexes qui se dissocient sont dits "labiles" et sont mesurés par la DGT (Fig. 22).

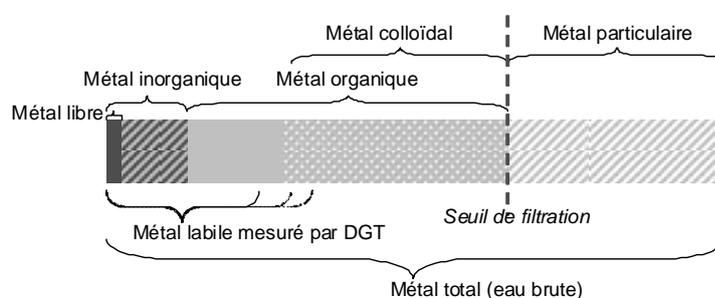
Les concentrations "labiles" sont donc généralement inférieures à celles mesurées dans une eau après filtration à  $0,45 \mu\text{m}$ , qui comprend toutes les espèces "dissoutes" (y compris les complexes organiques et minéraux, ainsi que les formes colloïdales et les particules de taille inférieure à  $0,45 \mu\text{m}$ ). La fraction de métal "labile" est plus ou moins importante en fonction des propriétés du cation métallique et de la nature et la concentration des ligands organiques présents dans le milieu (Fig. 23).



**Figure 21:** Seuils de coupure théoriques de différents échantillonneurs passifs et seuils de fractionnement (définis "opérationnellement") des différentes fractions de l'environnement: dissous, colloïdes et matières en suspension.



**Figure 22:** Représentation schématique des espèces chimiques mesurées par la technique DGT.



**Figure 23:** Représentation schématique de la fraction mesurée par la technique DGT en milieu aquatique (in Gourlay-Francé et Gonzalez, 2010).

Les caractéristiques de la DGT conditionnent également sa "fenêtre de labilité". Par exemple, plus l'épaisseur de gel de diffusion est importante, plus probable sera la dissociation des complexes à l'intérieur du gel et donc plus grande sera la fenêtre de labilité. A l'inverse, plus le gel est densément polymérisé, moins les complexes formés avec des macromolécules organiques pourront y pénétrer. Ainsi, pour obtenir des informations plus précises sur la spéciation des éléments métalliques, deux types de DGT peuvent être utilisés conjointement: DGT "normal", constitué d'un gel de diffusion dont la porosité est relativement importante (qui permet la diffusion des formes libres, des complexes inorganiques et qui retarde la diffusion des complexes organiques); DGT "restreint", constitué d'un gel de diffusion de porosité beaucoup plus faible qui réduit de façon plus importante la diffusion des complexes organiques (Zhang and Davison, 2001).

Les POCIS permettent de mesurer des composés organiques hydrophiles (pesticides, alkylphénols et substances pharmaceutiques) présents en phase dissoute et sous forme de colloïdes de petite taille. Le diamètre des pores (de l'ordre de 0,1 µm) de la membrane hydrophile (Fig. 21) n'est pas représentatif de la porosité des membranes biologiques (de 0,4 à 4 nm). Dans le cas de cet échantillonneur, la fraction du contaminant récupérée n'est pas représentative de la fraction la plus biodisponible (tout comme les méthodes classiques pour lesquelles le seuil de filtration est de 0.45 ou 0.2µm).

La technique SBSE permet d'extraire et concentrer les composés les plus hydrophobes. Elle est appliquée *ex situ*, sur des échantillons ponctuels (sur des échantillons filtrés ou non filtrés). La fraction échantillonnée par SBSE donne une bonne approximation de la fraction "biodisponible" des contaminants sous forme dissoute et colloïdale, ainsi que de la partie la plus "labile" associée aux particules (dans le cas d'une utilisation dans de l'eau non-filtrée).

Les SBSE étant des dispositifs placés "directement dans le milieu" qui ne présentent pas de barrière physique (filtre, membrane ou gel). La fraction échantillonnée par ces systèmes sera représentative de tous les complexes MO/contaminants qui auront de l'affinité (thermodynamique) pour la phase absorbante de l'échantillonneur. Ce type d'échantillonneur garde néanmoins tout leur intérêt dans leur fonction de concentration et d'extraction qui a permis de mettre en évidence la présence de certains composés en milieu marin à des concentrations inférieures au ng/L (Gonzalez *et al.*, 2013a; 2013b).

La comparaison des mesures par échantillonnage passif et les mesures dans le biote pourrait aussi potentiellement donner des informations en ce qui concerne la fraction "biodisponible". Nous avons réalisé un état de l'art et une synthèse des données disponibles (comparaison mesures DGT, POCIS, SBSE / mesures dans le biote) dont l'objectif principal était de recenser et de comparer, à travers une synthèse bibliographique, les mesures obtenues dans le cadre d'études ayant utilisé en parallèle le biote et les échantillonneurs passifs, en laboratoire ou *in situ*, dans des eaux douces ou marines, ainsi qu'au sein de sédiments fluviaux, estuariens et marins (Foan and Gonzalez, 2013; Gonzalez and Foan, 2014). Cette synthèse porte essentiellement sur les 3 échantillonneurs (DGT, SBSE et POCIS) utilisés par l'Ifremer dans le cadre de campagnes "grande échelle" (Gonzalez *et al.*, 2015b), la colonne d'eau et le milieu marin. Un des objectifs importants sera aussi de déterminer s'il existe des relations entre les quantités de contaminants bioaccumulés et les concentrations mesurées par échantillonnage passif et s'intéressera à l'influence des paramètres environnementaux sur cette relation.

Il est à noter que, hormis les informations qui peuvent être obtenues en terme de spéciation, ce sujet est d'actualité, la nouvelle directive (2013/39/UE) prévoyant une réorientation de la surveillance, avec la possibilité de "*nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif et d'autres outils, semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer*". Une des possibilités serait par exemple pour les substances organiques à caractère hydrophobe et bioaccumulables, d'une surveillance dans le biote et un suivi en tendance dans des matrices intégratrices (biote/sédiment); les substances hydrophiles, d'une surveillance dans avec les échantillonneurs passifs.

Au total, 64 études datant de 1992 à 2012 ont consisté à mesurer en parallèle les teneurs en contaminants dans le biote et dans le milieu par le biais d'échantillonneurs passifs. Cette synthèse bibliographique indique qu'il y a eu assez peu d'études sur le sujet, les DGT étant l'un des EP pour lequel il y a le plus de données.

Les études menées avec des DGT et du biote en parallèle ont montré, pour certaines espèces métalliques, que l'accumulation par ces outils est significativement, pour certains métaux, corrélée aux concentrations bioaccumulées, notamment par les bivalves en milieu marin (expérimentalement: Clarisse *et al.*, 2012 et *in situ*: Jordan *et al.*, 2008; Schintu *et al.*, 2008). Par contre d'autres études *in situ* ne montrent pas de lien (Gonzalez *et al.*, 2012). En ce qui concerne les herbiers, la fraction échantillonnée par DGT, Lafabrie *et al.* (2007) ont montré que les teneurs en Cd et Pb dans *Posidonia oceanica* sont liées aux concentrations dans la colonne d'eau, tandis que celles en Co, Cr et Ni dans *P. oceanica* reflèteraient plutôt les teneurs mesurées dans les sédiments. Par contre, les DGT peuvent s'avérer intéressants pour évaluer la biodisponibilité de ces éléments pour des macroalgues (Schintu *et al.*, 2010).

Aucune tendance générale ne se dégage de ces études, les relations sont spécifiques à chaque métal et sont influencées de manière significative par des paramètres environnementaux tels que la température, le pH, la dureté, la salinité et la teneur en matière organique dissoute. Certaines études ont également mis en évidence l'importance de la prise en compte de facteurs physiologiques lors de la réalisation d'études de biosurveillance. Un grand nombre de paramètres environnementaux ont du être intégrés aux modèles de spéciation et biocinétiques afin d'évaluer la bioaccumulation des métaux (Casas, 2007; Casas *et al.*, 2008).

En ce qui concerne les composés organiques hydrophiles (hormones, alkylphénols, substances perfluoroalkylés), dans l'ensemble les études indiquent que la bioaccumulation par le biote n'est pas pertinente pour évaluer la contamination des milieux aquatiques. Ce résultat est expliqué par la métabolisation de la plupart des composés par la plupart des organismes. Par contre, l'utilisation de POCIS semble un bien meilleur outil pour évaluer la contamination du milieu par certaines substances hydrophiles. Toutefois, des études complémentaires avec des mesures dans les POCIS et dans des échantillons ponctuels d'eau doivent être réalisées pour confirmer cela.

La SBSE est une technique prometteuse pour évaluer les teneurs en composés organiques hydrophobes biodisponibles dans l'eau. Toutefois, cette technique a été peu développée jusqu'à présent pour des études *in situ* du fait qu'elle n'est pas intégrative. Les données disponibles indiquent que la SBSE permet d'estimer la bioaccumulation de polluants organiques hydrophobes dans un milieu contrôlé, où les concentrations sont élevées et peu variables. Par contre, du fait qu'il ne s'agit pas d'une technique intégrative, la SBSE *ex situ* n'est pas adéquate pour évaluer la biodisponibilité dans le milieu marin. Une possibilité serait d'utiliser la technique sous forme "MESCO" qui est une version intégrative de la SBSE. Cette technique pourrait être testée lors de futures études de co-déploiement de biote et d'échantillonneurs passifs.

En résumé, peu de travaux ont été consacrés à ce sujet et les données disponibles montrent qu'il n'y pas de tendance marquée en ce qui concerne d'éventuelles relations EP/biote. Généralement, il sera difficile de prévoir les concentrations de contaminants dans le biote à partir de données d'échantillonnage passif. Par exemple, dans le cas des composés hydrophobes, les données d'échantillonnage passif peuvent au mieux prévoir les concentrations qu'il pourrait y avoir dans une partie du biote (lipides) si l'organisme était à "l'équilibre" avec le milieu, ce qui est rarement le cas du fait de la variabilité (temporelle et spatiale) des processus responsables de l'accumulation des contaminants dans le biote.

Cependant, les échantillonneurs passifs donnent une bonne indication des niveaux de contamination du milieu dans lequel les organismes se développent. Ainsi, certaines études montrent des tendances comparables dans les données biote et EP (notamment dans le cas de bivalves). Les concentrations mesurées par EP sont essentiellement contrôlées par les niveaux de contaminants dans le milieu et leur spéciation, tandis que dans le cas du biote elles sont aussi soumises à la variabilité des conditions trophiques et métaboliques.

### 1.5.5. Application des techniques d'échantillonnage passif à l'étude de la spéciation des contaminants

Du fait de l'importance de la spéciation des contaminants sur leur biodisponibilité et leur toxicité, pouvoir caractériser et quantifier, pour un contaminant donné, toutes les espèces physico-chimiques présentes dans l'eau est un objectif ambitieux qui à l'heure actuelle n'est possible avec aucun des outils de mesure disponibles.

La biodisponibilité des contaminants organiques, notamment les composés hydrophobes, va être contrôlée en grande partie par la concentration et la nature de la matière organique (MO) associée aux particules et de la matière organique "dissoute" (macromolécules, colloïdes, etc.). La biodisponibilité du contaminant sous forme dissoute (celle que l'on tente d'évaluer avec les échantillonneurs) sera très dépendante de la taille du complexe MO/contaminant. Plus la taille du complexe sera importante, moins la forme "dissoute" du contaminant sera biodisponible car la taille va limiter la possibilité de traverser les membranes biologiques. Mais l'association du contaminant à un composé très lipophile peut aussi augmenter sa biodisponibilité (même si la taille est importante) par un effet de "solubilisation" dans la membrane organique.

Ainsi, deux facteurs vont être importants en ce qui concerne la biodisponibilité d'un contaminant donné: son affinité préférentielle pour certains constituants de la MO "dissoute" présente dans le milieu et la taille des complexes formés avec ces composés.

L'information sur la spéciation et la biodisponibilité que l'on peut obtenir avec des échantillonneurs passifs (ou en utilisant les méthodes de filtration "classiques") va donc être, dans un premier temps, fonction de la taille des pores de la membrane qui sépare la phase d'extraction du milieu environnant.

Comme indiqué précédemment, dans le cas des POCIS (diamètre des pores de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ ) et de la SBSE (dispositif placé directement sans "barrière" dans le milieu) la fraction de contaminant échantillonnée pas directement représentative de la fraction la plus biodisponible

Dans le cas des métaux traces, par rapport aux contaminants organiques, il existe une plus grande variété d'espèces dissoutes (complexes minéraux et organiques) plus ou moins importante en fonction des propriétés de l'élément et des conditions physico-chimiques du milieu.

Différentes approches complémentaires sont possibles et c'est l'utilisation conjointe de ces approches qui peut donner les meilleurs résultats et des informations relativement précises sur leur spéciation sous forme dissoute. Comme indiqué précédemment (c.f. 1.4.2.4.), les modèles de spéciation sont une bonne approche pour évaluer la distribution des espèces inorganiques mais la prise en compte de la matière organique est moins évidente.

Parmi les techniques instrumentales qui fournissent des informations sur la spéciation des contaminants métalliques le développement des techniques de voltampérométrie (CSV, ASV, PSA), utilisables en laboratoire mais aussi *in situ*, a permis d'obtenir des informations sur la spéciation de nombreux contaminants métalliques (van den Berg, 1984; Huynh Ngoc and Whitehead, 1986; van den Berg and Donat, 1992; Pifleta and Branica, 1997; Riso *et al*, 1997; Garnier *et al*, 2004).

Parmi les techniques "intermédiaires", la technique DGT est actuellement celle qui est le plus utilisée. Elle présente l'avantage d'être applicable pour de nombreux cations métalliques, en eaux douces et marines (Davison and Zhang, 1994; 2001; Odzak *et al*, 2002). En termes de spéciation, comme en ASV, la technique DGT mesure uniquement les espèces "labiles" (cinétiquement définies), cependant cette technique permet aussi une discrimination des complexes organiques par taille. Des gels de diffusion de porosités différentes peuvent être utilisés pour faire la différence entre les espèces les plus petites et les complexes organiques de plus "grande taille".

L'information sur la spéciation peut être encore mieux définie en comparant les données obtenues par différentes méthodes (Xue *et al*, 1997; Twiss *et al*, 2002; Gimpel *et al*, 2003; Meylan *et al*, 2004).

Par exemple, dans le cas des DGT, la comparaison des concentrations dissoutes mesurées "classiquement" (après filtration à 0,4  $\mu\text{m}$ ) et par la technique DGT permet d'avoir une bonne indication sur la spéciation des contaminants métalliques (Fig. 24).

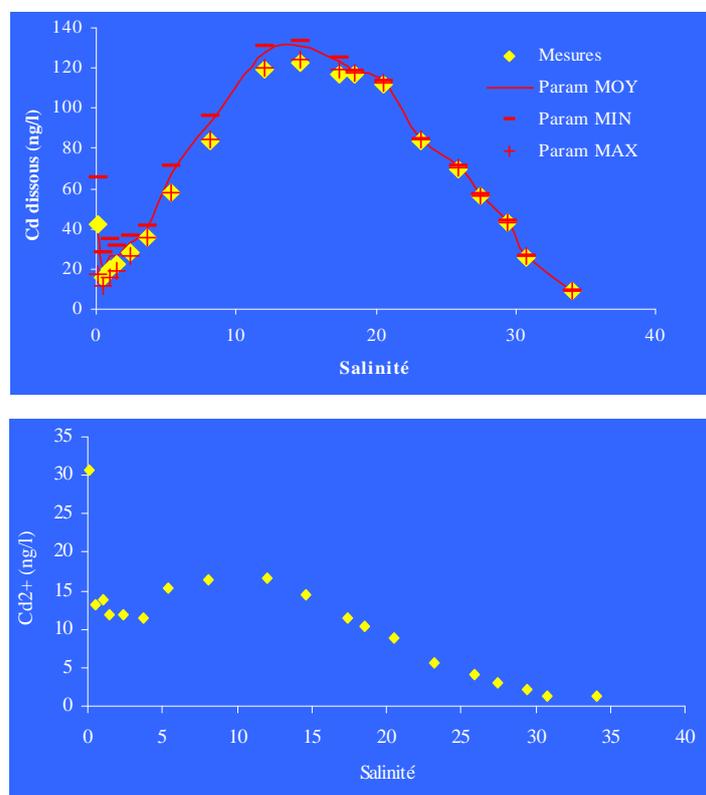


Des techniques comme l'ASV, donnent des résultats qui sont plus proches de ceux obtenus avec les DGT.

Ainsi pour un élément donné, les concentrations déterminées "classiquement" seront supérieures ou égales aux concentrations mesurées avec des DGT. Les concentrations seront supérieures dans le cas des éléments dont une partie importante est sous forme de complexes très stables avec la matière organique (c'est par exemple le cas de Cu) et/ou associée à la fraction colloïdale. En revanche, les concentrations DGT seront du même ordre de grandeur que celles obtenues "classiquement" dans le cas des éléments qui ont peu d'affinité pour la matière organique (c'est par exemple le cas de Cd qui en milieu marin est essentiellement sous forme de chlorocomplexes).

C'est à partir de 2000, que je me suis intéressé aux possibilités de la technique DGT comme outil dans les études de spéciation, notamment pour valider les résultats obtenus grâce à la modélisation (modèle MOCO c.f. 1.4.2.1.) qui permet d'évaluer les concentrations de certaines espèces non mesurables par les techniques "classiques" (Tab. 4).

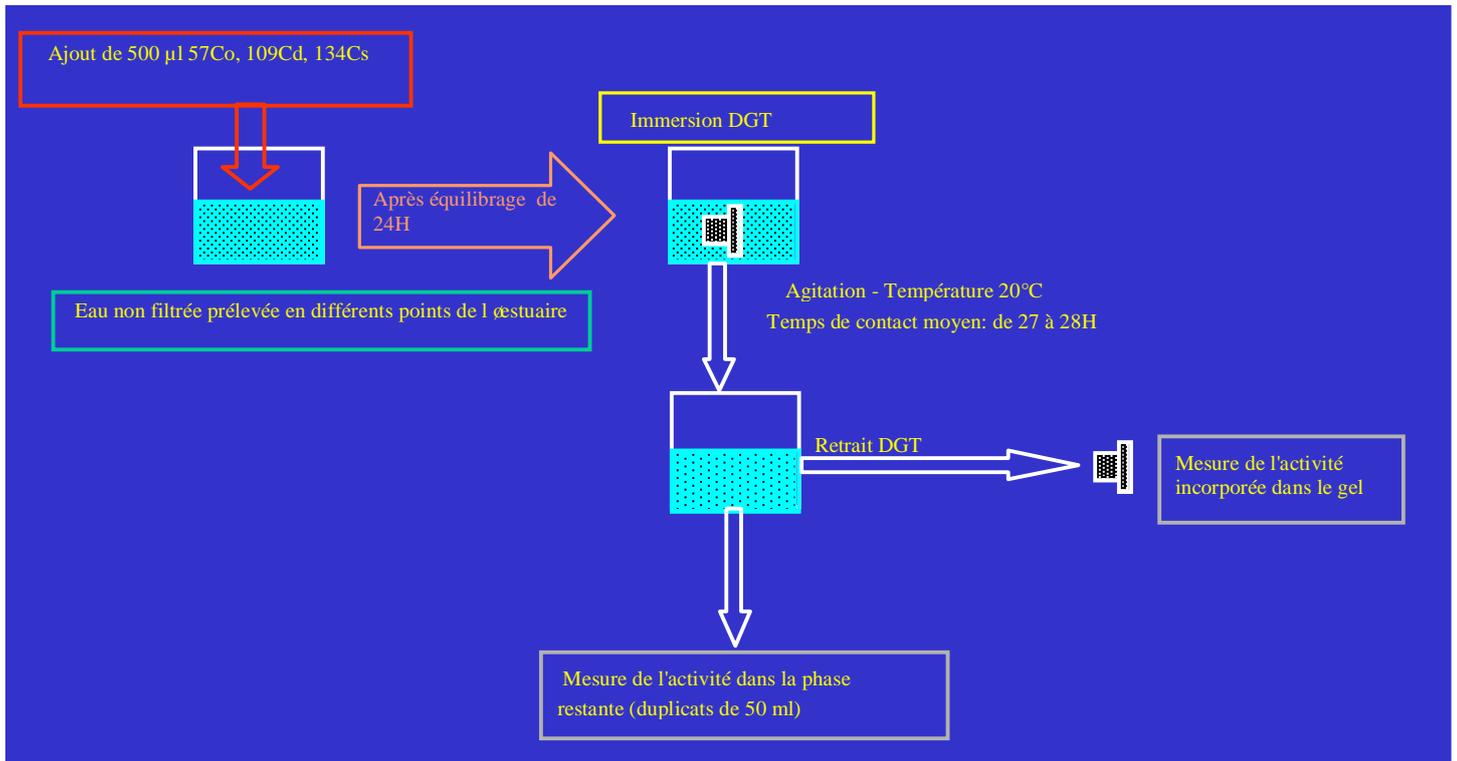
A titre d'exemple, la figure 25 présente les résultats d'une simulation qui montre le modèle rend bien compte de la distribution du cadmium "dissous" (mesuré après filtration à 0.45µm) en fonction du gradient de salinité, par contre nous n'avions pas d'élément objectif pour juger de la pertinence des résultats du modèle en ce qui concerne les concentrations en Cd "libre" (espèce la plus biodisponible).



**Figure 25:** Résultats de la simulation (modèle MOCO) des données obtenues dans l'estuaire de la Gironde (campagne MECAGIR). En haut: comparaison des mesures (concentration en Cd total "dissous" mesuré après filtration à 0.45µm) avec les résultats du modèle (somme des différentes espèces dissoutes calculées par le modèle). En bas: concentration en Cd "libre" (Cd<sup>2+</sup>) calculée par le modèle.

Cette lacune qui empêchait de valider à un niveau plus fin le modèle (au niveau de l'espèce) et laissait une incertitude sur la capacité du modèle à reproduire la dynamique des espèces les plus biodisponibles et toxiques nous a conduit à utiliser la technique DGT pour évaluer plus précisément la spéciation des cations métalliques. Ce qui m'a conduit à développer une approche expérimentale

originale basée sur l'utilisation de DGT et l'ajout d'isotopes radioactifs ( $^{57}\text{Co}$ ,  $^{109}\text{Cd}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ) des contaminants étudiés (Fig. 26).



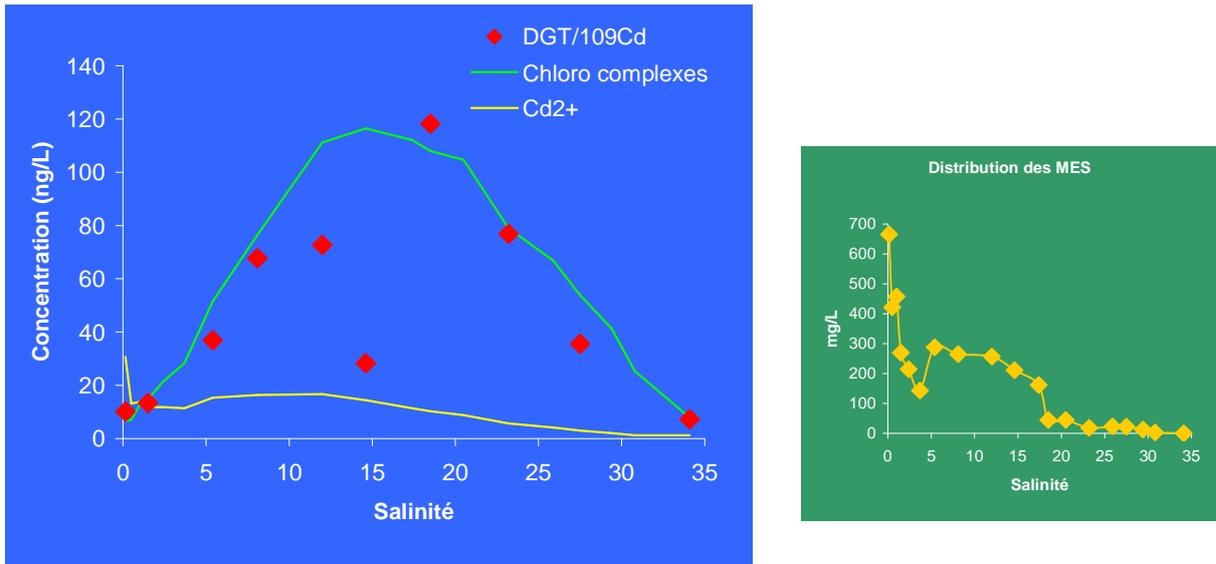
**Figure 26:** Approche expérimentale développée pour évaluer la spéciation des cations métalliques. Les ajouts ont été faits sur des échantillons prélevés lors de la campagne MECAGIR (Fig. 25).

Les résultats obtenus (Fig. 27) montrent un assez bon accord entre les résultats du modèle de spéciation et les l'expérimentation "DGT/ $^{109}\text{Cd}$ ". Les concentrations en Cd "labile", notamment sous forme de chlorocomplexes, augmentent entre 5 et 20 de salinité. A titre indicatif, la distribution des MES mesurée lors de la campagne est présentée, cette variable (prise en compte dans la simulation) expliquant en grande partie (avec la salinité) la spéciation de Cd en milieu estuarien (c.f. 1.4.2.2.).

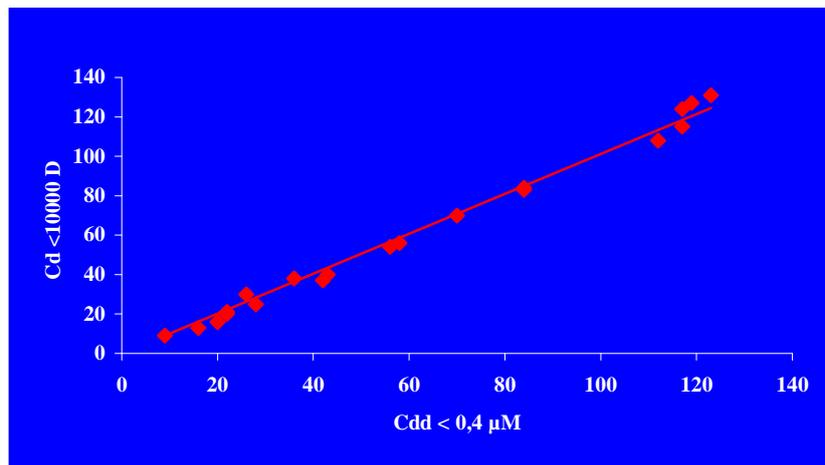
Il est à noter la baisse importante du Cd "labile" indiqué par l'approche DGT, cette diminution n'est pas mise en évidence par le modèle. Ce phénomène pourrait être dû à la présence d'une fraction organique importante (en terme de pouvoir de complexation par rapport à Cd) qui n'est pas prise par le modèle et qui n'est pas échantillonnée par la technique DGT.

Au cours de la même campagne, les concentrations en Cd ont été mesurées, après filtration à  $0.4\ \mu\text{m}$  et ultra filtration, sur les mêmes échantillons prélevés dans l'estuaire. La comparaison montre qu'il y a peu de différence entre les deux fractions ce qui indique que Cd n'est pas associé à des colloïdes (fraction opérationnelle  $> 10\ 000\ \text{D}$ ). La diminution des forts déficits en cadmium "labile" mesurés par la technique DGT pourrait donc être due à la présence de ligands organiques de "petite taille" pour lesquels Cd aurait une forte affinité.

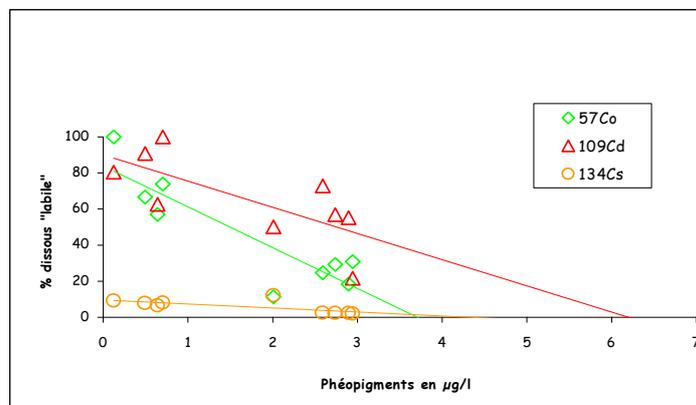
La mesure de la concentration en phéopigments dans des aliquotes des échantillons utilisés pour l'expérimentation "DGT/Radioisotopes" (Fig. 29) indique qu'il y a une relation significative (notamment pour Cs) entre la concentration en phéopigments et la quantité de métal sous forme labile extraite par les DGT, ce qui pourrait expliquer les résultats précédents (Fig. 27).



**Figure 27:** Evolution de la concentration des espèces dissoutes "labiles" ( $\text{Cd}^{2+}$ , chloro complexes) estimée par le modèle MOCO et mesurée dans les DGT (d'après l'activité  $^{109}\text{Cd}$  dans la résine DGT/activité totale introduite).



**Figure 28:** Comparaison des concentrations en Cd mesurées après filtration à  $0.4\ \mu\text{m}$  et ultra filtration (échantillons de la campagne MECAGIR).



**Figure 29:** Relation phéopigments/ fraction métallique dissoute "labile" mesurée par DGT (Campagne MECAGIR).

Une des premières applications *in situ* de technique DGT (comme outil de spéciation) que nous avons réalisée a été faite dans le cadre de l'atelier "Contaminants" du PNEC "Lagunes méditerranéennes" (2003-2006), dont un des objectifs principaux était de déterminer la concentration en contaminants métalliques dans la colonne d'eau de l'étang de Thau (il n'y avait pas de données pour la plupart des éléments) et d'évaluer de leur spéciation pour contribuer à la compréhension des mécanismes de contamination du biote (phytoplancton, huîtres).

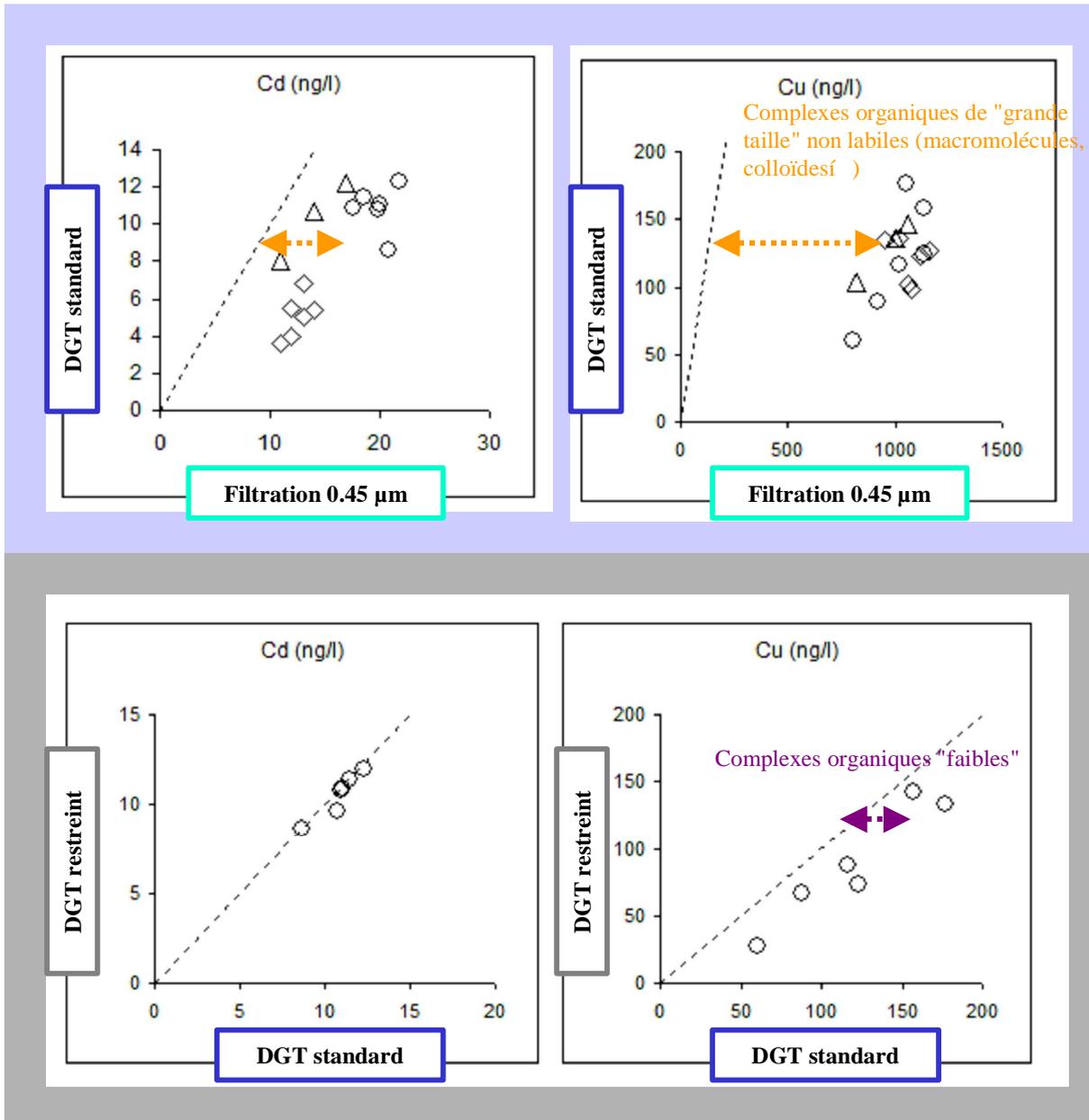
L'évaluation de la spéciation de certains métaux traces (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) a été réalisée en comparant les résultats obtenus par différentes approches: mesure "classique" dans la fraction  $<0.45\mu\text{m}$ ; par ASV/CSV; DGT (standard et porosité restreinte).

Comme vu précédemment, les DGT "standard" (porosité du gel de diffusion de l'ordre de 5 nm) vont échantillonner les cations métalliques 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. Les travaux de Zhang and Davison (2000; 2001) ont montré que les espèces métalliques associées à des complexes organiques "forts" n'étaient pas mesurées avec ce type de DGT. Les résultats issus de la technique DGT sont relativement comparables à ceux obtenus par les méthodes voltamétriques qui mesurent aussi des formes "labiles", définies opérationnellement.

Les DGT "porosité restreinte" (porosité du gel de diffusion  $< 1\text{nm}$ ) sont encore plus sélectifs, les espèces organiques "non labiles" (du fait de leur taille et/ou de leur cinétique de dissociation lente) ne seront pas mesurées.

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

A titre d'illustration (Fig. 30), la comparaison des données obtenues par les 3 techniques (DGT standard et pores restreints; filtration  $0.45\mu\text{m}$ ) montre l'affinité bien connue de Cu pour la matière organique (écart important entre les concentrations mesurées après filtration et par DGT). Le cadmium se caractérise par une fraction organique moins importante, la spéciation de cet élément étant marquée par la formation de chlorocomplexes très stables en milieu marin (Turner 1996; Comans and Van Dijk), tandis que Cu est l'un des cations métalliques qui forme les complexes les plus "forts" avec les composés organiques (Sunda and Huntsman 1991; Xue and Sunda 1997). Les travaux de Twiss and Moffet (2002) ont mis en évidence, par la comparaison des résultats obtenus par ASV et DGT, que 10 à 35 % du cuivre sous forme de complexes organiques dans les eaux côtières est mesuré par la technique DGT.



Filtration  $<0.45\mu\text{m}$  = espèces "dissoutes" = dissous "vrai" + complexes organiques (macromolécules) + colloïdes +  $\mu$ particules

DGT "standard" (porosité 5nm) = fraction "labile" (complexes minéraux) + complexes organiques "faibles" (rapidement dissociables)

DGT "porosité restreinte" (porosité  $<1\text{nm}$ ) = fraction "labile"

**Figure 30:** Comparaison des concentrations obtenues par les 3 techniques: DGT standard et pores restreints; filtration  $0.45\mu\text{m}$  (exemple étang de Thau).

### 1.5.6. Application des techniques d'échantillonnage passif à la surveillance de la contamination chimique

Comme présenté dans la partie contexte, la mise en oeuvre de la DCE et des nombreux programmes de contrôle y afférant a eu pour conséquence une augmentation du temps et du budget consacrés aux opérations d'échantillonnage et d'analyse.

Les possibilités d'utilisation des techniques d'échantillonnage passif pour l'évaluation de la contamination chimique des eaux ont été testées par l'unité BE à partir de 2007. Par la suite, dans le cadre d'une utilisation potentielle dans le cadre de la DCE, l'opérationnalité de ces systèmes a été évaluée à "grande échelle" (hors convention ONEMA-Aquaref) et dans différentes conditions de terrain, notamment en terme de facilité de mise en oeuvre par du personnel préalablement formé.

L'évaluation à "grande échelle" des potentialités de trois types d'échantillonneurs passifs (DGT pour les métaux traces, SBSE pour les composés organiques hydrophobes, POCIS pour les composés organiques hydrophiles), réalisée dans le cadre de différents projets, a été soutenue par des organismes publics (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse AERMC, DEAL's, Onema). Les tests ont été réalisés dans différents environnements (Méditerranée, Corse, La Réunion, Mayotte, Guyane, Martinique, Guadeloupe) et dans différentes conditions de terrain (mer ouverte, lagons, étangs, marinas, zones portuaires, récifs...).

A partir de 2010, nous avons participé activement, dans le cadre de conventions Aquaref au développement et à l'amélioration de ces techniques (conventions 2010 à 2013): organisation et participation à un exercice d'inter-laboratoires européens, série de formations (métropole et DOM), bilan sur l'applicabilité de ces techniques dans le cadre de la DCE, amélioration des techniques POCIS, DGT et SBSE.

Afin de situer ces techniques dans le contexte de la surveillance, je présenterai dans un premier temps les méthodes habituelles, puis quelques exemples illustrant les activités que nous avons menées dans le domaine.

#### 1.5.6.1 Méthodes de surveillance habituellement utilisées pour évaluer la contamination chimique des masses d'eau

##### ❑ Mesure des concentrations à partir de prélèvements d'eau

Cette méthode "classique", basée sur l'échantillonnage/filtration sur le terrain et des procédures d'extraction/concentration (fonction du type de contaminant) en laboratoire (salle "blanche"), avant analyse par des techniques spécifiques (Danielsson *et al*, 1978; 1982; Chiffolleau *et al*, 2002), fournit des données de qualité sur les concentrations de la plupart des contaminants sous forme dissoute et particulaire. De nombreux laboratoires de recherche utilisent ces méthodes depuis un grand nombre d'années et ces techniques sont les mieux placées en terme d'assurance-qualité (nombreuses validations, exercices d'intercalibration, nombreux matériaux de référence).

Cette technique n'est pas utilisée en routine dans le cadre des programmes de surveillance, elle est mise en oeuvre principalement dans le cadre des programmes de recherche portant, par exemple, sur le devenir et la spéciation des contaminants en milieu aquatique. Elle est aussi utilisée ponctuellement pour identifier les causes d'une pollution ou suivre l'évolution de la contamination du milieu après une pollution accidentelle par exemple.

Les principales limites:

- Conditions de prélèvement et de traitement des échantillons longues, exigeant souvent des grands volumes d'échantillons dans le cas des composés organiques, réalisables uniquement en conditions "ultra-propres", et nécessitant du personnel très qualifié.
- Les opérations de prélèvement et de filtration peuvent modifier la spéciation des contaminants.
- Comme dans le cas des échantillonneurs passifs, les mesures produites indiquent la concentration du contaminant sous forme "dissoute" définie opérationnellement (après filtration à 0,45µm par exemple) et dépendante du protocole d'extraction/concentration utilisé.

- Peu d'informations sur la spéciation si elles sont utilisées seules.
- Mesures souvent ponctuelles qui ont une faible représentativité spatiale et temporelle, notamment en zone littorale, ne permettent pas de situer la concentration par rapport au niveau d'exposition ambiant (se trouve-t-on en présence d'un pic de pollution ou d'un niveau moyen ?).
- Approche qui ne permet pas (pour des problèmes de logistique) en zone côtière de faire des mesures lors d'épisodes météorologiques violents (non prévus), de ce fait il y a peu de connaissances sur l'impact de ces phénomènes sur la qualité chimique des masses d'eau (pics de contamination associés ?).

L'ensemble de ces difficultés, auxquelles on peut rajouter les problèmes de coûts, fait que la surveillance de la contamination du milieu marin a été basée en priorité sur l'utilisation d'organismes marins et des sédiments. Le choix de ces matrices "intégratrices" est particulièrement pertinent notamment pour les contaminants organiques hydrophobes qui peuvent se "bio-accumuler" et s'adsorber préférentiellement aux particules.

#### □ Mesures dans les organismes bio-intégrateurs

Dans le cadre des programmes de surveillance du milieu marin, des organismes marins (huîtres et moules) sont utilisés comme "bio-indicateurs" de la contamination du milieu. Deux approches sont utilisées : analyse des contaminants sur des organismes "autochtones" (Goldberg, 1975; Phillips and Rainbow, 1994) ou sur des organismes "transplantés" (de Kock and Kramer 1994; Kucuksezgin *et al.*, 2013).

Ces approches permettent d'évaluer les niveaux relatifs de contamination des eaux côtières et de suivre les tendances temporelles sur un site donné. Elles présentent de nombreux avantages : mesure intégrée (dans le temps) des niveaux de contaminant sous forme "bio-disponible", bio-concentration des contaminants dans les tissus par rapport à la colonne d'eau ce qui réduit les difficultés d'analyse, facilite les opérations d'échantillonnage et de traitement du fait de la diminution des risques de contamination.

Les problèmes d'interprétation et d'utilisation (tendances temporelles, comparaison du niveau de contamination entre des sites différents) des données obtenues par ces méthodes sont dus au fait que les concentrations en contaminants mesurées dans les bivalves seront fonction d'un nombre important de facteurs abiotiques (capacité trophique du milieu, température, MES, hydrodynamique) et biotiques (cycle sexuel, âge, taille, taux d'ingestion et d'élimination) qu'il est difficile de prendre en compte pour "normaliser" les mesures afin de pouvoir comparer des sites différents ou d'interpréter une évolution temporelle. De plus, le temps de réponse de ces organismes (lié à la cinétique de contamination) nécessite des temps d'intégration relativement longs (plusieurs mois) qui rendent difficile leur utilisation dans les problèmes d'environnement nécessitant des réponses "rapides".

L'utilisation d'organismes bioindicateurs ne peut, pour des raisons de cycle sexuel, être opérationnelle tout au long de l'année et que dans le cas des contaminants métabolisés cette approche n'est pas utilisable.

Il faut aussi noter que la concentration d'un contaminant dans la chair de l'organisme est fonction des facteurs cités précédemment et des voies de contamination (phase dissoute et/ou particules), l'ensemble pouvant être très variable dans l'espace et le temps, ce qui fait qu'il est très difficile de mettre en relation la concentration mesurée dans la chair avec celle dans la masse d'eau (Casas *et al.*, 2008).

#### □ Mesures dans les sédiments

Le suivi dans le sédiment permet d'évaluer la contamination du compartiment avec lesquels les organismes benthiques sont directement au contact et en particulier pour des zones où il n'y a pas de "bio-intégrateurs", telles que le large par exemple.

Afin de pouvoir comparer des zones différentes ou interpréter des variations spatiales (ou temporelles), il faut mesurer, en plus des contaminants, des paramètres descriptifs et "normalisateurs"

(granulométrie, carbonates, Al, COPí ) permettant de comparer des zones différentes, à condition qu'une corrélation contaminant/paramètre normalisateur soit mise en évidence (Chapman, 1996; Brils, 2004; OSPAR, 2004).

De plus, en zone littorale, du fait des taux de sédimentation et de mélange (de la couche superficielle), on ne peut retourner sur un site donné qu'après 5 à 10 ans pour pouvoir mettre en évidence une baisse ou une augmentation de la contamination. Les sédiments de surface ne permettent donc pas une évaluation de l'évolution temporelle précise de la contamination (le premier centimètre superficiel pouvant intégrer plusieurs années, qui de plus ont de grandes chances d'être "mélangées"). Les carottages (dans certaines conditions de dépôt) sont un des seuls moyens de pouvoir retracer l'histoire de la contamination.

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

#### 1.5.6.2. Exercice d'intercomparaison "Echantillonneurs passifs"

En 2010, dans le cadre du consortium Aquaref, nous avons participé à la coordination et à la mise en place de l'EIL "Echantillonneurs passifs". Cet exercice d'intercomparaison portait sur la mesure de contaminants métalliques, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et de pesticides dans les eaux de surface (eaux côtières et rivières) par diverses techniques d'échantillonnage passif (24 laboratoires européens ont participé à l'exercice). Compte tenu de la variété des laboratoires experts, des stratégies et des outils divers utilisés, nous avons observé une faible variabilité sur l'estimation des concentrations "intégrées" par échantillonnage passif. Les LQ atteintes par ces outils étaient dans la plupart des cas nettement plus faibles que celles obtenues par les prélèvements ponctuels et techniques d'analyse "classiques".

Il est à noter que, dans l'étang de Thau, l'utilisation de DGT a permis de mettre en évidence une augmentation locale et temporaire des concentrations en contaminants métalliques dans la colonne d'eau suite à une tempête. Ce phénomène n'a pas pu être mis en évidence par le prélèvement ponctuel. Ce type d'exercice permet de progresser en ce qui concerne l'harmonisation des pratiques pour pouvoir utiliser ces outils dans le cadre des programmes de surveillance et de la DCE.

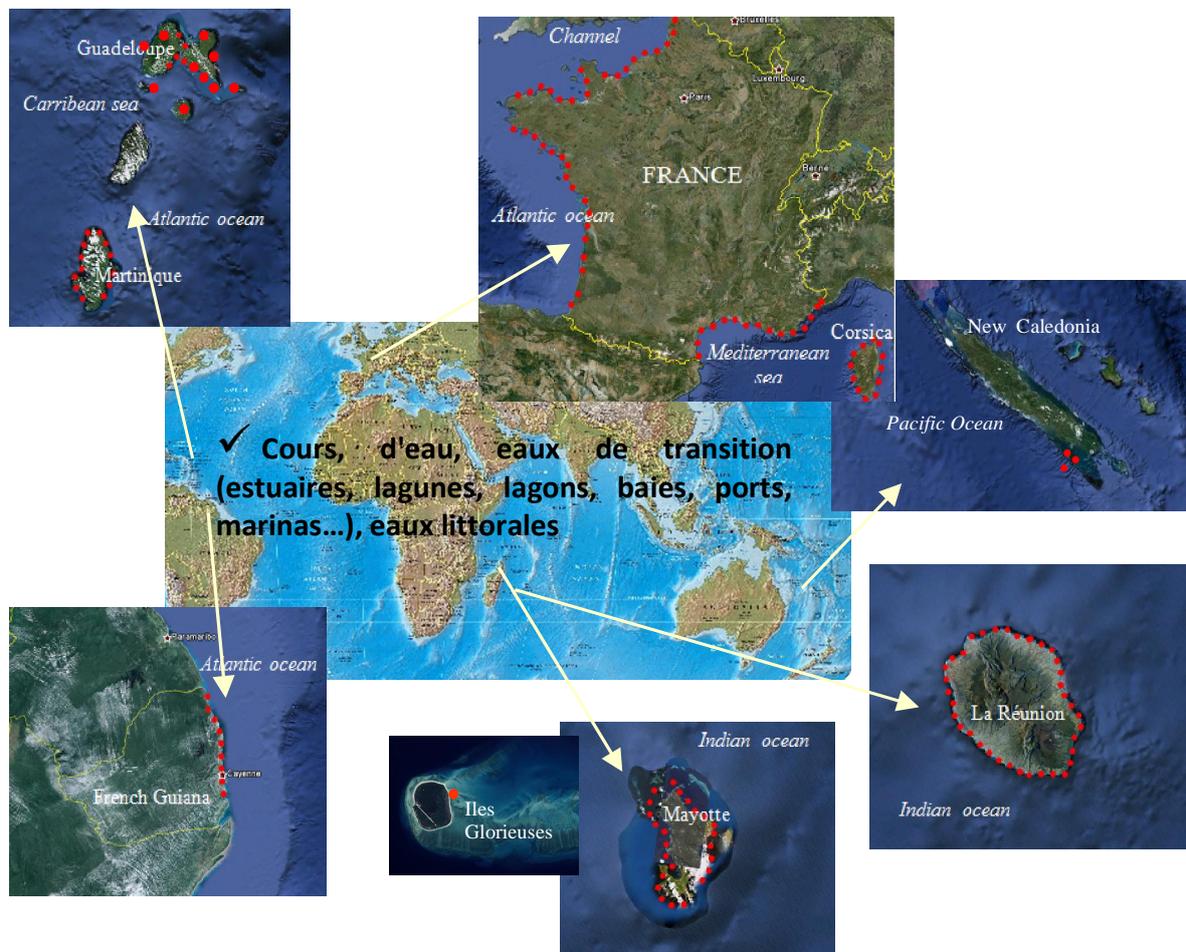
Les résultats obtenus peuvent être consultés plus en détail dans les publications issues de ces travaux (Miege *et al*, 2010; 2012; 2015; Mazzela *et al*, 2011; Dabrin *et al*, 2016).

#### 1.5.6.3. Bilan des campagnes "grande échelle"

Depuis 2008, l'état chimique des masses d'eau côtières et de transition, continentales et souterraines a été évalué "à grande échelle" par des techniques d'échantillonnage passif développées par l'Ifremer (en collaboration avec le CEDRE et le laboratoire EPOC-LPTC). Le recours aux techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) a permis de mesurer les concentrations de différents contaminants (métaux traces, contaminants organiques hydrophiles et hydrophobes) présents sous forme "dissoute". Ces études ont montré les avantages opérationnels de ces systèmes qui permettent d'atteindre pour de nombreuses substances les limites de quantification requises par la DCE et de mesurer des contaminants métalliques et organiques présents à l'état de traces, difficilement quantifiables par les méthodes classiques (notamment dans les eaux marines). Ces techniques "tout terrain", ne nécessitant pas de capacités logistiques importantes (laboratoire, moyens nautiques), et faciles à mettre en œuvre par du personnel formé, permettent aussi de réduire les coûts (notamment les frais de transport).

Sur l'ensemble des campagnes considérées, de l'ordre de 250 contaminants a été analysés, dont 6 alkylphénols, une vingtaine de HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), 11 métaux, plus de 150 pesticides, une vingtaine de congénères de PCB (polychlorobiphényles) et une trentaine de substances pharmaceutiques. En tout, 25 substances prioritaires et dangereuses ont été mesurées par échantillonnage passif lors des campagnes "grande échelle" menées en milieu marin (soit 74% des substances qui doivent être suivies).

Les concentrations de ces différents contaminants ont été mesurées dans plus de 250 masses marines d'eau différentes (Fig. 31), pour certaines prospectées plusieurs fois, (estuaires, lagon, étang bails, marinas, ports...).



**Figure 31:** Masses d'eau explorées par les techniques DGT, SBSE et POCIS.

Les données obtenues dans le cadre des campagnes effectuées entre 2008 et 2012) ont été compilées (Gonzalez *et al*, 2011, 2013a; 2015a; 2015b; Munaron *et al*, 2013). D'autres campagnes associées à des programmes de surveillance ont été réalisées depuis, notamment dans les DOMs.

Les résultats obtenus sont une contribution notable à la caractérisation des masses d'eau par rapport à certains contaminants chimiques (composés organiques et métaux). Ils ont permis de préciser la présence ou l'absence de contaminants émergents (pesticides, médicaments) sur lesquels il n'y avait encore aucune information et pour de nombreux composés, ce sont les premières données disponibles (niveaux de concentration) pour des environnements aquatiques très différents.

Dans le contexte particulier des DOMs, le bilan des différentes campagnes réalisées indique que les outils testés permettaient de réaliser une économie substantielle par rapport aux prélèvements ponctuels d'eau, liée principalement à la réduction importante des coûts de transport des échantillons vers la métropole. Lors des campagnes effectuées dans les DOM, les SBSE et les DGT ont été conditionnés rapidement en laboratoire pour être analysés dès leur réception en métropole. Il est à

noter le faible volume et le faible poids que représentent ces échantillons prêts pour l'analyse (Fig. 32), ce qui illustre l'intérêt de ces techniques pour réduire les problèmes de logistique et les coûts de transport. L'ensemble de ces échantillons représente des volumes très importants d'eau qu'il aurait fallu envoyer en métropole, pour les opérations de filtration et d'extraction/concentration en laboratoire avant analyse, sans aucune garantie sur les conditions de transport et la stabilité de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse.



**Figure 32:** Exemple de volume d'échantillons correspondant à 10 stations DGT (en triplicat) et SBSE (en triplicat) prêts pour l'analyse après conditionnement sur place (campagne de 2010 en Guyane). Les méthodologies "classiques" auraient nécessité, pour le dosage des mêmes contaminants, le prélèvement d'un peu moins de 100 L d'eau.

D'autre part, le rapport coûts/résultats obtenus est nettement amélioré du fait des facteurs de concentration obtenus grâce à ces techniques (par rapport aux méthodes "classiques") comme le montrent les données acquises (par les techniques "classiques") par l'agence Loire-Bretagne dans le cadre de la surveillance chimique pour la DCE: de l'ordre de 1% de résultats exploitables (Claisse, 2009).

L'utilisation d'échantillonneurs passifs a permis d'abaisser les limites de quantification (LQ) et d'atteindre, pour une majorité des substances étudiées, les niveaux requis par la DCE. Pour les métaux (pour une exposition de 24 h à 20°C) la technique DGT permet de quantifier des concentrations supérieures à 2 ng/L. Avec les POCIS (pour un déploiement d'une vingtaine de jours), les LQ se situent entre 0,4 et 6 ng/L pour les alkylphénols, entre 0,2 et 10 ng/L pour les composés pharmaceutiques et entre 0,1 et 10 ng/L pour les pesticides. La SBSE permet d'analyser les composés organiques hydrophobes avec des LQ de 0,5 à 4,5 ng/L pour les HAP, de 0,5 à 0,7 ng/L pour les PCB et de 0,5 à 5,9 ng/L pour les pesticides.

La compilation de l'ensemble des données a aussi permis de commencer à constituer une base de données qui a permis de recenser (Bilan par campagne), pour chaque campagne, les EP utilisés et leurs durées d'exposition, les composés analysés et quantifiés, le nombre de masses d'eau prospectées et celles où les substances ont été quantifiées, la méthode de calcul des concentrations dans la masse d'eau (coefficient de diffusion  $D_m$ , taux d'échantillonnage  $R_s$  empirique, taux d'échantillonnage  $R_s$  déterminé *in situ* grâce à un PRC) et les dépassements des NQE (Gonzalez *et al.*, 2015b).

Un "bilan par composé" a aussi été réalisé, il recense, pour une substance quantifiée, les concentrations mesurées dans l'échantillonneur (ng/g) et/ou les concentrations correspondantes calculées dans la masse d'eau (Fig. 33).

Composé analysé : Plomb														
Echantillonneur passif : DGT														
NQE-MA (µg/l) 7,2														
NQE-LMA (µg/l) pas applicable														
Campagne	Année	Temps d'immersion moyen* (j)	Type de masses d'eau (ME)	n	Echantillonneur alternatif					TWA dans les Masses d'eau				
					C <sub>max</sub> (ng.g <sup>-1</sup> )	ET (ng.g <sup>-1</sup> )	ET relatif (%)	Min (ng.g <sup>-1</sup> )	Max (ng.g <sup>-1</sup> )	Moyennes (ng.L <sup>-1</sup> )	ET (ng.L <sup>-1</sup> )	ET relatif (%)	Min (ng.L <sup>-1</sup> )	Max (ng.L <sup>-1</sup> )
Méditerranée	2008	2,1	Toutes les ME	20						130,4	114,7	88	41,0	446,6
			MET	5						86,8	54,5	63	41,0	180,8
			MEC	15						144,9	128,9	88	42,5	446,6
Méditerranée	2009	1,9	Toutes les ME	10						50,6	33,0	65	9,6	105,5
			MET	0						-	-	-	-	-
			MEC	10						50,6	33,0	65	9,6	105,5
Méditerranée (Lagunes)	2010	3,3	Toutes les ME	33						175,2	350,9	200	2,2	1921,2
			MET	33						175,2	350,9	200	2,2	1921,2
			MEC	-						-	-	-	-	-
La Réunion (saison sèche)	2008	8,7	Toutes les ME	14						167,7	84,9	51	66,8	346,7
			MET	14						167,7	84,9	51	66,8	346,7
			MEC	14						-	-	-	-	-
La Réunion (saison humide)	2009	4,7	Toutes les ME	17						21,9	10,5	48	9,0	49,9
			MET	-						-	-	-	-	-
			MEC	17						21,9	10,5	48	9,0	49,9
Mayotte	2009	2,6	Toutes les ME	7						185,2	140,7	74	84,7	469,8
			MET	-						-	-	-	-	-
			MEC	7						185,2	140,7	74	84,7	469,8
Mayotte	2011	1,2	Toutes les ME	16						26,5	13,5	47	12,6	68,4
			MET	-						-	-	-	-	-
			MEC	16						26,5	13,5	47	12,6	68,4
Guyane	2008	1,7	Toutes les ME	3						850,7	732,3	85	404,3	1705,4
			MET	2						1054,8	-	-	404,3	1705,4
			MEC	1						472,3	-	-	472,3	472,3
Guyane	2009	2,0	Toutes les ME	10						14,0	17,4	32	30,5	85,5
			MET	5						69,0	22,3	37	31,0	89,5
			MEC	5						48,3	10,4	22	30,5	57,8
Guyane (saison humide)	juil-2010	3,6	Toutes les ME	4						416,6	84,0	20	333,8	517,8
			MET	4						416,6	84,0	20	333,8	517,8
			MEC	-						-	-	-	-	-
Guyane (saison sèche)	nov-2010	3,0	Toutes les ME	4						82,0	26,2	34	81,9	123,7
			MET	4						82,0	26,2	34	81,9	123,7
			MEC	-						-	-	-	-	-
Guyane	2011	2,7	Toutes les ME	24						68,1	48,5	83	20,6	192,4
			ME marines	12						54,8	40,4	74	26,4	159,1
			MET	11						66,8	41,8	74	26,4	159,1
			MEC	1						33,2	-	-	33,2	33,2
			EDS	12						61,4	57,0	93	20,6	192,4

**Figure 33:** Exemple extrait du bilan des concentrations d'un composé (Plomb) quantifié lors des campagnes "grande échelle" en milieu marin (Gonzalez *et al*, 2015b).

Les données obtenues ont aussi permis de faire le bilan, campagne par campagne, de la fréquence de quantification des différents composés recherchés ou pour l'ensemble des campagnes réalisées (Tab. 9). Ce bilan indique pour les campagnes traitées que: des substances comme les métaux ont été quantifiées quasi-systématiquement dans l'ensemble des eaux prospectées; la plupart des pesticides "hydrophiles" échantillonnés par POCIS ou des PCBs échantillonnés par SBSE ne sont pas quantifiés malgré des LQ relativement basses. Pour les autres familles de composés, les taux de quantification sont assez variables.

Pour les eaux de transition et/ou côtières, une première évaluation des composés qui peuvent poser problème par rapport au NQE a pu être faite.

Les composés qui présentent le plus fréquemment des dépassements sont:

- un alkylphénol(4-tert-octylphénol);
- HAPs (benzo(b+k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3,-cd), pyrène,benzo(g,h,i)pérylène);
- des pesticides organochlorés (cyclodiènes, endosulfan, hexachlorocyclohexane, DDT total et para-para-DDT).

**Tableau 9:** Fréquence de quantification des différents contaminants recherchés pour l'ensemble des différentes campagnes compilées (Gonzalez *et al*, 2015b).

Métaux mesurés (DGT)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L	
Ag	82	159	2	
Cd	79	159	2	
Co	99	159	2	
Cr	98	159	2	
Cu	100	159	2	
Ni	100	159	2	
Mn	100	48	2	
Pb	99	159	2	
Zn	99	159	2	

LQ: Limite de quantification des métaux échantillonnés par DGT (à titre indicatif pour une exposition de 24 h à 20°C).

Pesticides mesurés (POCIS)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L	
124 dichlorodiphénylurée (124 DCPU)	0	84	0.2	
134 dichlorodiphénylurée (134 DCPU)	4	84	0.1	
1343 dichlorodiphénylurée (DCPMU)	8	84	0.2	
Acétochlore	18	119	0.2	
Acétochlore ESA (acide éthane sulfonique)	0	36	10	
Acétochlore OA (acide oxalique)	0	36	10	
Acrinathrine	0	70		
Alachlore	2	119	0.2	
Améthryne	6	36	0.2	
Atrazine	63	119	0.2	
Atrazine 2 hydroxy	3	36	0.4	
Azimesulfuron	0	6		
Azoxystrobine	14	36	0.4	
Bentazone	3	36	1	
Bifenthrine	0	70		
Carbendazime	49	71	0.2	
Carbétamide	0	36	0.2	
Carbofuran	0	36	0.2	
Carbosulfan	0	36	0.2	
Chlorfenvinphos	0	70	0.3	
Chlorméphos	0	70	0.2	
Chlorothalonil	0	28		
Chlorotoluron	29	119	0.1	
Chlorpyrifos-éthyl	0	70	1.6	
Chlorpyrifos-méthyl	0	70	0.4	
Chlorsulfuron	1	84	0.2	
Cyanazine	0	84	0.5	
Cyfluthrine	0	70		
Cyperméthrine	0	70		
Cyromazine	1	84	10	
Deltaméthrine	0	57		
Déséthyl-atrazine (DEA)	30	119	0.5	
Déséthyl-terbutylazine	83	35		
Désisopropyl-atrazine (DIA)	19	119	0.5	
Diazinon	0	70	0.1	
Dichlorvos	0	70	0.5	
Diflufenican	0	36	2	
Diméthachlore	4	84	0.2	
Diclofluanide	0	13		
Diméthénamide	0	6		
Diméthoate	0	70	0.7	
Diuron	57	119	0.2	
DMSA (diméthylphenylsulfamide)	33	36	0.1	
DMST (diméthyltolylsulfamide)	19	36	0.1	
Endosulfan	0	70		
Ethrophosphos	0	70	0.2	
Fénitrothion	0	70	0.8	
Fenvalérate+Esfenvalérate	0	70		
Fipronil	0	70		
Fipronil sulphate	0	32		
Fipronil sulfone	0	32		
Flazasulfuron	10	71	1	

LQ: Limite de quantification des composés échantillonnés par POCIS (à titre indicatif pour une exposition de 20 j).

## Suite du tableau 9

Pesticides mesurés (POCIS)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L	
Fluazifop-p-butyl	0	36	2	
Flusilazole	0	36	3	
Hexaconazole	0	38		
Hexazinone	11	70	0.1	LQ: Limite de quantification des composés échantillonnés par POCIS (à titre indicatif pour une exposition de 20 j).
Hydroxysimazine	3	36	0.5	
Imidaclopride	0	23	0.5	
Iodosulfuron-méthyl-sodium	0	6		
Irgarol	61	119	0.5	
Isoproturon	38	119	0.5	
Lambda-cyhalothrine	0	70		
Linuron	15	119	0.5	
Malathion	0	70	0.2	
Métazachlore	5	119	0.5	
Méthiocarbe	0	36	2	
Métolachlore	38	119	0.1	
Métolachlore ESA (acide éthane sulfonique)	3	36	0.5	
Métolachlore OA (acide oxalique)	0	50	0.5	
Métoxuron	2	105	0.3	
Métsulfuron-méthyl	2	42	1	
Monolinuron	0	6		
Neburon	0	6		
Nicosulfuron	0	84	1	
Perméthrine	0	70		
Phosalone	0	70	1.2	
Phosmet	0	70	10	
Prométryne	3	84	0.2	
Propachlore	0	119	0.2	
Propazine	10	119	0.2	
Propiconazole	6	36	1	
Prosulfuron	0	36	1	
Pymétrozine	0	84	1	
Quizalofop-éthyl	0	36	0.5	
Quizalofop-p-téfuryl	0	36	0.5	
Simazine	36	119	0.1	
Tau-fluvalinate	0	70		
Tébuconazole	0	38		
Téméphos	0	70		
Terbutylazine	62	119	0.1	
Terbutylazine déséthyl	0	36	0.5	
Terbutryne	31	119	0.2	
Tétraconazole	0	38		
Thiaméthoxan	3	36	0.5	
Tolclofos-méthyl	0	70	0.3	
Tolyfluanide	0	28		
Trichlorfon	0	25		
Trifluraline	0	70		

## Suite du tableau 9

Pharmaceutiques mesurés (POCIS)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
Alprazolam	0	83	0.8
Amitriptiline	1	83	0.8
Aspirine	1	83	10
Bromazepam	2	83	0.8
Caféine	75	83	4
Carbamazépine	36	83	0.8
Clenbuterol	0	83	0.8
Diazepam	7	83	0.8
Diclofénac	34	83	5
Doxepine	0	83	0.8
Fluoxetine	1	83	0.8
Gemfibrozil	10	83	0.8
Ibuprofène	1	83	2
Imipramine	0	83	0.8
Ketoprofène	6	83	3
Naproxène	1	83	0.8
Nordiazepam	4	83	0.8
Paracétamol	5	83	2
Salbutamol	1	83	2
Terbutaline	60	83	0.8
Théophylline	66	83	1

LQ: Limite de quantification des composés échantillonnés par POCIS (à titre indicatif pour une exposition de 20 j).

Alkylphénols mesurés (POCIS)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
4-ter-Octylphénol (4-OP)	45	83	1.1
4-Nonylphénol (4-NP)	43	83	5
Bisphénol A (BPA)	19	83	5.8
Acide Nonylphénoxy acétique (NP1EC)	36	83	0.4
4-Nonylphénol monoéthoxydé (NP1EO)	72	83	0.9
4-Nonylphénol diéthoxylé (NP2EO)	52	83	1.3

## Suite du tableau 9

HAPs mesurés (SBSE)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
Naphtalène	70	172	2.6
Benzothiophène	30	172	0.7
Biphényle	38	172	3.3
Acénaphthylène	22	172	0.5
Acénaphthène	46	172	0.7
Fluorène	52	172	1
Dibenzothiophène	22	172	0.5
Phénanthrène	32	172	3.1
Anthracène	16	172	0.5
Fluoranthène	18	172	0.6
Pyrène	24	172	0.5
Benzo[a]anthracène	4	172	0.5
Chrysène	8	172	0.5
Benzo[b]fluoranthène	12	139	0.5
Benzo[k]fluoranthène	12	139	0.5
Benzo[b+k]fluoranthène	9	33	0.5
Benzo[e]pyrène	9	172	0.8
Benzo[a]pyrène	8	172	0.5
Pérylène	10	172	0.5
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	26	172	3.6
Dibenzo(a,h)anthracène	12	172	4.8
Benzo(g,h,i)peryène	13	172	0.5

PCBs mesurés (SBSE)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
PCB_7	28	172	2.4
PCB_28	8	168	0.5
PCB_52	26	172	0.5
PCB_35	17	139	0.5
PCB_101	2	172	0.5
PCB_135	0	172	0.5
PCB_105	0	172	0.5
PCB_138	0	172	0.5
PCB_118	27	172	0.5
PCB_153	1	172	0.5
PCB_156	1	172	0.5
PCB_180	18	172	0.5
PCB_169	2	172	0.5

Pesticides mesurés (SBSE)	Fréquence de détection (%)	n total Masses d'eau	LQ ng/L
Alpha_HCH	42	172	0.5
Beta_HCH	7	136	7
Gamma_HCH	18	136	0.6
Beta + Gamma_HCH	33	36	7
Delta_HCH	35	172	8.2
Aldrine	25	165	2.5
Isodrine	6	172	0.7
Dieldrine	10	172	0.5
Endrine	7	172	0.5
Alachlore	17	172	8.3
Atrazine	29	89	5
Diazinon	32	97	0.5
Endosulfan	33	120	0.6
Endosulfan	0	52	0.6
Endosulfan	0	52	0.5
Endosulfan sulfate	10	172	0.5
Hexazinone	0	3	9.7
Métazachlore	51	172	7.9
Métolachlore	17	172	7.5
2,4'_DDE	1	172	0.5
4,4'_DDE	17	172	0.5
2,4'_DDD	1	172	0.5
4,4'_DDD	15	172	0.5
2,4'_DDT	30	172	0.5
4,4'_DDT	29	172	0.5

La compilation réalisée rassemble de très nombreuses données (mesures de concentration de très nombreux contaminants dans des environnements aquatiques très différents). Elle pourra aussi servir de base de données pour comparer les concentrations mesurées par ces techniques dans des milieux équivalents, pour des composés pour lesquels il n'y a que peu, ou pas, de valeurs de "référence" notamment dans des milieux aussi variés.

Les techniques mises en oeuvre présentent toutefois un certain nombre de limitations, que les études réalisées dans le cadre d'Aquaref depuis 2008 ont pour objectif de surmonter. Par exemple, dans le cas des POCIS, la détermination des teneurs en contaminants dans l'eau nécessite un étalonnage des dispositifs ou l'utilisation de PRC (composés de référence et de performance). D'autre part, afin de tenir compte de l'influence des paramètres environnementaux sur l'accumulation des contaminants, il est souhaitable d'utiliser des PRC, lesquels ne sont pas disponibles pour tous les composés. Enfin, un certain nombre de précautions concernant l'étalonnage, le déploiement et l'analyse des EP ont été mises en évidence. Ces limitations et certaines de leurs améliorations seront abordées dans la partie "Contribution à l'amélioration des techniques EP et automatisation" (c.f. 1.5.6.5.).

#### *1.5.6.4. Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif*

Les campagnes de mise en place d'échantillonneurs passifs pour tester leur opérationnalité à "grande échelle" ont impliqué de former ponctuellement les "acteurs terrain" pour transférer ces techniques localement et de démarrer la réalisation d'un "Guide terrain". Suite à ces campagnes, l'expérience acquise a permis de mettre en place une série de formations par "regroupements géographiques" (Atlantique-Manche, Méditerranée) et localement dans les DOMs (La Réunion, Martinique, Guadeloupe, Guyane, Mayotte).

Un rapport (Gonzalez, 2012; 2014) a fait le bilan ces formations (menées entre 2008 et 2012), ainsi que la synthèse des résultats de l'exploitation du questionnaire (profil des participants, leurs objectifs, satisfaction par rapport aux attentes...). Suite à ces formations des versions provisoires du support de formation (diaporama) et du "guide terrain" ont été réalisées.

A l'heure actuelle, j'ai formé plus de 300 personnes ("acteurs terrain", services de l'Etat, bureaux d'étude, Universitaires, étudiants...) ont été formées sur différents sites.

En ce qui concerne le milieu marin, la plupart des opérations de terrain et de laboratoire inhérentes à la mise en oeuvre d'une campagne d'échantillonnage passif sont maintenant maîtrisées localement (préparation des échantillonneurs avant les campagnes, déploiement sur le terrain, conditionnement après récupération), ce qui, comme nous l'avons vu précédemment, permet d'optimiser la logistique et la qualité des résultats.

#### *1.5.6.5. Contribution à l'amélioration des techniques et automatisation*

Dans ce domaine, j'ai principalement contribué à développer plusieurs axes: amélioration de l'ergonomie de ces outils (facilité de mise en oeuvre) et certaines de leurs limites (formation de fouling et taux d'échantillonnage des POCIS...); étendre les capacités de ces techniques à d'autres composés (TBT, Hg, composés polaires); automatisation et nouvelles applications.

Une partie importante de ces travaux a été réalisée dans le cadre d'Aquaref, ils sont pour la plupart présentés dans différentes publications et rapports (Gonzalez *et al*, 2012; 2013b; 2013c; 2014; Guyomarch *et al*, 2013a; 2013b).

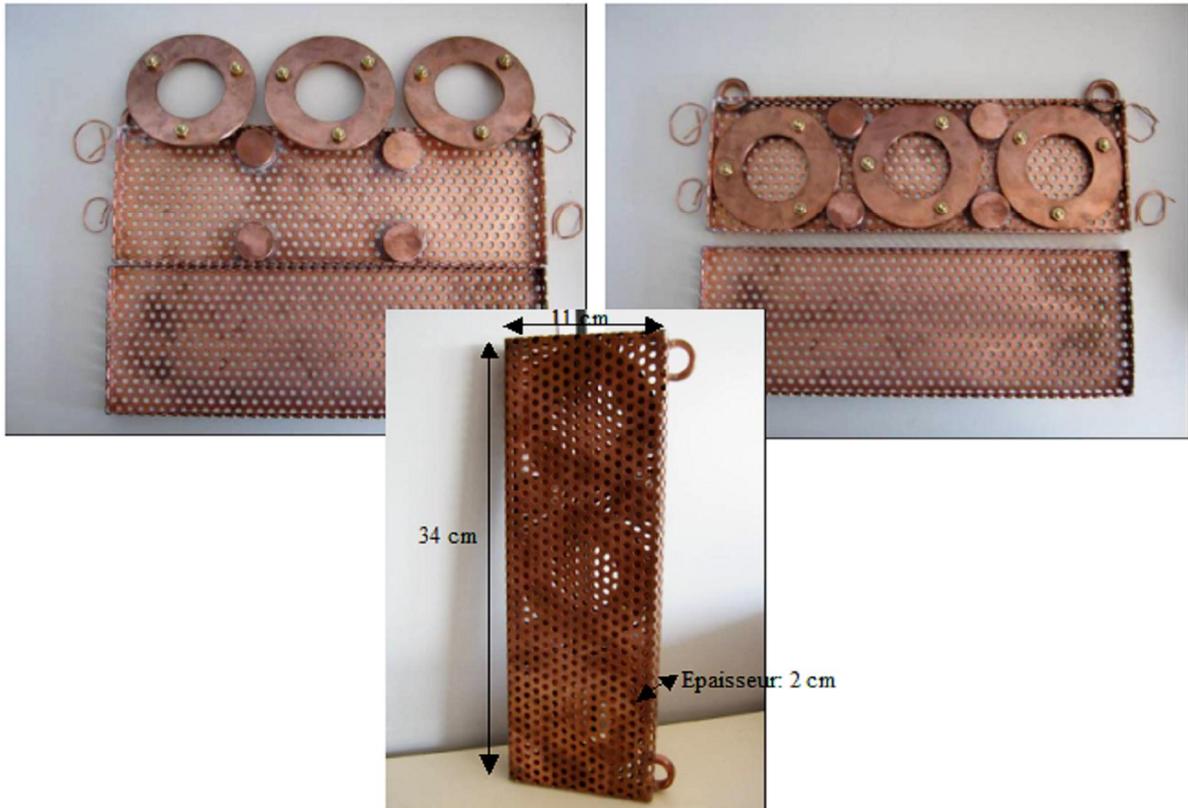
- Faciliter la mise en oeuvre des techniques POCIS et DGT

Afin de faciliter les opérations de mise en oeuvre de la technique POCIS (conditionnement, récupération, transport), une nouvelle géométrie de cage a été développée afin de: faciliter les opérations préalables à la mise en place et suite à la récupération des POCIS; limiter les risques de contamination lors de ces opérations; rendre le système plus compact (réduction du volume pour faciliter le stockage et diminuer les coûts de transport).

La nouvelle géométrie de cage (Fig. 34) permet de réduire considérablement les volumes à transporter et à stocker. De plus, toutes les opérations de conditionnement sont simplifiées et les risques de contamination au cours de ces opérations sont limités (car plus rapides et moins de manipulations):

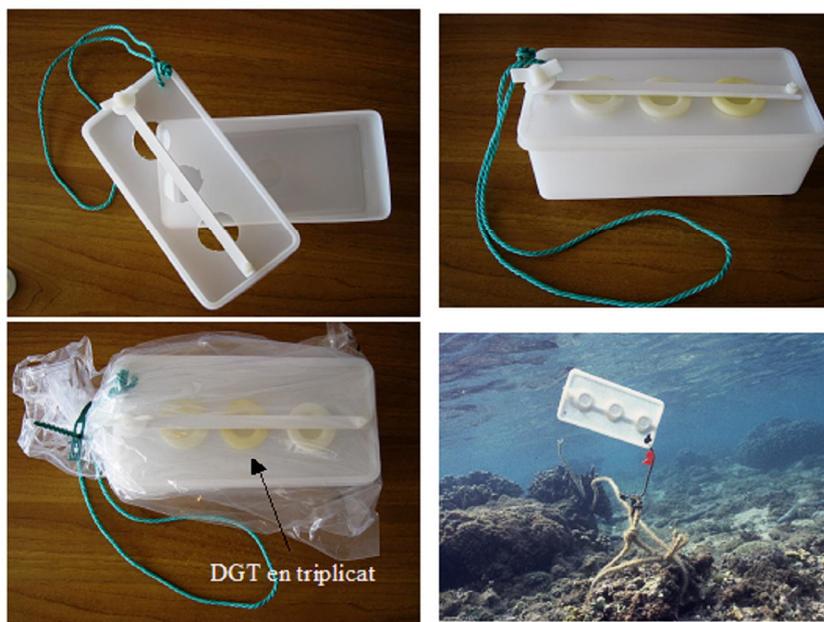
- A l'envoi: les POCIS peuvent être placés directement et être envoyés dans la cage.
- A la réception: stockage directement dans le congélateur jusqu'à la mise en place sur le terrain.
- Avant la mise en place: pas d'opération de fixation des POCIS sur le support.
- Après la récupération: pas de démontage des disques, rinçage, remise dans le support et retour (ou stockage).

De plus, ces nouveaux dispositifs pourront être réalisés en cuivre, matériau qui, d'après les premiers résultats présentés par la suite, limite le fouling et augmente les taux d'échantillonnage.



**Figure 34:** Système POCIS "nouvelle géométrie".

En ce qui concerne la technique DGT, afin de pouvoir gagner du temps sur les opérations de mise à l'eau et de récupération des DGT, ainsi que pour limiter les risques de contamination sur le terrain ou lors du transport, un système simple et peu coûteux a été développé (Fig. 35). Ce système ("boîte support DGT") permet: un montage rapide des DGT sur le support; une fixation simplifiée sur tout type de ligne de mouillage; une mise à l'eau et une récupération facile; un mode de transport compact, à l'abri des contaminations.



**Figure 35:** "Boîte support DGT".

- Réduire le fouling et améliorer le taux d'échantillonnage (POCIS)

L'utilisation des techniques d'échantillonnage passif peut être limitée, notamment pour les échantillonneurs nécessitant des temps d'immersion prolongés (POCIS par ex.). L'immersion prolongée en milieu marin s'accompagne, en fonction du milieu, dans un premier temps de la formation d'un voile biologique qui sera suivi ensuite par le développement des bioalissures (fouling). Ces dernières peuvent être de nature très variée (algues, annélides, mollusques...).

L'expérience acquise (c.f. précédemment) dans le cadre de différents projets visant à évaluer à "grande échelle" l'opérationnelle des techniques d'échantillonnage passif montre que dans le cas des POCIS qui nécessitent des temps d'exposition longs (immersion au moins 3 semaines), le taux d'échantillonnage (qui doit être connu pour calculer les concentrations des composés dans l'eau) pourra varier de façon plus ou moins importante au cours du temps à cause des bioalissures. Dans le cas des DGT, le temps d'immersion étant beaucoup plus faible (quelques jours), ce processus est limité.

L'importance de ce processus sur les variations du taux d'échantillonnage doit être évaluée, notamment dans le cas du milieu marin. L'influence du fouling sur le taux d'échantillonnage et le choix des matériaux "anti-fouling" ont été évalués expérimentalement sur le terrain en comparant les résultats obtenus, sur le même site où le fouling est important (étang de Thau et la baie du Lazaret), les résultats obtenus avec des POCIS "standard" (en inox) et des POCIS "anti-fouling" (l'ensemble: cage + support + disques a été réalisé en cuivre, matériau connu depuis l'antiquité pour ses capacités à limiter les bioalissures).

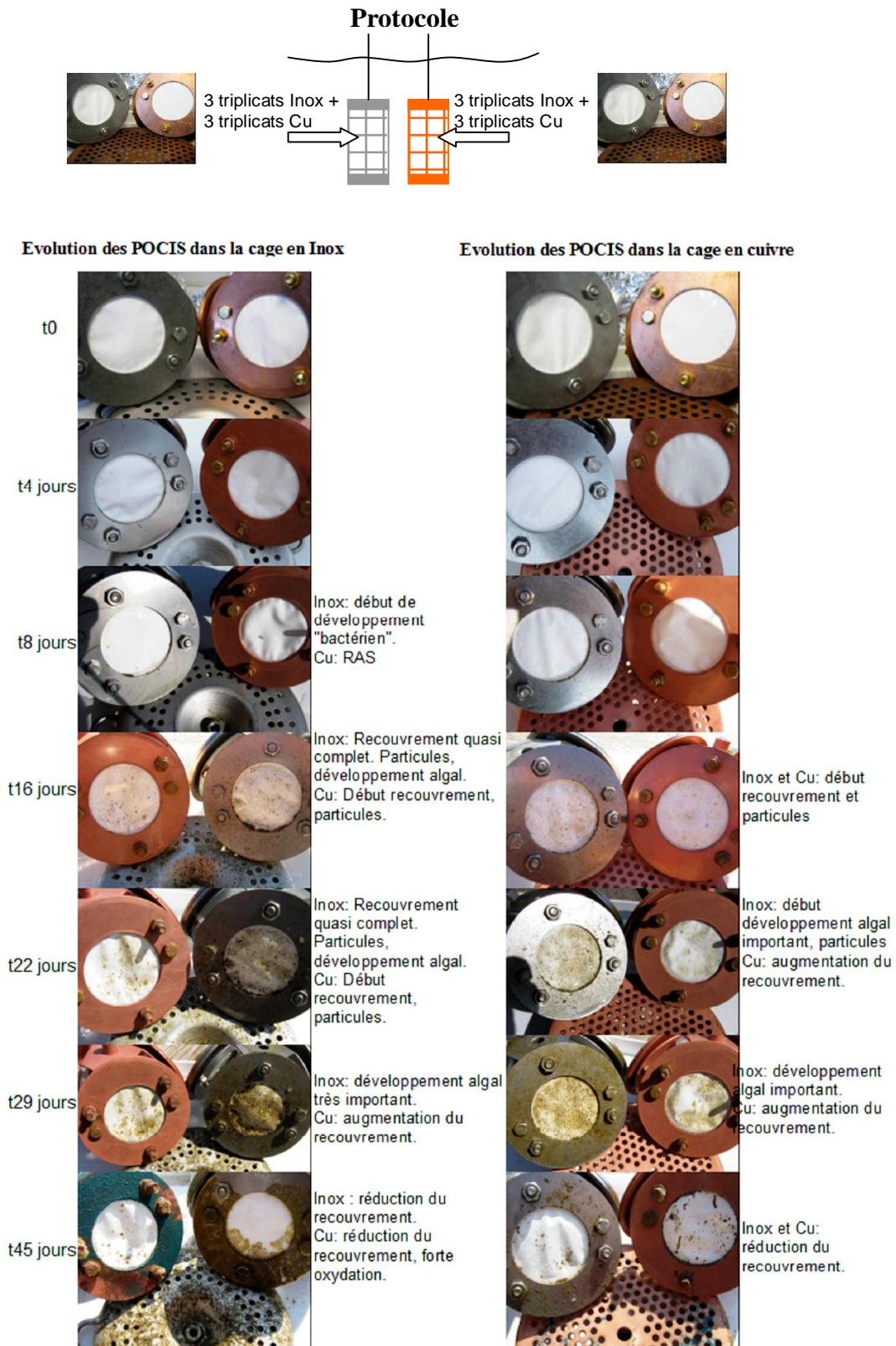
Le suivi du développement du fouling a été réalisé qualitativement en comparant pour chaque site les dispositifs POCIS classiques en inox et les dispositifs en cuivre immergés au même endroit (Fig. 36).

Au cours de la période d'immersion (plus de 40 jours), les cages sont relevées ponctuellement et ouvertes pour pouvoir photographier la surface des cages ainsi que les différents POCIS.

Les résultats (Gonzalez *et al.*, 2012) confirment l'effet antifouling évident du cuivre par rapport à l'inox (Fig. 36). Il semble possible de pouvoir améliorer la durée et les conditions d'exposition avec un dispositif POCIS en cuivre. Par exemple, En conditions printanières, à Thau l'apparition de fouling a été retardée d'environ 7 jours avec un dispositif "tout cuivre" et d'environ 8 jours au Lazaret.

Vis-à-vis du fouling des membranes POCIS, l'effet de la cage en cuivre est plutôt limité par rapport à celui du matériau dont sont constitués les disques et les supports de disque. Cette donnée est importante car elle permet de réduire les coûts de réalisation et le poids de l'ensemble (les systèmes en

cuivre étant plus chers et plus lourds). Il semble qu'un système POCIS constitué d'une cage en inox et de supports de disques et de disques en cuivre soit un bon compromis.



**Figure 36:** Evolution des bioalissures sur les POCIS immergés dans la baie du Lazaret.

L'évaluation du rôle du fouling sur le taux d'échantillonnage aussi été réalisé sur ces POCIS en analysant des pesticides (98 composés analysés) dans les POCIS en cuivre et inox (LPTC-EPOC- Univ. De Bordeaux I) issus des immersions sur les sites de Thau et du Lazaret (Fig. 36). Les résultats devraient montrer s'il y a un effet quantitatif (sur le taux d'échantillonnage) de l'effet du fouling, plus ou moins important en fonction des matériaux (cuivre ou Inox).

A titre d'exemple, le diuron est choisi pour illustrer les résultats obtenus (Fig. 37). Les concentrations mesurées dans les POCIS issus des différentes combinaisons de matériaux sont relativement comparables pour chacun des deux sites (Kruskall Wallis  $p > 0,05$ ). Il faut noter la variabilité importante (coefficient de variation de l'ordre de 42 %) des mesures faites au Lazaret dans le système cage Cu/anneaux Cu.

Les taux d'échantillonnage mesurés ( $R_s$ ) sont toujours plus élevés pour les disques en Cu quel que soit le type de cage ou le site, ce qui semble confirmer l'effet antifouling du cuivre. Ces POCIS moins impactées par le fouling se caractérisent par un taux d'échantillonnage plus élevé ce qui explique les concentrations plus faibles pour les POCIS en cuivre, indépendamment de la cage utilisée.

Les concentrations moyennes calculées dans l'eau ( $ng/L$ ) sont à prendre avec précaution car il est vraisemblable que pour les pesticides dosés, les POCIS exposés plus de 40 jours ne soient plus dans leur phase intégrative mais plutôt en phase curvilinéaire voire en phase d'équilibre. Ce temps d'exposition pourrait expliquer la relative homogénéité des quantités accumulées dans tous les POCIS. La seule information interprétable et discutable est le  $R_s$  qui est plus important pour les POCIS en Cu par rapport à ceux en inox et qui indique que le moindre développement du fouling due à l'utilisation de cuivre, améliore l'absorption des composés par le POCIS.

L'ensemble des résultats met en évidence que l'utilisation du cuivre comme matériau constitutif des systèmes POCIS recule le délai d'apparition du fouling. Il semble que c'est surtout la nature des disques qui réduit l'apparition des salissures. Cet effet est aussi visible quantitativement, les taux d'échantillonnage étant plus élevés avec les disques en Cu. Par contre, la nature de la cage semble avoir relativement peu d'importance.

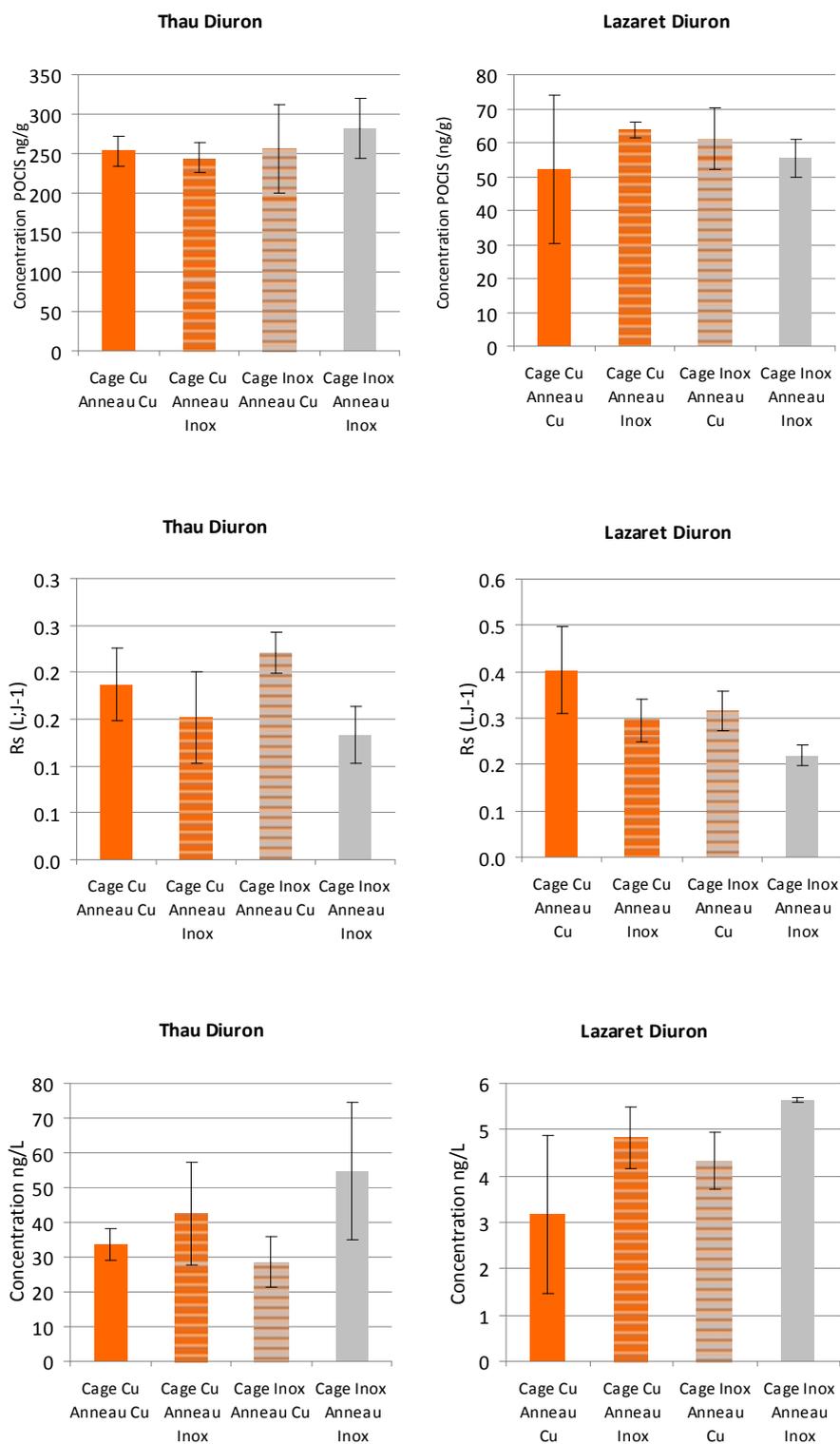
- Evaluer l'importance de l'hydrodynamique sur le taux d'échantillonnage (POCIS)

Dans le cas des POCIS, il n'est pas aisé de connaître avec précision les conditions de turbulence ou d'agitation du milieu pendant la durée de l'exposition. Or cette turbulence est un facteur clé pour déterminer le taux d'échantillonnage réel du POCIS. L'une des solutions possibles pour limiter ce type de problème serait de développer un système d'agitation automatique *in situ* pour assurer un taux d'échantillonnage reproductible et constant. De plus, ce système permettrait une meilleure calibration en laboratoire, car les mêmes conditions d'agitation pourront être reproduites facilement.

Cette solution a été testée, ainsi que l'influence des conditions hydrodynamiques autour des POCIS, a été testée grâce au développement d'un système d'agitation en continu *in situ* développé avec C. PODEUR de l'unité de Recherche Recherches et Développement Technologiques. Ce système permet d'obtenir un taux d'échantillonnage qui peut être considéré comme constant grâce au maintien d'une vitesse de rotation des POCIS constante durant toute la durée d'exposition (Fig. 38). Les tests ont été réalisés en collaboration avec D. MUNARON dans l'étang de Thau.

La durée d'immersion a été de 26 jours. Les vitesses de rotation ont été réglées à 20 et 60 tours/mn pour les 2 cages fixées sur le système de rotation. De plus, une cage a été immergée à proximité sans système de rotation, elle a été soumise uniquement aux variations des conditions d'agitation du milieu pendant la durée de l'expérience.

Les analyses de pesticides dans les POCIS (LPTC-EPOC- Univ. De Bordeaux I) ont permis d'évaluer s'il existe une différence quantitative entre ces POCIS soumis à des niveaux d'agitation différents. Les résultats mettent en évidence l'importance de l'agitation du milieu et de sa prise en compte dans les calculs de concentration.



**Figure 37:** Exemple du diuron à Thau et au Lazaret: concentration recueillis dans le POCIS (ng/g); valeurs du taux d'échantillonnage (Rs) déterminées in situ (en utilisant un composé de référence); concentrations dans l'eau calculées (ng/L).

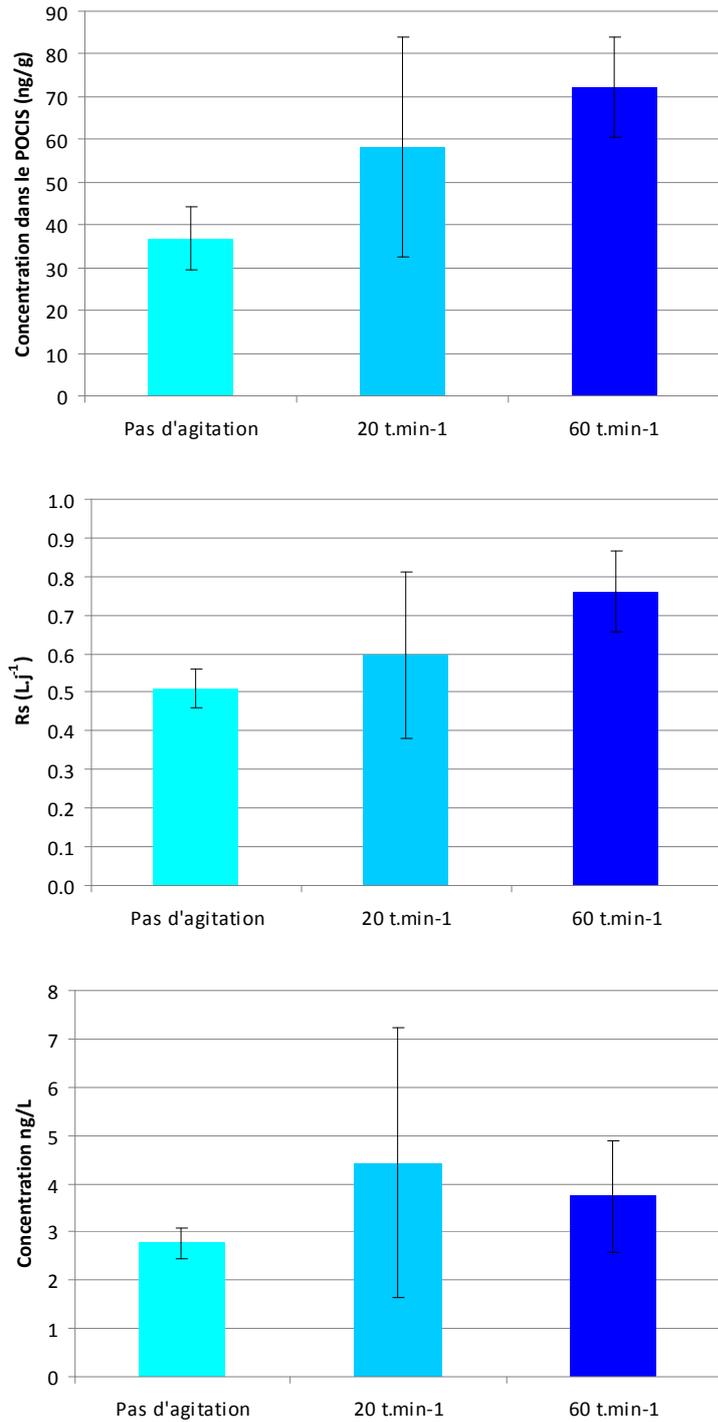


**Figure 38:** Expérience d'agitation *in situ*.

A titre d'exemple, les concentrations en diuron mesurées dans les disques agités à des vitesses différentes (Fig. 39) mettent en évidence que la quantité de composés accumulés (en ng/g de phase) augmente avec la vitesse d'agitation. L'évolution des taux d'échantillonnage ( $R_s$ ) en fonction de la vitesse d'agitation est aussi très cohérente (à noter néanmoins un coefficient de variation plus important sur la condition à 20 tr/mn).

En ce qui concerne les concentrations dans l'eau calculées, l'ordre de grandeur est le même mais il y a aussi une forte variabilité entre les 3 répliquats sur la condition 20 tr/mn. Différentes hypothèses (problème de rotation, vortex...) pourraient expliquer ce résultat que l'on peut aussi constater visuellement (la surface des membranes agitées à 20 tr/mn semble plus "propre" que la surface de celles qui ont été agitées à 60 tr/mn).

La rotation des POCIS améliore le taux d'échantillonnage et la correction des concentrations exprimées en ng/g par les  $R_{s \text{ in situ}}$  calculés par l'approche PRC permet d'intégrer les différences de taux d'échantillonnage dues aux conditions du milieu. Ce système pourrait contribuer à une meilleure calibration de la technique POCIS directement sur le terrain, permettant de réaliser des calibrations dans des conditions environnementales "réalistes" en termes d'hydrodynamique, de conditions physico-chimiques, de fouling, et de faire ainsi progresser le potentiel des outils d'échantillonnage passif.



**Figure 39:** Quantités de diuron échantillonnées, valeurs du taux d'échantillonnage (Rs) déterminées in situ et concentrations dans l'eau calculées.

□ Etendre les capacités des techniques EP à d'autres composés

Comme nous l'avons vu précédemment (c.f. 1.5.6.3.), les techniques présentées ne permettent, pour le milieu marin, que de réaliser de l'ordre de 70% des substances prioritaires de la DCE. Il semble donc très pertinent d'étendre les capacités de ces outils à d'autres composés.

*DGT Hg*

C'est par exemple le cas des DGT "classiques" qui ne permettent pas de réaliser Hg fait partie avec Cd, Ni et Pb des métaux "DCE prioritaires". Avec les DGT "classiques", les mesures de Hg sont limitées par les faibles concentrations de Hg "dissous" que l'on rencontre habituellement dans le milieu, lesquelles nécessitent d'avoir des temps d'exposition plus importants. De plus, le gel de diffusion utilisé dans les DGT "classiques" pourrait fixer une partie du mercure sous forme Hg II (Bicak and Sherrington, 1995; Docekalova and Divis, 2005), ainsi le mercure fixé sur la résine ne sera pas représentatif de la concentration en Hg "dissous" dans la colonne d'eau (une partie plus ou moins importante ayant été fixée dans le gel de diffusion).

Les différents travaux réalisés montrent que dans la plupart des cas se sont des DGT constitués d'un gel d'agarose et d'une résine Chelex 100 ou Sphéron-thiol qui sont utilisés (Divis *et al*, 2010). Le remplacement du gel "classique" (polyacrylamide) par un gel agarose permet d'utiliser la technique DGT pour Hg car ce type de gel n'interfère pas avec le mercure qui diffuse. Ces DGT sont constitués d'une résine "Sphéron-thiol" qui permet de "fixer" aussi les espèces de Hg associés à des complexants organiques forts (thiols par exemple). L'utilisation de cette approche implique dans un premier de faire des tests de validation car à l'heure actuelle il existe très peu de données sur l'utilisation de ce type de DGT en milieu naturel.

A l'heure actuelle, les DGT Hg "prêts à l'emploi" les plus faciles à obtenir sont ceux qui sont constitués d'un gel agarose et d'une résine Sphéron-thiol, mais de possibles problèmes d'approvisionnement de ce type de résine ont motivé différentes études avec des résines différentes. L'utilisation de résines différentes est aussi une voie intéressante pour évaluer la spéciation de Hg dissous (Docekalova and Divis 2005; Divis *et al* 2005; Clarisse and Hintelmann 2006; Cattani *et al* 2008).

Du fait qu'il existe assez peu d'applications terrain de la technique DGT Hg et qu'il n'y a pas de réel consensus sur le type de DGT, les techniques d'élution et d'analyse à utiliser, dans un souci "d'opérationnalité" et de facilité de mise en oeuvre (notamment dans le cadre de la DCE) nous avons axé nos travaux sur le test des DGT les plus faciles à obtenir (afin de réduire les opérations de fabrication des résines en laboratoire) en utilisant des méthodes d'élution et d'analyse les plus simples possibles.

Notre objectif était de tester et valider des DGT "spécial Hg" pour inclure le Hg dans le panel des contaminants métalliques pouvant être suivis par la technique DGT. Une partie importante a été consacrée au choix de la méthode d'analyse du Hg concentré par la résine des DGT (mesure directe par voie "solide" ou par voie humide après une phase d'extraction/concentration). Cette validation faite grâce à des expérimentations en laboratoire et sur le terrain est présentée en détail dans Gonzalez *et al* (2012; 2013b).

Les résultats obtenus indiquent, que dans le cadre d'une éventuelle utilisation de la technique DGT pour mesurer Hg dans le cadre de la DCE (Hg fait partie des 4 métaux prioritaires), un des critères qui semble important repose sur le choix des méthodes les plus facilement transférables, simples à mettre en oeuvre (notamment dans les DOMs) et peu coûteuses.

A ce titre, la mesure des résines de DGT par CV-AAS (AMA 254) est la plus avantageuse, elle évite la préparation d'une solution d'élution et elle est très facilement transférable. Le coût de l'appareil nécessaire est le moins élevé des trois techniques. Le coût d'une analyse en triplicat est de l'ordre d'une dizaine d'euros. Les résultats obtenus par cette méthode lors de ces premiers essais sont encourageants. Cette méthode d'analyse des résines semble la plus efficace, elle permet de mesurer des concentrations très faibles, de plus, comme elle est basée sur la combustion totale de la résine, il n'y a

pas de facteur d'éluion à déterminer et à utiliser dans les calculs, ce qui limite l'introduction d'incertitudes supplémentaires.

En ce qui concerne l'ICP MS, une élution est nécessaire, et vu le coût de l'instrument requis ainsi que les compétences techniques associées, en vue d'une application dans le cadre de la DCE, il ne peut être envisagé qu'une sous-traitance des analyses des éluats. Par rapport aux mesures "terrain" réalisées par CV-AAS, les fortes valeurs obtenues et une variabilité plus importante des mesures restent à expliquer. De plus, l'étude en laboratoire montre que la LD de cette méthode peut être insuffisante pour mesurer la masse de Hg concentré sur une résine après un temps d'immersion relativement faible ou dans des eaux où les concentrations en Hg "labile" sont très faibles.

En ce qui concerne le choix des méthodes d'éluion, nous ne recommandons pas l'utilisation de l'eau régale qui pose des problèmes d'ordre pratique. Le dégagement important de chlore pendant une période relativement longue fait qu'il est difficile de pipeter avec précision les volumes d'éluion (bulles dans l'embout de pipette), que les tubes d'éluion doivent rester ouverts assez longtemps pour dégazer et que le dégazage occasionne des problèmes d'étanchéité au niveau des bouchons.

L'ensemble des résultats obtenus (expérience "terrain" et "laboratoire") montre que les extractions par "voie humide" via des réactifs (HNO<sub>3</sub>, eau régale, thiourée) ne sont pas satisfaisantes pour des raisons d'ordre pratique, d'efficacité de l'extraction ou du fait des limites de détection de la méthode d'analyse (ICP MS).

En ce qui concerne le choix du type de DGT, l'utilisation de DGT Agarose/Chelex permet de quantifier la fraction dissoute sous forme ionique, sous forme de complexes organiques "faibles", tandis que l'utilisation du type Agarose/Sphéron-thiol permet en plus d'échantillonner le mercure présent sous forme de complexes "forts" (MeHg et Hg associé à des composés organiques). L'emploi conjoint des 2 types de DGT pourrait permettre une bonne évaluation de Hg sous forme de complexes "forts" (Docekalova et Divis, 2005; Divis *et al*, 2005), notamment de MeHg (espèce la plus toxique et facilement bioaccumulable) qui ne représente qu'une très faible fraction du mercure total dissous difficile à mesurer (concentrations en milieu marin souvent inférieures au ng/L).

Il est à noter que suite à ces travaux, nous avons utilisé à titre "exploratoire" des DGT Hg de type Agarose/Sphéron-thiol lors de différentes campagnes d'échantillonnage passif. L'ensemble des résultats montre qu'il y a un problème de contamination important des résines de la plupart de ces DGT. Suite à un contact récent, ce problème de "blanc" a été confirmé par DGT Research qui devrait pouvoir fournir prochainement des DGT Hg "non contaminés".

#### *SBSE composés polaires, TBT, Hg, Chlordécone*

La technique SBSE, couplée à l'analyse par Chromatographie en Phase Gazeuse et Détection par Spectrométrie de Masse (GC/MS), présente de nombreux avantages (sensibilité et simplicité du protocole de préparation des échantillons) et permet des applications très diverses et l'extraction de très nombreux composés (hydrophobes et polaires). Nous avons travaillé dans un premier temps (en collaboration avec le CEDRE) à l'extension de la technique aux composés polaires. Les travaux réalisés (Gonzalez *et al*, 2013c; 2014a; Guyomarch *et al*, 2013a; 2013b) ont montré que l'utilisation de la technique SBSE-TD/GC/MS avec la possibilité de dérivation *in situ* permet d'accroître de façon notable le nombre de composés extractibles par cette technique (hydrophobes par la SBSE classique et hydrophiles par la dérivation *in situ*).

L'optimisation et le développement des méthodes analytiques permettent avec la version SBSE "automatisée" actuelle (c.f. automatisation) l'analyse simultanée des composés "classiques" hydrophobes mais aussi de molécules plus volatiles HAPs et dérivés alkylés ; HAPs, dérivés ramifiés et BTEX, phénols et chlorophénols).

Les composés du tributylétain et du mercure font partie des substances prioritaires à mesurer dans le cadre de la DCE. Comme la plupart des composés présents dans l'environnement marin, ces éléments sont présents à des niveaux très faibles. La mesure de leur concentration dans la colonne d'eau requiert la mise en oeuvre de techniques d'échantillonnage "ultra-propres", de filtration et d'analyse complexes

qui sont à l'heure actuelle maîtrisées que par des laboratoires de recherche. La technique SBSE automatisée (Gonzalez *et al.*, 2014a; Guyomarch *et al.*, 2013a; b), permet dans sa nouvelle version (présentée par la suite) l'introduction des réactifs de dérivation donnant ainsi l'accès à des composés polaires. Dans le cadre d'une action menée (en collaboration avec le CEDRE) au sein d'Aquaref, notre objectif est dans un premier temps de valider un protocole d'extraction et de concentration via la technique SBSE pour les composés du tributylétain et du mercure. Quelques travaux ont mis en évidence les possibilités de la technique SBSE pour doser ces composés à de très faibles concentrations (Vercauteren *et al.*, 2001, Devos *et al.*, 2005; Prieto *et al.*, 2008; Ito *et al.*, 2008; 2009; Devos *et al.*, 2012).

Les deux méthodes de référence identifiées pour, d'une part, le tributylétain (Devos *et al.*, 2012), et d'autre part, le méthylmercure et mercure (II) (Ito *et al.*, 2009), ont fait dans un premier temps l'objet d'essais séparés afin de vérifier les performances analytiques pour des volumes d'échantillons sensiblement plus importants, de l'ordre de 30 à 100 mL, ainsi que pour des conditions et des systèmes analytiques différents. Il faudra aussi identifier des étalons internes appropriés permettant de compenser les rendements de réaction lors des étapes de dérivation *in situ*.

En ce qui concerne l'analyse du TBT par la méthode de référence (Devos *et al.*, 2012), les essais préliminaires, qui avaient pour but de reproduire les résultats de l'étude, montrent qu'il est difficile, dans les conditions expérimentales décrites dans l'article, de réaliser la dérivation *in situ*. Si l'analyse des étalons internes s'est avérée satisfaisante après extraction SBSE, les réponses obtenues après dérivation se sont révélées très faibles. Il convient donc d'identifier les causes de ces faibles rendements, peut-être dues aux réactifs utilisés. De même, l'article décrit la présence d'un composé interférent pour des teneurs de TBT inférieures au ng/L et qui ne peut être séparé de la molécule cible que par la technique GCxGC. Ce composé, qu'ils étaient *a priori* les seuls à avoir identifié, n'a pas été mis en évidence lors d'essais préliminaires réalisés au Cedre.

Les possibilités d'analyse du chlordécone dans l'eau de mer ont été testées pour la première fois lors d'une campagne menée en 2012 dans le cadre d'une convention Ifremer/Deal/ODE/CACEM (Gonzalez *et al.*, 2014b). Les résultats obtenus ont montré la possibilité de mettre en oeuvre à court terme le protocole d'extraction-analyse Liq/Liq-LC/MS/MS développé par le LPTC. La méthode présente de bonnes performances (LQ inférieure au ng/L) et permettrait aussi probablement d'extraire des eaux brutes non-filtrées pour avoir un meilleur accès à la concentration totale ("dissous" + fraction "labile" associée aux particules) en chlordécone dans les eaux. Les inconvénients de cette approche sont surtout liés au volume d'échantillon qu'il faut envoyer dans de "bonnes conditions" de transport pour s'assurer de sa représentativité. A titre indicatif, avec un volume d'échantillon de 300 mL cette méthode permet d'atteindre une LQ de 0.1 ng/L.

Les résultats ont aussi montré les possibilités de la technique SBSE pour réaliser l'extraction sur place (et éviter ainsi le stockage transport de volumes d'échantillons plus ou moins importants). Les premiers essais réalisés montrent que le protocole serait d'utiliser la technique SBSE pour extraire et concentrer le chlordécone, en utilisant un étalon spécifique de type chlordécone C<sub>13</sub> et en remplaçant la désorption thermique par la désorption liquide des barreaux ("back extraction"), suivie d'une analyse par GC/MS/MS ou idéalement par LC/MS/MS.

Ces premières données indiquent que ce composé, pour la première fois quantifié dans l'eau de mer, présente des concentrations qui pourraient poser problème par rapport à l'état écologique des masses d'eau. Malgré les limites analytiques rencontrées lors de ces premiers essais, les mesures ont permis de mettre en évidence des concentrations significatives en chlordécone dans la majorité des cours d'eau martiniquais (de 40 à 400 ng/L), confirmées par les analyses comparatives par l'extraction liquide-liquide. Ces valeurs paraissent d'autant plus élevées que la SBSE les sous-estime d'un facteur de l'ordre de 4 à 5.

#### *POCIS spécifique Dichlorvos et autres composés*

Pour la majorité des substances prioritaires de la DCE mesurables par la technique POCIS, les LQ sont compatibles avec celles requises par la DCE. Ce n'est pas le cas de composés comme le dichlorvos dont la LQ par POCIS est actuellement de l'ordre de 3 ng/L-1 alors que la DCE requiert pour cette substance une LQ de 0.02 ng/L. Il est possible d'améliorer fortement la LQ en travaillant sur la

technique d'extraction et reconcentration, mais pour descendre aussi bas il faudra aussi améliorer l'outil et développer un POCIS spécifique. C'est l'objectif d'une collaboration avec le LPTC menée actuellement dans le cadre d'une action Aquaref. Ce POCIS spécifique pourra être utilisé pour l'analyse d'autres contaminants "DCE" non réalisés par la technique actuelle (composés dont Log Kow se situe entre 4 et 5): Aclonifène; Anthracène; Bifénox; Composés du tributylétain; Pentachlorophénol;;Perfluorooctanesulfonique et ses dérivés (perfluoro-octanesulfonate PFOS).

□ SBSE *in situ*,

Il semble important de pouvoir permettre, comme les DGT ou POCIS, l'utilisation de la technique SBSE en mode intégratif *in situ*, cette technique ayant, comme nous l'avons vu précédemment, un très fort potentiel (grand nombre de composés qui peuvent être échantillonnés avec cette technique, abaissement des limites de quantification, facilité de mise en oeuvre, très faibles volumes de réactifs utilisés...). En collaboration avec le CEDRE, nous avons proposé à partir de 2016, dans le cadre d'une action Aquaref, d'utiliser la technique SBSE en mode intégratif. Quelques études (Vrana *et al*, 2001; Chimuka *et al*, 2008; Assoumani *et al*, 2013) ont montré les possibilités d'utilisation de la technique SBSE *in situ* sous forme notamment de l'échantillonneur passif MESCO (Vrana *et al*, 2001) constitué d'un barreau SBSE contenu dans une membrane à dialyse.

Notre objectif est de réaliser des premiers essais d'application en milieu marin de cette technique sous forme intégrative. Le but principal sera de déterminer le nombre de molécules mesurables grâce à cette technique, les limites de quantification et la reproductibilité de la méthode. L'axe principal est d'étudier les cinétiques d'accumulation de composés représentatifs de certaines familles, et d'autre part, d'étudier la cinétique de perte de deux d'entre eux pour éventuellement identifier un PRC (Performance Reference Compounds) utilisable. Ces PRC permettront de faire le lien entre les cinétiques à l'échelle laboratoire et en conditions réelles, et ainsi de calculer les concentrations moyennes en intégrant les conditions variables du milieu (conditions hydrodynamiques, salinité, formation de biofilm, etc.).

#### 1.5.6.6. Automatisation des techniques EP

En parallèle des activités présentées précédemment, et à partir de 2005, l'automatisation et la "marinisation" de certaines de ces techniques ont permis des développements technologiques originaux.

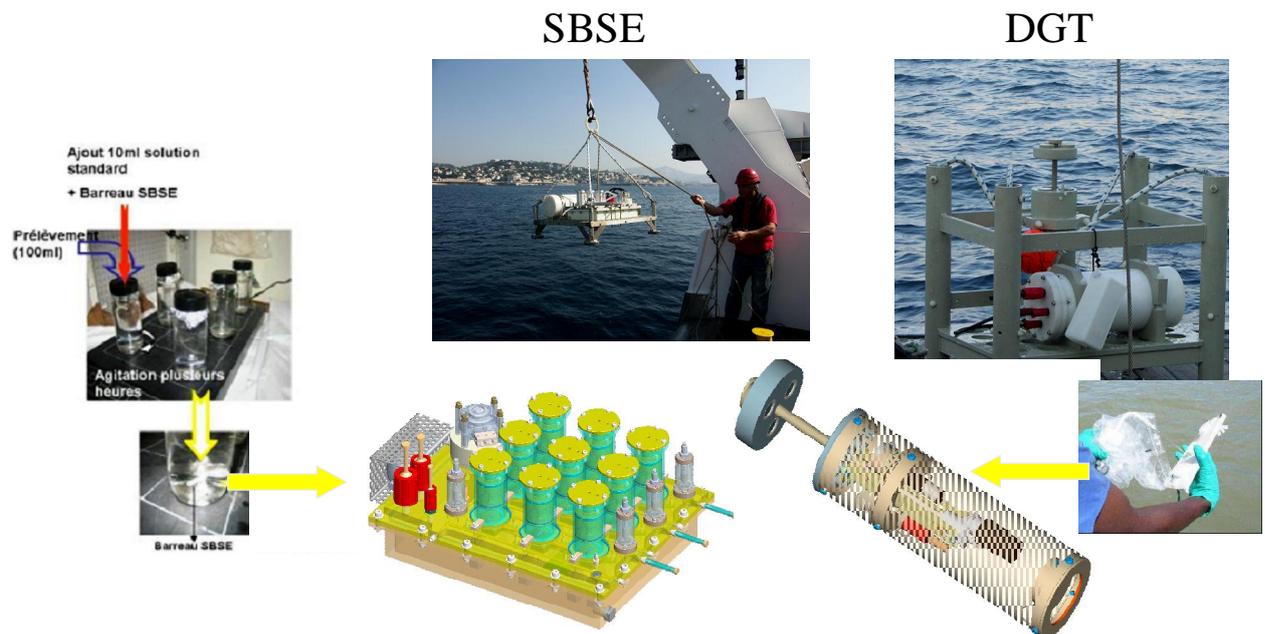
La technique SBSE permet d'analyser de façon simple et rapide de très nombreux composés à des niveaux de concentration très faibles. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, le potentiel de cette méthode peut être accru par l'ajout de réactifs (anhydride acétique, carbonate de potassium par exemple) lors de la phase d'extraction (dérivation *in situ*) ce qui permet d'accéder à l'analyse de composés plus polaires.

L'automatisation de cette méthode présente des possibilités très importantes et de nombreux avantages: transfert de la technique plus facile et utilisation simplifiée par un plus grand nombre de personnes (notamment celles qui sont en charge de la surveillance de la contamination des milieux aquatiques), amélioration de la reproductibilité des résultats, déclenchement automatique des extractions (programmées ou suite à des événements: crue, tempête), échantillonnage pseudo-intégratif (en déclenchant plusieurs prélèvements ponctuels dans le temps) ou intégratif (avec une version en "flux continu").

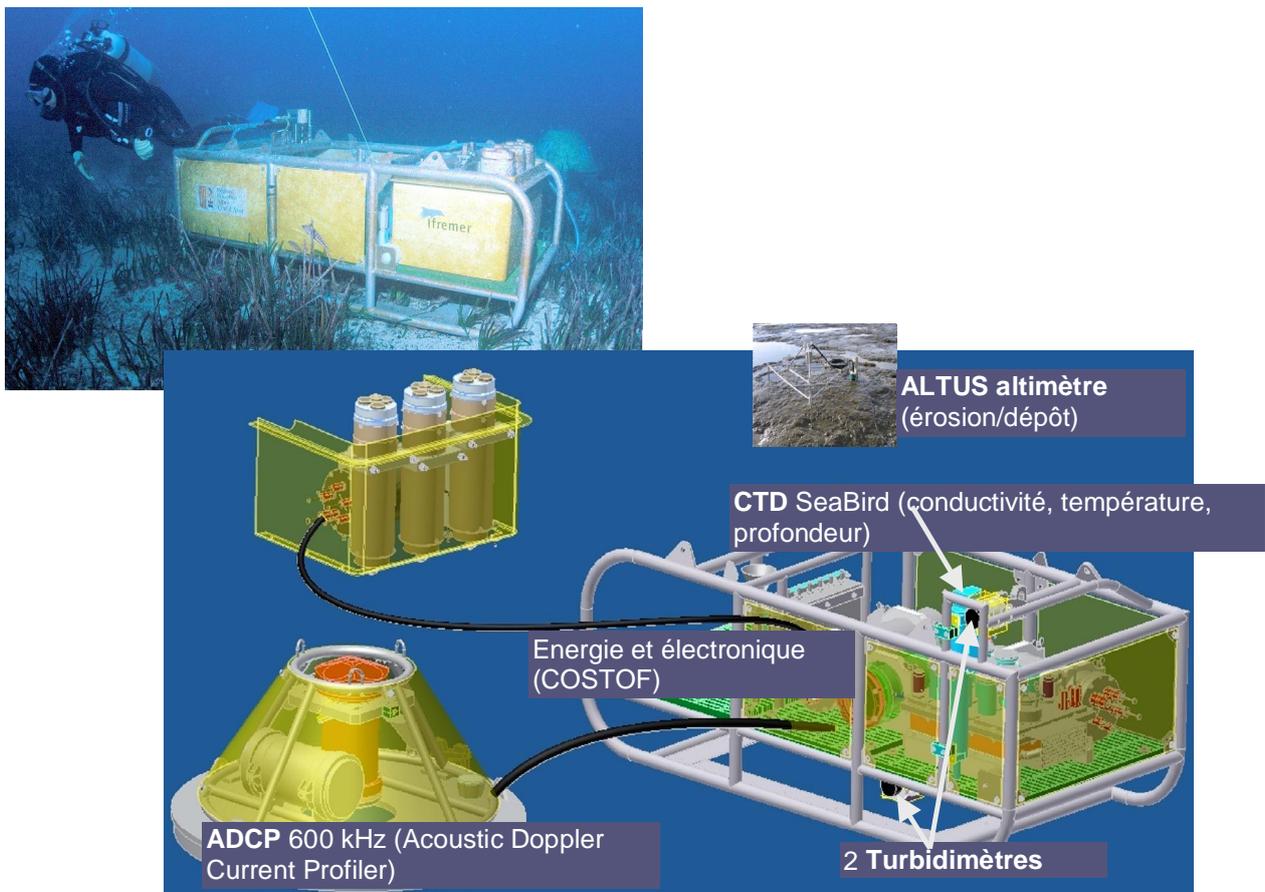
Dés 2005, en collaboration avec RDT (J. Masset, C. Podeur), l'automatisation et la "marinisation" de certaines techniques d'échantillonnage passif (DGT et SBSE), ont permis des développements technologiques originaux (Fig. 40): la station benthique FRAME (financement par la région PACA et l'Agence de l'eau RMC), permettant d'évaluer l'influence d'événements météorologiques violents sur la contamination du milieu grâce aux modules automatisés SBSE et DGT (Fig. 41).

La station FRAME permet l'acquisition en continu des paramètres physiques du milieu (conductivité, température, pression, turbidité, vitesse et direction du courant, hauteur des vagues, taux d'érosion et de dépôt), de détecter l'événement météorologique (tempête, crue) et d'échantillonner *in situ*, suite à

l'événement, des contaminants métalliques par DGT et organiques par SBSE (Gonzalez *et al*, 2006; 2008; 2009; 2010; 2011).



**Figure 40:** Modules autonomes (2006): automatisé et "marinisation" des techniques d'échantillonnage passif DGT et SBSE.



**Figure 41:** Intégration des modules automatisés: station benthique FRAME (2006)

A partir de la technologie développée, un système portable a été réalisé pour pouvoir être utilisé dans le cadre de la surveillance de la contamination chimique des masses d'eau (Laës-Huon *et al* 2011; Gonzalez *et al*, 2013c; 2014a; Guyomarch *et al*, 2013a; b). Cette version automatisée et portable de la technique SBSE ("valise") a été développée par l'Ifremer en collaboration avec le CEDRE (Fig. 42).

La validation de la méthode pour les composés polaires a été réalisée au CEDRE (Balcon et Guyomarch, 2011).

Cette nouvelle version permet, en plus de la solution étalon, l'introduction des réactifs de dérivation afin de pouvoir aussi doser des composés polaires. Cette technique peut être appliquée aux eaux marines et continentales, elle est particulièrement pertinente dans les zones dépourvues ou éloignées de laboratoires adaptés.

En 2012 (action Aquaref), le conditionnement sous forme de "valise terrain" du système automatisé SBSE a été terminé ainsi que la réalisation de l'IHM (Interface Homme Machine) qui permet le pilotage et la programmation de séquences de fonctionnement : temps d'échantillonnage, addition des réactifs, procédures de nettoyage ... (un Manuel d'utilisation a été réalisé). Au cours du développement différents aspects ont été validés (bruit de fond, compatibilité des matériaux, sensibilité analytique...). En 2013, des "opérateurs terrain" ont été formés afin de tester l'opérationnalité du système dans des conditions "DOM" ("résistance" au transport, fonctionnement en conditions locales, comparaison par rapport à l'extraction SBSE "classique").

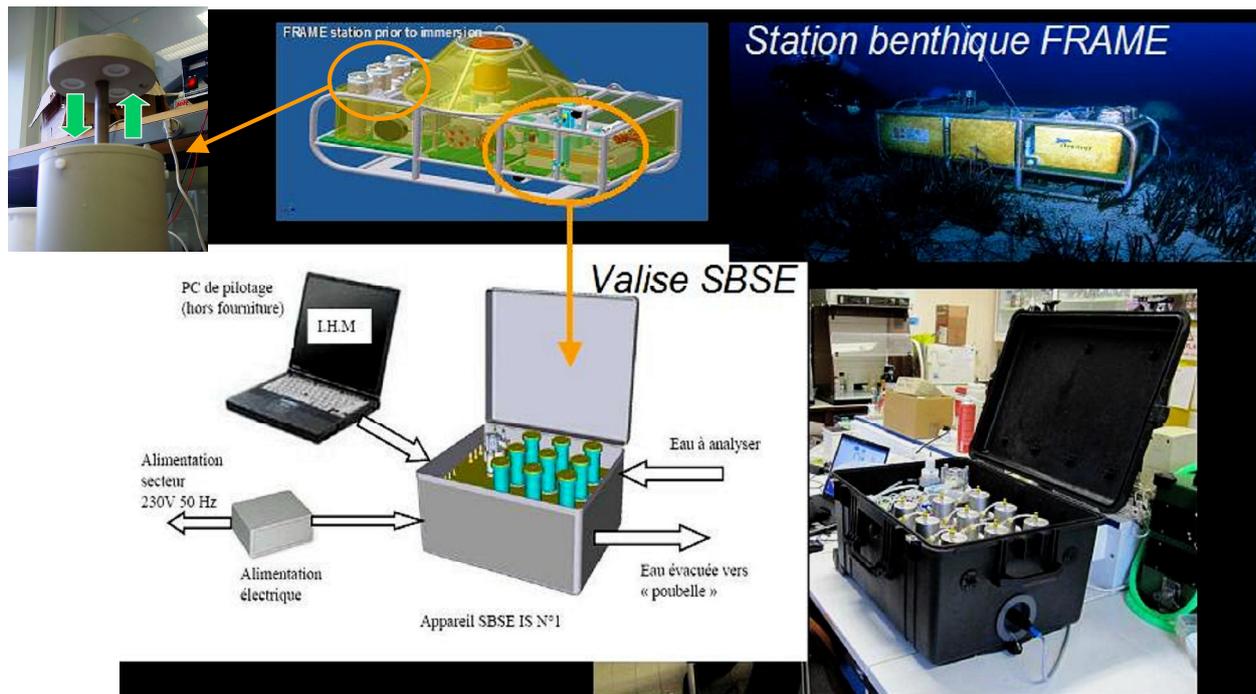
L'objectif principal du projet était de pouvoir collecter l'échantillon et réaliser l'extraction soit à partir d'un prélèvement ("sur paillasse") soit à partir d'un échantillon "*in situ*" (version immergée) ou à partir de la surface (Fig. 43). Dans tous les cas, cette version est basée sur des prélèvements ponctuels (volume d'échantillon connu) déclenchés manuellement, programmés ou sur "événement".

Dans sa version actuelle (Fig. 44), le système est constitué de 9 "flacons d'extraction" en titane (permettant 3 extractions en triplicat du même échantillon) dans lesquels le remplissage, les ajouts de solution étalon et de réactifs ainsi que la vidange se font grâce à des pompes péristaltiques et des électrovannes pilotées via l'I.H.M. (Interface Homme-Machine).

Le système d'ouverture et fermeture des flacons par rotation "quart de tour" facilite les opérations de mise en place et récupération des barreaux SBSE, ainsi que les opérations de nettoyage. Dans le cas des composés plus polaires, l'ajout de réactifs est nécessaire afin de transformer ces composés en molécules moins polaires (dérivation *in situ*) pouvant être extraites par SBSE. L'injection de volumes précis de la solution étalon ou des réactifs de dérivation se fait grâce à des boucles d'injection.

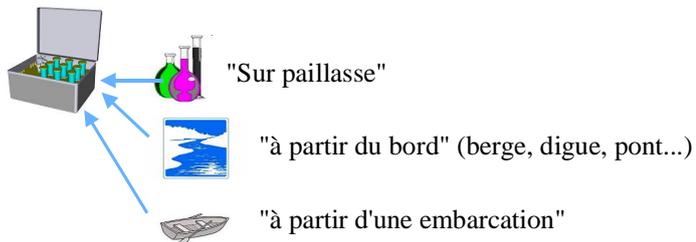
L'I.H.M. installée sur un ordinateur permet de contrôler et programmer toutes ces opérations via une interface RS 232. Il est possible de programmer des séquences de fonctionnement différentes (moment de l'échantillonnage, addition des réactifs et volumes, temps d'extraction, procédures de nettoyage ...). Le système peut être piloté suivant différents modes (manuel, programmé, expert).

**MODULE DGT**



**Figure 42:** Développement des systèmes automatisés et portables ("valises"), permettant d'échantillonner et de concentrer in situ (par les techniques SBSE et DGT) dans différents milieux aquatiques, les contaminants organiques et métalliques

**Version surface: "Valise SBSE"**



**Version immergée:**

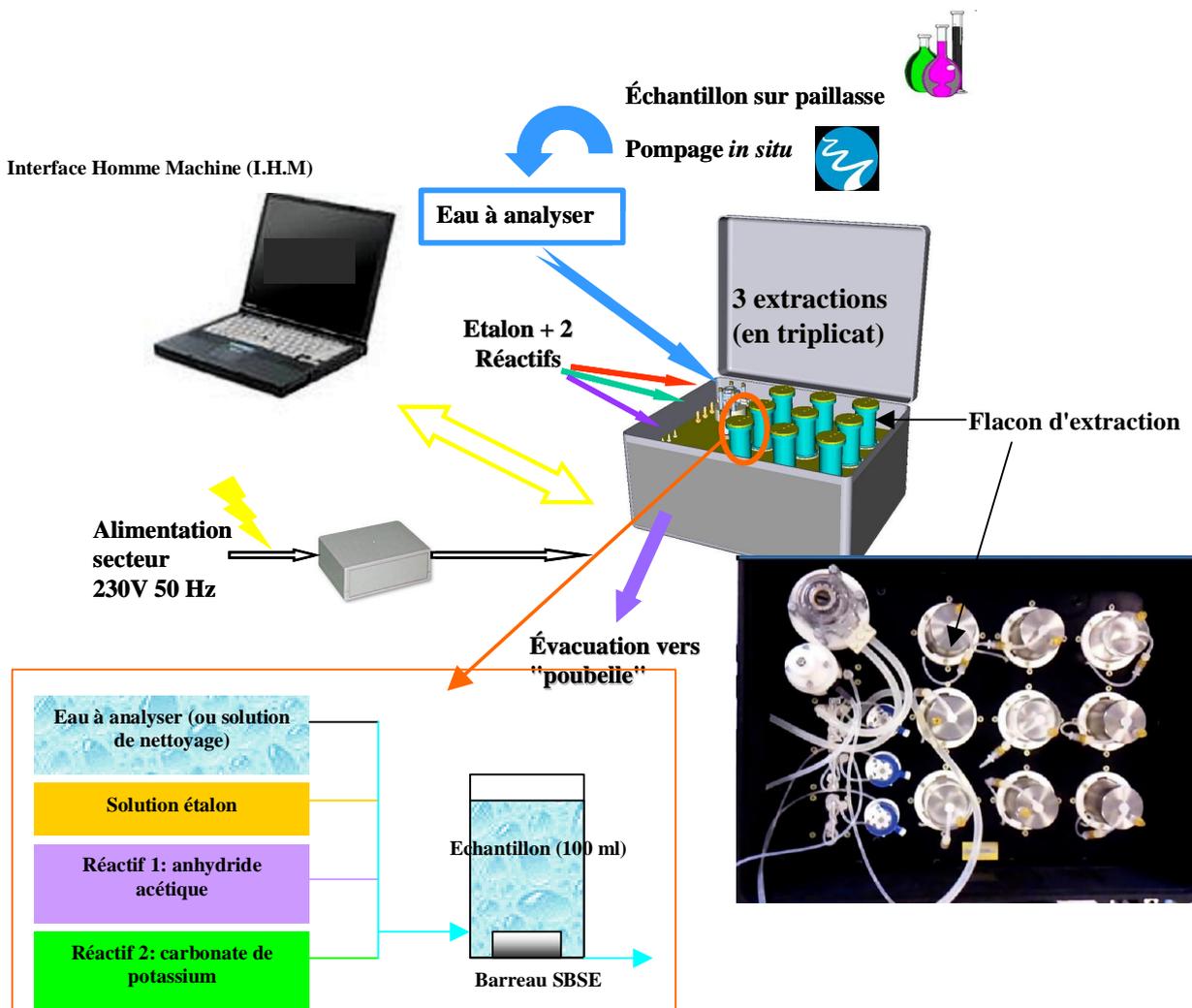
**Module SBSE autonome**



**Module SBSE associé à la station benthique**



**Figure 43:** Différentes applications possibles de la technique SBSE automatisée.

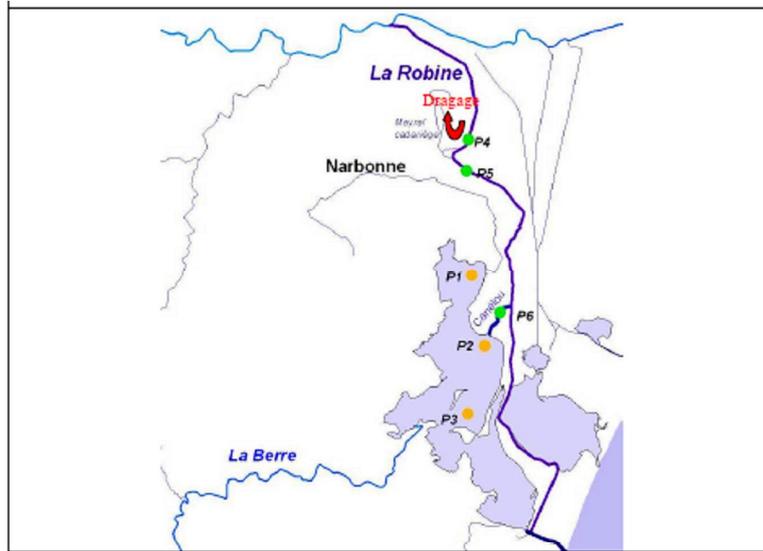


**Figure 44:** Principe de fonctionnement de la "valise SBSE". L'eau est pompée dans des "flacons d'extraction" (100 ml) dans lesquelles le barreau est mis en rotation (le barreau est ensuite analysé en GC/MS). La particularité de cette version est de permettre l'injection de réactifs dans les "chambres d'extraction" via trois pompes annexes.

### 1.5.6.7. Exemples de nouvelles applications des techniques EP

#### □ Suivi de l'impact de dragages

La société Retia (TOTAL), en partenariat avec le Parc Naturel Régional de la Narbonnaise en Méditerranée, dans le cadre d'une opération de dragage des sédiments du canal de Cadariège (de fin 2012 à fin 2013), a demandé la réalisation d'un suivi du cadmium dans la colonne d'eau de l'étang de Bages-Sigean et sur trois points de la Robine et du Canélou au cours de ces travaux (Fig. 45).



**Figure 45:** Localisation des 6 stations de prélèvement suivies dans le cadre de l'étude.

L'objectif était d'évaluer et de suivre l'impact de l'opération de curage hydraulique des sédiments du canal de Cadariège (étang de Bages). Le cadmium était l'un des métaux recherchés en priorité, mais l'utilisation de la technique DGT en parallèle aux mesures classiques dans l'eau a permis de suivre aussi l'évolution des concentrations intégrées dans le temps d'autres contaminants métalliques (Ag, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn).

Les opérations d'échantillonnage passif (ainsi que les prélèvements d'eau pour analyse métaux) ont été réalisées: 2 mois avant les dragages (T0); pendant la période de dragage (T1: fin 2012 à fin 2013); environ 2 mois après la fin des travaux (T2: février 2014); 6 mois après (T3: juin 2014, T3); environ 1 an après (T4: janvier 2015).

Aucune tendance temporelle nette n'a été mise en évidence (Gonzalez *et al*, 2015). On peut noter que pour tous les métaux et à toutes les stations, la période de dragage ne se marque pas par une augmentation des concentrations en contaminants métalliques dissous. Paradoxalement, pour les trois stations dans les canaux, c'est avant la période de dragage, que les teneurs en Ag, Cr, Cu, Pb, Cd et Ni dissous sont les plus élevées. Pour les stations situées sur l'étang, c'est 2 mois après que les concentrations les plus fortes en Cd, Cr, Cu et Zn ont été mesurées, tandis que pour en Co, Ni et Pb c'est un an après.

Par ailleurs, en ce qui concerne Cd, Ni et Pb, faisant partie des substances prioritaires de la DCE, il n'y a eu aucun dépassement des NQE (Norme de Qualité Environnementale).

#### □ Suivi de l'impact des stations d'épuration la qualité chimique du milieu récepteur (La Réunion)

Depuis 2014, en collaboration avec l'ARVAM (actuellement HydroReunion), l'impact sur la qualité des eaux lagunaires de la Réunion de différentes stations d'épuration (Pierrefonds, St Joseph, St Pierre) est suivi grâce aux techniques DGT et SBSE.

□ Mesure in situ en temps réel des contaminants dissous et particulaires (zones portuaires)

A l'heure actuelle, en ce qui concerne les sites industrialo-portuaires, il n'y a pas de méthodologie établie et fiable permettant de quantifier et de tracer les apports en contaminants (métalliques ou organiques) ou d'évaluer la performance d'équipements ou d'aménagements (aires de carénages, stations de traitement, refonte de réseaux, etc.), en fonction de facteurs d'influence (turbidité, oxygène dissous, trafic maritime, activité industrielle, etc.).

Dans le cadre du projet AMARIS: Analyse et Monitoring des Apports à **RIS**que en environnement portuaire (cofinancé par la Région Bretagne au titre de "Projet de Recherche Collaboratif"), en collaboration avec ACCOAST (Bureau d'études), nous avons développé un dispositif, basé une méthodologie spécifique, permettant de surveiller les apports en contaminants en environnement portuaire, notamment les substances dissoutes et particulaires des effluents. La méthodologie et le dispositif doivent pouvoir être utilisés dans la plupart des configurations rencontrées dans les zones portuaires et en réponse des problématiques prioritaires définies par leurs gestionnaires.

L'unité expérimentale AMARIS qui a été développée (Fig. 46) intègre un circuit hydraulique et une IHM (Interface Homme Machine) capable de piloter et programmer une sonde multiparamètres, des systèmes de prélèvements (en continu ou ponctuel) et d'extraction des métaux (DGT), des contaminants organiques hydrophobes (SBSE) et des matières en suspension (MES). L'unité peut être prise en main à distance à l'aide d'un module de communication GPRS / 3G. L'ensemble du dispositif est intégré dans une remorque sécurisée qui peut être installée en bordure de quai (autonomie de l'ordre de 1 mois). Il est à noter que la valise SBSE utilisée est la première version (Isocrate) qui a été commandée, et opérée dans le cadre du projet, par Véolia Anjou Recherche.



**Figure 46:** L'unité mobile AMARIS.

- Impact environnemental de techniques de protection (protection cathodique) des métaux en milieu marin anodes

La protection de nombreuses structures métalliques de la corrosion en milieu portuaire ou industriel met en œuvre un dispositif de protection cathodique par anodes sacrificielles. L'impact sur l'environnement marin de l'apport de métaux solubilisés lors de la dissolution d'anodes galvaniques est peu documentée.

A partir de 2012, la CCI CO (Chambre de commerce et d'industrie-Côte d'Opale), en accord avec la DDTM (Direction Départementale du Territoire et de la Mer), a financé un projet dont l'objectif est d'évaluer s'il existe une relation entre la dissolution des anodes et qualité des eaux et sédiments portuaires.

Dans ce cadre, la société ACCOAST a élaboré en collaboration avec différents partenaires (Ifremer, DCNS Research, le SMEL, Intechmer/CNAM, les Universités de Caen et de La Rochelle), une stratégie d'étude à travers un programme de Recherche et Développement: TALINE (Transfert des éléments constitutifs d'anodes galvaniques Aluminium INdium vers l'Environnement marin).

Notre contribution a porté sur les mesures de métaux traces (par DGT et méthode "classique") *in situ* et lors des expériences de dissolution des électrodes en milieu contrôlé.

Ces expérimentations, conduites sur 6 mois, avaient pour principal objectif d'évaluer la fraction métallique mobilisée lors de la dissolution des anodes et de la différencier de la fraction dissoute ("labile" déterminée par DGT) potentiellement biodisponible.

Cette étude exploratoire a permis, d'une part, d'obtenir les premiers résultats sur la nature des composés issus d'anodes sacrificielles et, d'autre part, de qualifier les méthodes analytiques adéquates pour le suivi de ces composés (Deborde *et al*, 2014; 2015).

L'étude en conditions contrôlées (Gonzalez et Brach-Papa, 2014) avait pour objectif d'évaluer la contamination métallique potentielle de l'eau de mer environnante en immergeant dans des bacs expérimentaux des DGT et en réalisant des prélèvements ponctuels. Les résultats indiquent que l'on trouve Al et Zn dans l'eau de mer sous forme "labile" (mesures DGT) à des concentrations élevées pendant les premières semaines de l'expérience dans le bac contenant 2 anodes, à des teneurs qui dépassent les normes de qualité de l'eau préconisées par l'EPA. Pour les autres métaux, notamment ceux contenus dans l'alliage des anodes (Fe, Cu et Mn), on ne voit pas d'impact significatif et on observe pas de différence entre les différents bacs.

### 1.5.7. Références

Assoumani A., Lissalde S., Margoum C., Mazzella N., Coquery M. (2013) In situ application of stir bar sorptive extraction as a passive sampling technique for the monitoring of agricultural pesticides in surface waters. *Science of the Total Environment*, 463-464, p. 829-835.

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

Balcon L. et Guyomarch J. (2011) Application marine *in situ* de la technique d'analyse SBSE : développement d'un nouveau prototype de prélèvement. Rapport CEDRE R.11.39.C/5221, juillet 2011, 26 p.

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

Brils J. (2004) Sediment monitoring under the EU Water Framework Directive. *J. Soils Sediments*: 4(2), 72-3.

Bruland K.W., Donat S.A., Moffett J.W., Rue E.L., Scrabal S.A. (2000) Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample *Anal. Chim. Acta*, 405, p. 99-113.

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., **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. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27, p. 1543-1552.

Cattani I., Zhang H., Beone G.M., Del Re A.A., Boccelli R. and Trevisan M. (2009) The role of natural purified humic acids in modifying mercury accessibility in water and soil. *J. Environ. Qual.*, 38(2), p. 493-501.

Chapman P.M. (1996) Presentation and interpretation of sediment quality triad data. *Ecotoxicology*: 5:327-39.

Chiffolleau J.F., Auger D., et Chartier E. (2002) Dosage de certains métaux traces dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquide-liquide. Editions de l'Ifremer - Méthodes d'analyse en milieu marin. 39 p.

Chimuka L., Cukrowska E., Tutu H. (2008) Monitoring of Aquatic Environments Using Passive Samplers *The Open Analytical Chemistry Journal*, 2, p. 1-9.

Claissé D. (2009) Adaptation de la surveillance chimique pour la DCE conformément à la directive fille 2008/105/CE. Propositions pour l'élaboration de stratégies - Convention 2009 - Action 13. Onema, Ref. R.INT.DCN-BE/2009.05 Convention Onema / Ifremer 2009 (Action n° 13), 32 p.

Clarisse O. and Hintelmann H. (2006) Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT). *J. Environ. Monit.* 8, p. 1242-1247.

Clarisse O., Lotufo G.R., Hintelmann H., Best E.P.H. (2012) Biomonitoring and assessment of monomethylmercury exposure in aqueous systems using the DGT technique. *Science of The Total Environment* 416, p. 449-454.

Comans R. N. J. and Van Dijk C. P. J. (1988) Role of complexation processes in cadmium mobilization during estuarine mixing. *Nature*, 336: p. 151-154.

Dabrin A., Ghestem J. -P., Uher E., **Gonzalez J-L.**, Allan I. J., Schintu M., Montero N., Balaam J., Peinerud E., Miege C. and Coquery M. (2016). Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution*, 208, p. 299-308.

Danielsson L-G., Magnusson B. and Westerlund S. (1978) An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomisation. *Anal. Chim. Acta*, 98: p. 47-57.

Danielsson L-G., Magnusson B., Westerlund S. and Zhang K. (1982) Trace metal determination in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction dithiocarbamate complexes into Freon. *Anal. Chim. Acta*, 144: p. 183-188.

Davison W. and Zhang H. (1994) In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. *Nature*, 367, p. 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, p. 9-15.

Deborde J., Pineau S., Grolleau A-M., Refait P., Caplat C., Basuyaux O., Mahaut M-L., Le Glatin S., Bustamante P., **Gonzalez J-L.**, Brach-Papa C., Honore P. (2014) Transfert des éléments métalliques constitutifs des anodes galvaniques vers l'environnement marin : programme TALINE. 6èmes Journées "Protection Cathodique", Antibes Juan-les-Pins, 24 juin 2014.

Deborde J., Caplat C., Refait P., Basuyaux O., Grolleau A-M., Mahaut M-L., Bustamante P., Brach-Papa C., **Gonzalez J-L.**, Pineau S. (2015) Impact of galvanic anode dissolution to metallic trace element concentrations in marine waters. *Water Air and Soil Pollution*, 226, p. 1-14.

de Kock W.C. and Kramer K.J.M. (1994) Active biomonitoring (ABM) by translocation of bivalve molluscs. In: Kramer, K.J.M. (Ed.), *Biomonitoring of Coastal Waters and Estuaries*. CRC Press, Boca Raton, p. 51684.

Devos C., Vliegen M., Willaert B., David F., Moens L. and Sandra P. (2005) Automated headspace-solid-phase microextraction-retention time locked-isotope dilution GC/MS for the analysis of organotin compounds in water and sediments samples. *Journal of Chromatography A*, 1079: 408.

Devos C., David F. and Sandra P. (2012) A new validated analytical method for the determination of tributyltin in water samples at the quantification level set by the European Union. *Journal of Chromatography A*, 1261, 151-157.

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

Divis P., Szkandera R., Brulik L., Docekalova H., Matus P. and Bujdos M. (2009) Application of New Resin Gels for Measuring Mercury by Diffusive Gradients in a thin films Technique. *Anal. Sci.* 25, p. 5756578.

Divis P., Szkandera R. and Docekalova H. (2010) Characterization of sorption gels used for

determination of mercury in aquatic environment by diffusive gradients in thin films technique. Cent. Eur. J. Chem., 8(5), p. 1105-1109.

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

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

Fernández-Gómez C., Bayona J.M., Díez S. (2011a) Laboratory and field evaluation of diffusive gradient in thin films (DGT) for monitoring levels of dissolved mercury in natural river water. Int. J. Environ. Anal. Chem, p. 1-10.

Fernández-Gómez C., Dimock B, Hintelmann H. and Díez S. (2011b) Development of the DGT technique for Hg measurement in water: Comparison of three different types of samplers in laboratory assays. Chemosphere 85 (2011) p. 1452-1457.

Garnier C., Mounier S., Benaim J-Y. (2004) Metal logarithmic scale titration as a tool for complexing ligand distribution determination: An application by DPASV. Environ. Technol., 25 (5), p 589-599.

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, p. 138-146.

Goldberg E.D. (1975) The mussel watch. Mar Pollut Bull 6:111 (editorial).

Foan L. and **Gonzalez J-L.** (2013) Comparison between measurements with passive sampling devices (DGT, POCIS, SBSE) and biota: State of the art and review of available data. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

**Gonzalez J-L.** (2012) Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) en milieu marin: journées de formation et guide terrain. Rapport final Convention Ifremer/AQUAREF 2011. 31p.

**Gonzalez J-L.** (2014) Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif ó Rapport final AQUAREF 2013, 19 p.

**Gonzalez J-L.** et Brach-Papa C. (2014) Impact de la dissolution d'anodes galvaniques (Al-Zn-Au): apports en métaux lourds au milieu marin. Résultats des mesures de métaux traces dans l'eau de mer (technique DGT et analyses sur prélèvements ponctuels). TALINE Phase B, Rapport Février 2014, 8 p.

**Gonzalez J-L.**, Brach-Papa C. et Munaron D. (2015) Suivi des contaminants métalliques dans le cadre de l'opération de dragage d'une portion du canal de Cadariège. Rapport Ifremer RST-LER/LR 15-36., Novembre 2015, 21p.

**Gonzalez J-L.**, Bouchoucha M., Chiffolleau J.-F., Andral B. (2012) Expérimentation RINBIO 2011. Suivi de la contamination chimique de moules (*Mytilus galloprovincialis*): Synthèse des mesures de contaminants chimiques dans l'eau. Rapport IFREMER, 87 p.

**Gonzalez J-L.** et Foan L. (2014) Evaluation de la contamination des eaux : Comparaison des mesures par échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) et des mesures dans le biote - Etat de l'art et bilan des données disponibles ó Rapport final AQUAREF 2014, 71 p.

**Gonzalez J-L.**, Foan L., Montero N.; Belzunce-Segarra M-J. (2015a) "Large scale" application of the passive sampling techniques: Evaluation of DGT technique as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of water bodies. DGT Conference 2015 "From DGT Research to Environmental Assessment", 28th September to 1st October - Donostia-San Sebastián (Spain).

**Gonzalez J-L.**, Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H. (2015b) Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques ó Rapport final AQUAREF 2014 ó 95 p.

**Gonzalez J-L.**, Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2013a) Evaluation of chemical contamination of waters: "Large scale" application of the passive sampling techniques. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

**Gonzalez J-L.**, Guyomarch J, Legrand J., Podeur C., Rousseaux P., Verney R., Viaene J-M (2009). FRAME ó Autonomous benthic station for physico-chemical measurements and passive sampling: Assessing the impact of weather events on chemical contamination of water. Conference on DGT and the Environment, Sardinia, Italy , 7th to 9th October 2009.

**Gonzalez J-L.**, Guyomarch J, Legrand J., Podeur C., Rousseaux P., Verney R., Viaene J-M (2010). FRAME: Autonomous benthic station for assessing the impact of weather events on chemical contamination of water. 20<sup>th</sup> SETAC Europe Annual Meeting "Science and Technology for Environmental Protection", Seville, 24-27 mai 2010.

**Gonzalez J-L.**, Guyomarch J, Podeur C., Rousseaux P., Legrand J., Leveque J-P, Viaene J-M, Verney R., Voudoukas M. (2008) Rôle d'événements météorologiques violents sur la contamination chimique des eaux: utilisation d'un système autonome de mesure et d'échantillonnage (Station FRAME) ó Premiers résultats. Atelier Expérimentation et Instrumentation, Toulouse, 29 mai ó 30 mai 2008.

**Gonzalez J-L.**, Guyomarch J., Podeur C., Rousseaux P., Legrand J., Viane J-M., Verney R. (2011) Évaluation du rôle d'événements météorologiques violents sur la contamination chimique des masses d'eau : développement d'un Système de Fond, Régional, Autonome, de Mesure et d'Échantillonnage (Station FRAME) ANR EXTREMA Colloque de restitution finale "Episodes météo-climatiques extrêmes et redistribution des masses sédimentaires et des polluants associés au sein d'un système côtier, Cadarache, 4-5 mai 2011.

**Gonzalez J-L.**, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2011) Potentiel des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE, POCIS) en milieu marin: exemples d'utilisation "grande échelle" (façade Méditerranée, DOM). Séminaire Aquaref "Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement", Nantes, 24 novembre 2011.

**Gonzalez J-L.**, Laës-Huon A., Podeur C., Rousseaux P., Forest B., Bignon L., Guyomarch J. (2013c) Development of automated technique for sampling and Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE): Analysis of organic contaminants in aquatic environment. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

**Gonzalez J-L.**, Laës-Huon A., Podeur C., Rousseaux P., Forest B., Bignon L. et Guyomarch J. (2014a) Développement de la technique SBSE: automatisé, extension de la technique aux composés polaires ("valise SBSE") ó Rapport Final AQUAREF 2014, 47 p.

**Gonzalez J-L.**, Masset, J-F. , Cadiou , J-F., Dupont J., Gendry A., Guyomarch J., Le Piver D., Leveque J-P., Podeur C., Rolin J-F., Rousseaux P., Sauzade D. et R. Vuillemin (2006) Surveillance de la contamination chimique des eaux côtières : développement d'un Système de Fond, Régional, Autonome, de Mesure et d'Échantillonnage (FRAME). Atelier Expérimentation et Instrumentation, Brest, 30 janvier ó 1 février 2006.

**Gonzalez J-L.**, Montero N., Belzunce-Segarra M.J., Marco-Miralles F. (2013b) Evaluation of diffusive gradients in thin-films (DGTs) for the measurement of Hg within the Water Framework Directive: laboratory and field experiences. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

**Gonzalez J-L.**, Munaron D., Podeur C., Tapie N., Budzinski H., Maruszczak N., Montero N., Belzunce M.-J. (2012) Contribution au développement et à l'amélioration des techniques d'échantillonnage passif (DGT et POCIS). Rapport Final AQUAREF 2011, 61 p.

**Gonzalez J-L.**, Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J. (2014b) Evaluation de la contamination chimique des eaux martiniquaises par les techniques d'échantillonnage passif - Application et soutien à la mise en place de la Directive européenne Cadre sur l'Eau. Campagne mai-juillet 2012. Rapport de contrat Ifremer/ Deal, ODE, CACEM n° 2011/5210852. Janvier 2014, 87p.

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

Guyomarch J., Corre A-L; Laes A; Podeur C. and **Gonzalez J-L.** (2013a) Analysis of organic contaminants in marine environment: development of automated systems for sampling and Stir Bar Sorptive Extraction. 2<sup>nd</sup> Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) Meeting, Paris, 11-12 February 2013.

Guyomarch J., Corre A-L; Laes A; Podeur C. and **Gonzalez J-L.** (2013b) Analysis of organic contaminants in marine environment: development of automated systems for sampling and Stir Bar Sorptive Extraction. *Spectra Analyse*, 291, p. 28-33.

Huckins J.N., Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B. (2002) Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science and Technology* 36 (1), p. 85-91.

Huynh Ngoc L. and Whitehead N.E. (1986) Nickel and cobalt determination in the north western Mediterranean by differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Oceanologica Acta*. 9, p. 433-438.

Ito R., Kawaguchi M., Sakui N., Honda H., Okanouchi N., Saito K. and Nakazawa H. (2008) Mercury speciation and analysis in drinking water by stir bar sorptive extraction with in situ propyl derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr A*, 1209(1-2): 267-70.

Ito R., Kawaguchi M., Sakui N., Okanouchi N., Saito K. Seto Y. and Nakazawa H. (2009) Stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for trace analysis of methylmercury and mercury(II) in water sample. *Talanta*, 11, 77(4): 1295-8.

Jordan M.A., Teasdale P.R., Dunn R.J.K., Lee S.Y. (2008) Modelling copper uptake by *Saccostrea glomerata* with diffusive gradients in a thin film measurements. *Environmental Chemistry* 5 (4), p. 2746-280.

Kucuksezgin F, Pazi I, Yucel-Gier G, Akcali B, Galgani F (2013) Monitoring of heavy metal and organic compound levels along the Eastern Aegean coast with transplanted mussels. *Chemosphere* 93(8): p. 15116-1518.

Laës-Huon A., Podeur C., **Gonzalez J-L.** , Guyomarch J. , Balcon A-L., Van Ganse S. (2011), Application marine in situ d'échantillonneurs passifs, Rapport d'exécution abondement Institut Carnot Ifremer Edrome.

Lafabrie C., Pergent G., Kantin R., Pergent-Martini C., **Gonzalez J.-L.** (2007) Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species ó Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere* 68 (11), p. 2033-2039.

Mazzella N., M. Coquery, Miège C., Berho C., Ghestem J-P., Togola A., **Gonzalez J.-L.**, Tixier C., Lardy-Fontan S. (2011) Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Final Aquaref, Action II-B01-Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse, 80p.

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

Meylan S., Odzak N., Behra R., 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, p. 91-100.

Miège C., Mazzella N., Allan I., Dulio V., Smedes F., Tixier C., Vermeirssen E., Brant J., O'Toole S., Budzinski H., Ghestem J-P., Staub P-F., Lardy-Fontan S., **Gonzalez J.-L.**, Coquery M. and Vrana B. (2015). Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 8, p 20-26.

Miège C., Mazzella N., Schiavone S., Coquery M., Ghestem J-P., Togola A., Gonzalez C., **Gonzalez J.-L.**, Munaron D., Tixier C., Lepot B., Lalere B., Lardy-Fontan S. (2010). Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs ó application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Rapport Aquaref, Avril 2010, 22p.

Miège C., Mazzella N., Schiavone S., Dabrin A., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., **Gonzalez J.-L.**, Lalere B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Munaron M., Tixier C., Coquery M. (2012) An in situ intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. *Trends in Analytical Chemistry*, 36, 128-143.

Montero N., **Gonzalez J.-L.**, Belzunce-Segarra M-J., Marco-Miralles F. (2015) Advances in the use of Diffusive Gradients in Thin-films (DGTs) for the measurement of Hg within the Water Framework Directive: laboratory and field experiments. DGT Conference 2015 óFrom DGT Research to Environmental Assessmentö, 28th September to 1st October - Donostia-San Sebastián (Spain).

Munaron D., Tapie N., Budzinski H., Andral B., and **Gonzalez J.-L.** (2013) Pharmaceuticals, Alkylphenols And Pesticides In Mediterranean Coastal Waters : Results From A Pilot Survey Using Passive Samplers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*.

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

OSPAR (2003). JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments. OSPAR Agreement 2002/16, OSPAR Commission, p. 51.

Phillips D. J. H. and Rainbow P. S. (1994) *Biomonitoring of Trace Aquatic Contaminants*. Environmental Management Series, 2nd ed. Chapman and Hall: London, 1994.

Pifleta I. and Branica M. (1997) Simulation and fitting of anodic stripping voltammetric data for determination of the metal complexing capacity *Anal. Chim. Acta*, 351, p. 73682.

Prieto A., Zuloaga O., Etxebarria N., Fernandez L.A., Marcic C. and de Diego A. (2008) Simultaneous speciation of methylmercury and butyltin species in environmental samples by headspace-stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1185, 130-138.

Riso R.D., Le Corre P.; Chaumery C.J. (1997) Rapid and simultaneous analysis of trace metals (Cu, Pb and Cd) in seawater by potentiometric stripping analysis *Analytica Chimica Acta*, 351, p. 83-89.

Roy, G., Vuillemin, R., Guyomarch, J. (2005) On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GCMS. *Talanta* 66 (3), p. 540-546.

Schintu M., Durante L., Maccioni A., Meloni P., Degetto S., Contu A. (2008) Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques, *Marine Pollution Bulletin* 57 (6-12), p. 832-837.

Schintu M., Marras B., Durante L., Meloni P., Contu A. (2010) Macroalgae and DGT as indicators of available trace metals in marine coastal waters near a lead-zinc smelter. *Environmental Monitoring and Assessment* 167 (1-4), p. 653-661.

Sunda W.G., Huntsman S.A. (1991) The use of chemiluminescence and ligand competition with EDTA to measure copper concentration and speciation in seawater. *Mar. Chem.* 36, p. 1-4.

Turner A. (1996) Trace-metal partitioning in estuaries : importance of salinity and particle concentration. *Mar. Chem.* 54, n°1-2, 27-39.

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

van den Berg C.M.G. (1984) Determination of the complexing capacity and conditional stability constants of complexes of copper (II) with natural organic ligands in seawater by cathodic stripping voltammetry of copper-catechol complex ions *Mar. Chem.*, 15, p. 1-18.

van den Berg C.M.G. and Donat J.R. (1992) Determination and data evaluation of copper complexation by organic ligands in sea water using cathodic stripping voltammetry at varying detection windows *Anal. Chim. Acta*, 257, p. 281-291.

Vercauteren J., Peres C., Devos C., Sandra P., Vanhaecke F., and Moens L. (2001) Stir Bar Sorptive Extraction for the Determination of ppq-Level Traces of Organotin Compounds in Environmental Samples with Thermal Desorption-Capillary Gas Chromatography- ICP Mass Spectrometry, *Anal. Chem.* 73, p. 1509- 1515.

Vrana B., Mills G.A., Allan I.J., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrisson G., Greenwood R. (2005) Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 24, p. 845-868.

Vrana B., Popp P., Paschke A., Schuurmann G. (2001) Membrane-Enclosed Sorptive Coating. An Integrative Passive Sampler for Monitoring Organic Contaminants in Water. *Anal. Chem.*, 73 (21), p. 5191-5200.

Xue H., 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, p. 1902-1909.

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

## PARTIE 2: CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Les modèles biogéochimiques sont des outils qui doivent aider à comprendre et simuler les principaux mécanismes qui contrôlent le devenir des contaminants en milieu aquatique. Mon principal objectif a été de contribuer à fournir des outils d'aide à: la synthèse des données obtenues sur le terrain; la compréhension des processus biogéochimiques et à leur hiérarchisation; la prévision des effets des modifications de l'environnement sur la spéciation des contaminants et leur flux vers l'océan.

Du fait de la diversité des contaminants (métalliques, organiques), des processus possibles, des réservoirs géochimiques (colonne d'eau, sédiments) et des différentes zones d'étude (estuaires, mer côtière, lagunes), il a fallu faire des choix. Ces choix ont été faits en fonction des questions posées, des possibilités de travail (moyens humains) et des programmes menés au sein de mon département.

En fonction des problèmes d'environnement à résoudre, ou des questions que posent les décideurs et les gestionnaires, les modèles développés doivent être rendus plus "opérationnels", c'est à dire adaptés à la question posée pour répondre de façon plus rapide et "lisible". Par exemple, certains contaminants peuvent être traités de façon conservative pour certaines applications, ou en utilisant un coefficient de distribution (KD). Par contre, si les questions portent sur la dynamique d'un contaminant ou sur les effets potentiels au niveau des organismes il faudra traiter le problème en terme de spéciation.

La modélisation est un outil "transversal" par excellence. Les modèles sont développés au sein de chaque discipline, au contact des spécialistes, mais ils doivent être couplés (par exemple chimie/physique) pour répondre à des questions précises, au sein de projets qui voudraient traiter les problèmes d'environnement de façon "globale". Alors que le développement des modèles est souvent "monodisciplinaire", leur application est "pluridisciplinaire" du fait de l'interaction et des rétroactions des différents processus.

Les limites et les difficultés rencontrées dans ce domaine n'ont pas toujours été associées à la partie "modélisation" (conceptualisation, formulation mathématique, résolution numérique, temps de calcul) mais plutôt à deux déficits majeurs: le manque d'un certain type de mesures "terrain" (évaluation des sources, spéciation...) qui ne sont pas faites en routine, et le manque des données produites par le pôle "expérimentation" (cinétique d'un processus, propriétés de surface des particules).

Le second manque est dû au fait que la partie expérimentation (dans le cadre des activités de modélisation) est souvent déficitaire, voire shuntée, car très gourmande en temps et manquant la plupart du temps de spécialistes. De plus, dans le domaine de l'environnement marin, on recrute souvent des "analystes", des modélisateurs, mais assez rarement des expérimentateurs. On part toujours du principe que les "analystes" ou les modélisateurs pourront toujours, en cas de besoin, faire le travail expérimental. Ce sont pourtant les données expérimentales qui ont permis des avancées notables dans le domaine de la modélisation. L'application des modèles de complexation de surface à des particules naturelles en est une bonne illustration.

Le couplage d'un modèle géochimique (MOCO) à un modèle de transport hydrosédimentaire, (SiAM 3D) confirme des choses que l'on pressentait (par exemple qu'il faut connaître avec une bonne précision les flux qui entrent dans le système auquel on s'intéresse), mais il a aussi montré que dans le cas de nombreux contaminants il faudra modéliser aussi les processus dans les réservoirs adjacents (la colonne sédimentaire par exemple) et que certaines variables (utilisées comme variables forçantes actuellement) devront être modélisées (pH, certains composés organiques dissous et particulaires).

Des développements sont donc toujours nécessaires pour pouvoir aborder certains problèmes environnementaux. Mis en commun au sein de programmes, ces outils pourraient conduire à une approche de plus en plus "intégrée" de la modélisation de la biogéochimie des contaminants (couplage de modèles hydrodynamiques, de transport sédimentaire, minéralisation de la matière organique, transfert dans les réseaux trophiques).

Dans ce domaine, à moyen terme, mes perspectives sont de contribuer à ce que les outils développés soient plus "conviviaux", afin de permettre une utilisation plus aisée en interne et permettre leur

diffusion en externe, ainsi que de terminer la valorisation de mes activités, ce qui me permettra et en fonction des projets à venir de m'investir beaucoup plus dans la formation d'étudiants et la direction de thèses abordant cette thématique.

Dans le domaine de l'échantillonnage passif, suite à une application de cette approche pour obtenir des informations sur la spéciation des contaminants (validation des résultats de modélisation), nous avons mené depuis 2007 des actions (campagnes "grande échelle", formation) pour montrer les possibilités d'utilisation de ces techniques pour l'évaluation de la contamination chimique des eaux, notamment dans le cadre d'une utilisation potentielle dans le cadre de la DCE. En parallèle, l'automatisation et la "marinisation" de certaines de ces techniques ont permis des développements technologiques originaux. Cette activité a contribué à la prise en compte au niveau national du potentiel de ces outils dans le cadre de la surveillance. Pour de nombreux contaminants, leur utilisation permet déjà de fournir des éléments pour permettre le développement des stratégies qui devraient être mises en place, à travers notre contribution à Aquaref, dans le cadre de la DCE. Pour répondre aux exigences de la directive il faudra poursuivre le développement de ces outils, leur validation et favoriser leur transfert.

Une forte demande concerne la validation de ces techniques en vue de la future surveillance DCE, ce qui implique de mieux définir leur domaine d'application, de finaliser des guides d'utilisation pour contribuer au transfert de dispositifs opérationnels. Dans ce domaine, une partie de mon activité est consacrée à l'applicabilité DCE des échantillonneurs et au transfert du savoir-faire de l'analyse des échantillonneurs vers les laboratoires de routine (prospective 2016-2018). Dans la suite logique des actions de formation (mise en oeuvre de techniques EP) que j'ai mené (de l'ordre de 300 personnes), le transfert des techniques analytiques vers des laboratoires prestataires reste à faire.

Un bon exemple du développement réalisé pour permettre le transfert, et de nouvelles applications, est la "valise SBSE". Ce développement a été réalisé pour: une mise en oeuvre plus simple (par du personnel préalablement formé) et un transfert de la technique plus facile; l'amélioration de la reproductibilité et de la comparabilité des résultats; un déclenchement automatique des extractions (programmé ou suite à des événements), un échantillonnage pseudo-intégré ou intégré (avec une version à "flux continu" qui reste à développer).

Ces dernières années, la mise en avant et l'utilisation de ces outils, aussi bien dans des programmes de Recherche que de R&D, a vu le nombre de thèses sur le sujet augmenter de façon significative. Le transfert de mon expérience dans l'encadrement et la formation d'étudiants sera aussi un de mes objectifs à court terme.

Outre une utilisation dans le domaine de la surveillance de la qualité chimique des masses d'eau, les développements réalisés pourraient trouver différentes applications dans le cadre par exemple du marché important du contrôle de la qualité des eaux pour les services d'eau potable (contrôle en amont dans les zones de pompage, en aval dans les zones de rejets après traitement par les stations d'épuration). D'autres applications sont aussi envisageables dans le domaine du suivi des pollutions accidentelles qui requiert des outils faciles d'utilisation et rapidement mis en oeuvre. L'application à la surveillance des zones portuaires (projet AMARIS) montre déjà l'intérêt pour ces développements et les possibilités de débouchés.

L'ensemble de ces perspectives est dans l'alignement des enjeux de l'Unité BE (Biogéochimie et Ecotoxicologie) dont je fais partie, l'objectif principal de l'unité étant la description de la dynamique des contaminants (métalliques et organiques) dans le milieu marin pour comprendre et prévoir leurs effets sur le biote et les écosystèmes.

Les recrutements récents au sein du laboratoire LBCM vont permettre de contribuer à la connaissance des processus qui contrôlent le transfert des contaminants métalliques vers les réseaux trophiques. De nouvelles thématiques pourront être développées, notamment en ce qui concerne les contaminations métalliques "émergentes" (problématiques émergentes).

Il faudra pouvoir mesurer ces contaminations, évaluer et prédire leur évolution dans le temps, déterminer les relations entre spéciation et transfert dans le biote. Les outils développés (modélisation et EP) pourront améliorer les connaissances nécessaires à une meilleure évaluation des risques et des effets sur les organismes et pourront contribuer à une insertion plus importante de BE dans la communauté scientifique à travers la participation et à l'élaboration de nouveaux projets nationaux et internationaux.

Ces développements m'ont permis de d'établir des collaborations internes et externes, à l'heure actuelle plusieurs projets de collaboration sont actuellement en cours d'élaboration et d'évaluation (2 ANRs, 1 Interreg).

Au niveau de l'Ifremer, une implication plus forte dans la gestion des projets me permettrait de contribuer aux rapprochements entre les équipes et de favoriser la "transversalité" des idées et des compétences, dans la continuité de ce qui a été fait avec les "technologues" de l'Ifremer pour les innovations dans le domaine techniques d'échantillonnage passif.

L'obtention de la HDR me permettra aussi de renforcer, par l'encadrement commun d'étudiants et les propositions de sujets de recherche, les collaborations déjà établies (Université de Bordeaux I-EPOC-Equipe LPTC, l'Université du Sud Toulon Var-laboratoire PROTEE, AZTI-Marine Research Unit Espagne). Ce sera aussi une contribution à l'attractivité et au dynamisme de la recherche de l'unité BE en augmentant les possibilités d'encadrement et de proposition de sujets de recherche (thèses), notamment dans le domaine de l'étude des relations spéciation des contaminants-interface abiotique/biotique.



## **PARTIE 3: PARCOURS PROFESSIONNEL ET ACTIVITES ASSOCIEES**

### **3.1. Principales fonctions et responsabilités**

Biogéochimiste, Cadre de Recherche à l'Ifremer depuis 1991 dans le domaine de l'Environnement Littoral au Centre de La Seyne sur mer, rattaché à l'Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie".

Responsable de différentes actions au sein de divers projets de Recherche portant sur le développement des techniques d'échantillonnage passif (Aquaref, DCE, Echantillonneurs Passifs...) et le développement de la modélisation de la spéciation des contaminants en milieu aquatique (GDR MONALISA, Seine-Aval, PNEC Lagunes, MOBIDYC...).

### **3.2. Thématique de recherche principale**

Etude des processus qui contrôlent la spéciation et la dynamique (transport, changement de phase) des contaminants chimiques en milieu côtier (diagenèse, flux à l'interface eau-sédiment, réactions d'échange dissous-particulaire, processus en milieu estuarien et lagunaire).

**Mots clés:** *environnement littoral marin, processus biogéochimiques, spéciation, contaminants chimiques, éléments traces, modélisation, échantillonneurs passifs.*

### **3.3. Gestion de la recherche**

#### **3.3.1. Projets dont je suis (ou j'ai été) responsable**

##### *Actions Ifremer*

*Dans le domaine de la dynamique des contaminants chimiques*

- MOBIDYC: Modélisation biogéochimique de la dynamique des contaminants chimiques (1998-2011). C'est au sein de ce projet qu'ont été réalisées la formalisation mathématique des processus (modèles MOCO et MORGAN) et à la mise en place des expérimentations qui ont permis l'acquisition des paramètres nécessaires pour la modélisation du devenir des contaminants en milieu aquatique.

- GDR MONALISA (Matière Organique Naturelle en milieu SALé). Ce Groupement de Recherche constitué en 2003 (Universités du Sud Toulon-Var, d'Aix-Marseille III, de Bordeaux, de Nice, le Ruder Boskovic Institut de Croatie et le département BE d'Ifremer). Objectif principal de ce GDR: contribuer à la caractérisation de la matière organique naturelle (MON) des eaux côtières (nature et structure) et de ses propriétés complexantes vis-à-vis des contaminants chimiques afin de comprendre son rôle dans le cycle des contaminants.

*Dans le domaine de la Surveillance de la contamination du milieu marin*

- DCE La Réunion (contrats DEAL, ODE) Depuis 2008
- DCE Guyane (contrats DEAL, ODE) Depuis 2008
- DCE Mayotte (contrats DEAL, ODE) Depuis 2009
- DCE Martinique Baie de Fort de France (contrat CACEM) Depuis 2012
- DCE Martinique DEAL (contrat DEAL, ODE) Depuis 2012
- DCE Guadeloupe (contrat ODE) Depuis 2016
- Cd-Bages (contrat RETIA) Depuis 2011

##### *Nouvelles Technologies*

- Echantillonneurs passifs (depuis 2004): évaluer les possibilités (et les limites) d'utilisation d'échantillonneurs passifs comme outil dans les études de spéciation (contaminants métalliques et organiques) et les activités de surveillance de la contamination du milieu marin. Ce projet a permis de développer d'autres études "applicatives" financées par différents organismes (Conseil général PACA, DIREN, ONEMA), notamment en ce qui concerne la contribution des échantillonneurs passifs à la mise en place de la DCE dans les DOM /TOM (La Réunion, Guyane, Mayotte) et la façade Méditerranéenne (convention avec l'Agence de l'eau RMC). L'automatisation des échantillonneurs a

été réalisée à partir de 2005 dans le cadre du projet FRAME dont l'objectif a été de réaliser un système autonome de mise à l'œuvre de d'échantillonneurs passifs suite à des événements (tempête, remise en suspension des sédiments). Dans le cadre de ce projet, un prototype de "module DGT autonome" et un prototype de "module SBSE autonome" ont été développés et testés en milieu marin.

- Evaluation des échantillonneurs passifs dans le cadre des activités de surveillance - (contrat AERMC 2008-2011)

- Valorisation de la technique SBSE (depuis 2010)

#### ***Actions Aquaref (depuis 2008):***

- Développement des techniques d'échantillonnage passif (POCIS, DGT Hg)
- Echantillonneurs passifs, formation EP
- Echantillonneurs passifs, comparaison EP et biote
- Echantillonneurs passifs, bilan des opérations "grande échelle"
- Automatisation technique SBSE, développement "Valise" SBSE
- Développement DGT Hg
- Développement SBSE (application à des composés polaires, TBT, Hg)

***Atelier "Contaminants Chimiques" du PNEC "Lagunes méditerranéennes" (2003-2007).*** Cet atelier a regroupé différentes équipes issues d'Universités (Aix-Marseille, Bordeaux I, Montpellier II, Nantes, Pau et des Pays de l'Adour Paris 7, Rouen) et de l'IFREMER.

#### **3.3.2. Principaux programmes Nationaux auxquels j'ai participé**

- Programme Seine-Aval (1995-2006) dont l'objectif était de pouvoir évaluer l'état des différentes fonctionnalités et fournir des outils pour aider à la gestion de l'estuaire.
- Programme LITEAU "GIRONDE" (1999-2002) dont l'objectif était d'évaluer le rôle de la dynamique des masses d'eau et des sédiments fins dans les transferts chimiques et biologiques dans l'estuaire de la Gironde.
- Projet LITEAU "Rejets de Dragages" (199-2004) qui avait pour but de modéliser la dispersion des immersions des boues de dragage, à partir de modèles numériques de manière à pouvoir évaluer le devenir de la charge particulaire et des contaminants associés.
- GDR "Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens" (2003-2007). L'un des objectifs de ce Groupement de Recherche est de valider les conditions d'utilisation de d'organismes biointégrateurs (moules, posidonies) comme bioindicateurs de contamination métallique.
- Programme MEDICIS (Programme Intégré Méditerranéen) : Action METROC (démarrée en 2004) dont l'objectif d'évaluer les flux contaminants (bruts et nets) apportés par les grandes métropoles méditerranéennes (site atelier de la Rade de Marseille). Ce projet a donné lieu à différentes campagnes (SCOPE, HICORAMA) dont j'ai été le chef de mission.
- Programme National RITMER: Réseau de Recherche et d'Innovation Technologique "Pollutions marines accidentelles et conséquences écologiques": participation au projet CLARA: Calculs Liés Aux Rejets Aquatiques en mer (2001-2004).
- R.N.O. (Réseau National d'Observation) La Réunion : programme MODIOLE (démarré en 2005): l'objectif de ce projet est d'évaluer les possibilités d'utilisation de la modiole (moule tropicale) comme bioindicateur de la contamination chimique des eaux dans le cadre des programmes de surveillance.

- RESTHAU (EC2O) 2008-2010: Un des principaux objectifs était d'évaluer l'impact des apports d'origine continentale sur la diversité et l'activité des communautés microbiennes de l'Etang de Thau.
- Participation aux ANR: EMESTOX, EXTREMA, COSTAS

### 3.3.3. Direction de campagnes océanographiques

Mission	Navire	Date	Zone
NEPHIES I	Roselys	1992	Cap Sicié / Large de la Ciotat
NEPHMED	Europe	1994	Marseille sud
SCOPE2006	Europe	2006	Rade de Marseille
SCOPE2008	Europe	2008	Rade de Marseille
SCOPE2007	Europe	2007	Rade de Marseille
HICORAMA	Tethys II	2007	Rade de Marseille
HICORAMA II	Europe	2009	Abords de la Rade de Marseille

### 3.4. Activités de transfert

#### 3.4.1. Enseignement

- Depuis 2002 (volume horaire variable), participation ponctuelle aux Séminaires d'enseignement et TD du MASTER "CHARME" de l'Université du Sud Toulon-Var.
- Depuis 2007 (4h par an), participation aux cours et TD de l'ENSTA (option: Introduction à l'environnement global et à la biogéochimie).
- Ponctuellement: cours dans le cadre du Master 2 "Sciences de l'Univers, Environnement, Ecologie; Spécialité : Océanographie Environnements, Paris 6.
- De 2008 à 2013: formation à "L'utilisation des techniques d'échantillonnage passif" de plus de 200 personnes (étudiants, techniciens, ingénieurs, chercheurs).

#### 3.4.2. Encadrement d'étudiants (Post-doctorat, Doctorat, Master, Licence...)

(Le pourcentage indique le "pourcentage d'encadrement")

- Post-Doctorats

- 2001: Responsable du post doctorat de Nathalie PATEL-SORRENTINO (Docteur de l'Université d'Aix-Marseille). "Etude des Interactions Matière Organique et Métaux par Spectroscopie de Fluorescence : cas du mercure" 100%.

- 2007: Responsable du post doctorat de Peggy SARGIAN (Docteur de l'Université du Québec, Rimouski, Canada). "Modélisation du comportement biogéochimique de contaminants organiques "types" en zone littorale" 60%.

- 2008: Responsable du post doctorat de Michalis VOUSDOUKAS (Docteur de l'University of the Aegean, Grece). "Comportement du sédiment et des matières en suspension en rade de Marseille" 40%.

- Doctorants

- 1997-2001 : Co-direction de Catherine DANGE. Doctorat de l'Université de Reims. Bourse IFREMER / CEA. "Evaluation des propriétés de sorption des particules naturelles ó Application aux modèles de spéciation des métaux traces". 80%
- 1999-2001: Co-direction de Fabien LAURIER. Doctorat de l'Université de Paris 6 "Cycle du mercure en estuaire, baie de Seine et Pays de Caux : Spéciation chimique et biodisponibilité" (encadrement de la partie modélisation). 30%
- 2001-2004: Co-direction de Stellio CASAS. Doctorat de l'Université du Sud Toulon-Var "Modélisation de la bioconcentration de métaux traces (ex. : cadmium, mercure et zinc) chez la moule (*Mytilus galloprovincialis*) en milieu Méditerranéen" (encadrement de la partie expérimentale). 40%
- 2009-2014: Co-direction de Natalia MONTERO "The application of passive samplers as a tool for the chemical status assessment in transitional and coastal waters". AZTI, San Sebastian, Espagne. 40%

- Stages de formation Bac <5

- 1995 (3 mois): Jonathan ROTOLO. BTS CIRA, Lycée Rouvière. "Optimisation de la régulation d'un réacteur chimique". 100%
- 1997 (3 mois) Nathalie LERASLE. Maîtrise de Chimie. Université de Pierre et Marie Curie, Paris. "Echanges à l'interface Solide-Liquide-Synthèse bibliographique". 100%
- 2000 (2 mois): Jade BOUSSINESQ. IUT Chimie de Montpellier. "Etude des phénomènes d'adsorption des métaux lourds à la surface des particules estuariennes. Application au cadmium: approche expérimentale et modélisation". 100%
- 2001 (3 mois): Alexandre GUERINI. Maîtrise de Chimie, Université de Toulon et du Var. "Evolution spatio-temporelle des propriétés physico-chimiques des particules de la crème de vase (Estuaire de la Gironde): influence sur le comportement des contaminants métalliques". 100%
- 2002 (3 mois): Maud CODINA. Stage de Maîtrise Chimie, Université de Toulon et du Var. "Détermination de la surface spécifique de particules naturelles" 100%
- 2004 (2 mois): Julie CARLE. Préparation d'un CAP "Employée Technique de Laboratoire" Lycée "La Colette", Toulon. "Conditionnement de matériel (systèmes DGT) pour l'analyse des métaux traces en milieu marin". 100%
- 2006 (3 mois): Christine BADUEL. Stage MASTER V.E.M. 1ère Année, Université de Nice Sophia Antipolis. "Rôle des fractions minérales et organiques sur l'adsorption du Cu et Ni" 30%
- 2008 (3 mois): Delphine BOURDIN. Stage MASTER Chimie 1ère Année, Université de Provence (Centre de Saint Jerome). "Contribution à la validation des techniques d'échantillonnage passif SBSE et DGT". 100%
- 2011 (2 mois) Madi ABAKER. Master Chimie et Matériaux 1ère Année, Université de Toulon et du Var. "Contribution à la validation de la technique d'échantillonnage passif DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour la mesure de Hg dans la colonne d'eau". 50%

- Bac+5

- 1997 (5 mois): Valérie POMA D.E.A. "Sciences de l'Environnement Marin". Université d'Aix-Marseille II. "Rôle des processus d'adsorption-désorption- Approche expérimentale et modélisation". 100%
- 1997 (5 mois): Frédéric BENIAMINO D.E.A. "Sciences de l'Environnement Marin". Université d'Aix-Marseille II. "Simulation en milieu contrôlé-Validation des protocoles expérimentaux ("Réacteur Chimique)". 100%
- 1997 (1 mois): Valérie ZOPPI, Stage 1ere année ENSC Paris. "Détermination des propriétés acido-basiques de particules naturelles".
- 1997 (5 mois): Philippe DUFRANCATEL. Stage de fin d'études. Institut des Sciences de l'Ingénieur de Toulon et du Var. Résolution de système d'équations non linéaires et ajustement de paramètres-Modèle MOCO. 30%

- 2003 (3 mois): Maud CODINA. Stage Ecole d'ingénieur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (Utilisation de la surface spécifique des particules comme paramètre de normalisation). 100%
- 2003 (5 mois): Co-encadrement de Florent CADE. Diplôme d'Université Pollutions et Environnement. Centre Océanologique de Marseille. Université de la Méditerranée Aix-Marseille 2. (Modélisation de la Diagenèse précoce). 50%
- 2005 (4 mois) : Co-encadrement de Diane CIAPARRA. Stage DESS, Master Pro "Géosciences de l'environnement" de l'Université d'Aix-Marseille (Développement d'une procédure analytique pour la détermination des métaux toxiques dans l'environnement marin par piégeage sur échantillonneurs passifs et mesure par techniques ICP). Stage co-encadré avec P. Bienvenu (CEA Cadarache) dans le cadre d'une collaboration avec le département DEC du CEA. 50%
- 2005 (4 mois): Participation à l'encadrement de N. CULEMME. Stage Master2 de l'Université de Nice (Rôle de la matière organique sur les capacités de sorption des particules naturelles). Stage co-encadré avec N. Marmier dans le cadre d'une collaboration avec laboratoire LRSAE de l'Université de Nice Sophia Antipolis. 30%
- 2009 (1 mois): Magali THOMAS DESESSARTS. Stage 1ère année Ecole Nationale Supérieure de chimie de Paris. 100%

### 3.4.3. Participation à des jurys de thèse et comités de pilotage de suivi de thèse

- 2001: Membre jury Doctorat de l'Université de Bretagne Occidentale. Thèse de Philippe MONBET "Comportement des métaux (cuivre, plomb et cadmium) dans un estuaire à fort caractère agricole : bilan de masse : cas de la baie de Morlaix".
- 2002: Membre jury Doctorat de l'Université de Reims. Thèse de Catherine DANGE "Etude du comportement des éléments traces en milieu estuarien : approche expérimentale et modélisation".
- 2008: Membre jury Doctorat de l'Université du Sud Toulon-Var. Thèse de Yoann LOUIS "Mise au point d'une systématique de caractérisation des interactions Matière Organique Naturelle Dissoute (MOND) ó Contaminants métalliques".
- 2012: Membre jury Doctorat de l'Université de Bordeaux I. Thèse Angel BELLES "Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques".
- 2013: Rapporteur Doctorat de l'Université de Nice Sophia Antipolis. Thèse Salomé ANSANAY-ALEX "Mise au point d'un nouvel échantillonneur intégratif à base de solide naturel poreux".
- De 2010 à 2013: Participation au comité de pilotage de la thèse de Benjamin OURSEL "Transferts et dynamique des contaminants métalliques en zone côtière ó impact d'une agglomération méditerranéenne"
- De 2010 à 2012: Participation au comité de pilotage de la thèse de Vincent FAUVELLE. "Evaluation des pollutions à pesticides sur le système continental et littoral du bassin d'Arcachon, mise au point et application d'un nouvel échantillonneur passif anionique" (IRSTEA/Université de Bordeaux I).
- Depuis 2012: Participation au comité de pilotage de la thèse de Perrine WUND (Veolia/Université de Bordeaux I) "Technique d'échantillonnage passif par POCIS".
- Depuis 2012: Participation au comité de pilotage de la thèse de Emmanuelle UHER (Irstea) Thèse par V.A.E. "La mesure des métaux traces par la technique DGT (Diffusive Gradient in Thin films) dans les eaux douces.

- Depuis 2013: Participation au comité de pilotage de la thèse de Marine SOUCHIER (Contrat CIFRE) Veolia Université de Montpellier, Laboratoire HydroSciences "Les micropolluants émergents en aval de STEP".

### **3.5. Activités d'évaluation**

#### *Groupes de travail*

Participation à différents groupes de travail: UNEP; AMPS; ASMO; OSPAR; CIEM (Working group on marine sédiments depuis 2003)

#### **3.5.1. Expertises**

- Référé d'articles scientifiques (revues nationales et internationales)
- Expert-Evaluateur FNRS
- Evaluation de projets de Recherche (PNEC, ANR, EC2CO, AO INSU, PRECODD)
- Participation à différents groupes de travail: UNEP; AMPS; ASMO; OSPAR; CIEM (Working group on marine sédiments depuis 2003)
- Membre de la commission des bourses de doctorat IFREMER de 2000 à 2005
- Membre du comité scientifique: DGT conference 2015(28 septembre-1 octobre 2015). San Sebastian, Espagne

#### **3.5.2. Evaluation de sujets de thèse**

- Membre de la commission des bourses de doctorat IFREMER de 2000 à 2005

### **3.6. Collaborations**

L'ensemble de ces activités a permis la mise en place de collaborations avec l'Université de Bordeaux I (EPOC-Equipe LPTC), l'Université du Sud Toulon Var (laboratoire PROTEE), Université de Nice Sophia Antipolis (laboratoire de l'Environnement), le CEDRE, l'Institut AZTI Tecnalia (Marine Research Unit) en Espagne et le Ruder Bo-kovi Institute (Center for Marine and Environmental Research) en Croatie.

## ANNEXES

### ANNEXE 1: CURRICULUM VITAE ET FORMATION

#### 1.1. Curriculum Vitae

**Jean-Louis GONZALEZ** né le 6 mars 1962 à Pau (64)

Nationalité française

Deux enfants

Géochimiste, spécialisé en océanologie (géochimie de l'environnement)

#### *Adresse professionnelle*

**Ifremer** Unité B.E. (Biogéochimie et Ecotoxicologie)

B.P.330 Zone Portuaire de Brégaillon

83507 La Seyne/mer cedex

Tél : 04.94.30.48.56

email: gonzalez@ifremer.fr

#### 1.2. Formation

**1992:** Doctorat de Géochimie Marine. Université de Bordeaux I. "Comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce et flux à l'interface eau-sédiments en zone littorale". *Mention très honorable avec félicitations du Jury.*

**1988:** D.E.A d'Océanologie et Sédimentologie (Option: Géochimie Marine). Université de Bordeaux I. *Mention B (major).*

**1987:** D.E.S d'Océanologie: Structure hydrologique et circulation des eaux sur les plateaux insulaires de la Martinique et de la Guadeloupe. Université de Bordeaux I. *Mention très honorable avec félicitations du Jury.*

#### Stages de formation

**1992:** Méthodologie du calcul scientifique sur ordinateur, ENSAE ó ENSTA, Paris.

**1993:** Habilitation "Personne Compétente en Radioprotection". INSTN, CEA, Grenoble.

**1994:** Initiation Unix.

**1995:** Utilisation de radio-traceurs en laboratoire et "*in situ*" (Université Libre de Bruxelles, Laboratoire du Prof. R. Wollast).

**1997:** Les interactions métal-ligand et métal-proteine: Techniques instrumentales d'étude. ENSSPICAM, Marseille.

**1999:** Formation "Chef d'opération hyperbare" au G.R.A.S.M. de Marseille

**2011:** MATLAB-Calcul Scientifique. ACSYSTEME, Brest.

#### 1.3. Résumé de la thèse

##### Doctorat - Université de Bordeaux I

Doctorat de Géochimie Marine. Université de Bordeaux I. "**Comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce et flux à l'interface eau-sédiments en zone littorale**".

*Mention très honorable avec félicitations du Jury.*

#### *Composition du jury*

##### *Président*

**J. MOYES**, Professeur à l'Université de Bordeaux I.

##### *Examineurs*

**M. ASTRUC**, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour.

**B. BOUTIER**, Chercheur à l'IFREMER Nantes.

**D. COSSA**, Chercheur à l'IFREMER Nantes.

**J.M. JOUANNEAU**, Chargé de Recherche au CNRS, Bordeaux.

**C. LATOUCHE**, Directeur de Recherche au CNRS, Bordeaux.

### *Résumé de la thèse*

Le comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce a été étudié dans différents environnements littoraux (vasière Ouest-Gironde, Pertuis d'Antioche, baie de Marennes-Oléron) et les flux verticaux de ces deux éléments à l'interface eau-sédiment ont été calculés. Les flux diffusifs calculés, en tenant compte uniquement de la diffusion moléculaire, sont de l'ordre de 2 à 50 ng/cm<sup>2</sup>.an pour Cd et de 0.6 à 11 ng/cm<sup>2</sup>.an pour Hg. Ils sont négligeables par rapport aux flux particuliers ( de 105 à 450 ng/cm<sup>2</sup>.an pour Cd et de 18 à 140 ng/cm<sup>2</sup>.an pour Hg) et par rapport aux sources de Cd et Hg que sont les estuaires de la Gironde et de la Charente. La prise en compte, par le biais de la modélisation, des différents processus qui affectent les échanges à l'interface (érosion, bioturbation) permet de faire un bilan plus réaliste. Les résultats montrent que jusqu'à 50% du Cd et du Hg qui intègrent les sédiments peut repartir vers la colonne d'eau et que les sédiments de la baie de Marennes représentent une source de Cd et Hg dissous non négligeable.

Mots-clés: *cadmium, mercure, eaux interstitielles, diagenèse précoce, flux, interface eau-sédiments, bioturbation, modélisation.*

## **ANNEXE 2: LISTE DE PUBLICATIONS, OUVRAGES, COMMUNICATIONS ET RAPPORTS**

**1988**

---

### **Rapports de doctorat, DEA, í**

Gonzalez J.L. (1988) Origine et évolution des apports de Cd et Hg particulaires de la Charente: Influence sur la contamination de la baie de Marennes-Oléron. Rapport de DEA, Université de Bordeaux I.

Gonzalez J.L. (1988) Structure hydrologique et circulation des eaux sur les plateaux insulaires de la Martinique et de la Guadeloupe. Rapport de DES, Université de Bordeaux I.

**1990**

---

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Boutier B., Chiffolleau J.F., Gonzalez J.L. et Noel J. (1990) Influence des rejets urbains sur la contamination de la rivière de Morlaix par les métaux. Rapport IFREMER, DERO-90-04-MR.

Gonzalez J.L. (1990) Caractéristiques géochimiques de sédiments en zone littorale: baie de Marennes-Oléron, pertuis d'Antioche, vasière ouest-Gironde. Rapport de contrat IGBA/IFREMER.

**1991**

---

### **Reuves à comité de lecture**

Gonzalez J.L., Boutier B., Chiffolleau J.F., Auger D., Noel J., Truquet I. (1991) Distribution of Cd and Hg in the bay of Marennes-Oléron. *Oceanologica Acta*, 14, 6, 559-568.

Gonzalez J.L., Jouanneau J.M., Dominik J., Boutier B. (1991) Particulate Cd and Hg fluxes to the sediment in the Marennes-Oléron bay: Origin and evolution. *Environmental Technology*, 12, 209-216.

**1992**

---

### **Reuves à comité de lecture**

Pujos M., Gonzalez J.L., Pons J.C. (1992) Circulation des eaux sur les plateaux insulaires de la Martinique et de la Guadeloupe. Colloques et Séminaires, ORSTOM éd. Symposium International sur l'évolution des littoraux des Guyanes et de la zone côtière caraïbe méridionale pendant le Quaternaire. Cayenne 1990, 415 - 435.

### **Reuves sans comité de lecture**

Gonzalez J.L. et Boutier B. (1992) Comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce. *Recherches Etudes Environnement Développement* n°38-39. Octobre 1992. Ministère de l'environnement

### **Rapports de doctorat, DEA, í**

Gonzalez J.L. (1992) Comportement du cadmium et du mercure lors de la diagenèse précoce et flux à l'interface eau-sédiments en zone littorale. Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, n°773, 247p, 1992.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Gonzalez J.L. (1992) Les flux à l'interface eau-sédiments: cas du bassin de Marennes-Oléron. Séminaire D.E.L. de Formation Interne, 15 et 16 décembre 1992, Centre IFREMER de Nantes.

**1993**

---

### **Actes de colloques à comité de lecture**

Gonzalez J.L. (1993) Les flux de cadmium et de mercure à l'interface eau-sédiments en milieu côtier. Actes du IIIème Colloque International "Océanographie du Golfe de Gascogne", 1993, p 107-110.

---

## 1994

### Revue à comité de lecture

Gonzalez J.L., Boutier B. et Cossa D. (1994) Cadmium and mercury fluxes at the water-sediment interface. Japanese-French Workshop "Recent progress on knowledge of the behaviour of contaminants in sediments and their toxicity to aquatic organisms". February 1994, Yokohama, Japan, p 80-87.

Gonzalez J.L. (1994) Evaluation des flux de contaminants à l'interface eau-sédiments en zone littorale. *Oceanis*, 20, 3, p 23-28.

### Rapports scientifiques, de contrats...

Gonzalez J.L. (1994) Utilisation des radionucléides (in situ et en laboratoire) pour l'étude des processus d'échange des métaux traces à l'interface particule-eau. Rapport de stage. Université Libre de Bruxelles.

---

## 1996

### Actes de colloques à comité de lecture

Boutier B., Chiffolleau J.F., Gonzalez J.L., Michel P., Auger D., Averty B., Chartier E. et Drapier C. (1996) Comportement de quelques métaux traces issus de la Gironde sur le plateau continental aquitain. Influence des processus biologiques. Journées du PNOG Nantes 24-26 juin 1996.

Gonzalez J.L. et Thouvenin B. (1996) Comportement des contaminants métalliques en zone littorale: apports de la modélisation. Société Hydrotechnique de France, 24èmes Journées de l'Hydraulique. 18-20 septembre 1996, Paris.

Gonzalez J.L., Thouvenin B., Boutier B. et Chiffolleau J.F. (1996) Behaviour of metal contaminants at the ocean/continent interface: the contribution of modeling. Third International Congress Limnology-Oceanography "INTERFACES". 7-9 octobre 1996, Nantes.

### Communications à des congrès, colloques

Gonzalez J.L. et Thouvenin B. (1996) Simulation du comportement des contaminants métalliques en zone littorale. Journées du CNRS "Tendances Nouvelles en modélisation pour l'environnement". 15-17 janvier 1996, Paris.

### Rapports scientifiques, de contrats...

Gonzalez J.L. and B. Thouvenin (1996) Etude des processus qui contrôlent la dynamique du cadmium dans l'estuaire. Programme Scientifique « Seine Aval ». Rapport final 1995. Thème « Dynamique des contaminants ». p 55-68.

---

## 1997

### Revue à comité de lecture

Thouvenin B., Gonzalez J.L. and B. Boutier (1997) Modelling of pollutants behaviour in estuaries. *Mar. Chem.*, 58, n°1-2, 147-161.

### Rapports scientifiques, de contrats...

Gonzalez J.L., B. Thouvenin and C. Tomasino (1997) Etude des processus qui contrôlent la dynamique du cadmium dans l'estuaire. Programme Scientifique « Seine Aval ». Rapport final 1996. Thème « Dynamique des contaminants ». p 24-40.

---

## 1998

### Communications à des séminaires, groupes de travail

Gonzalez J.L., Auger D., Chartier E. et Chiffolleau J.F. (1998) Etude expérimentale des processus de sorption (<sup>109</sup>Cd) : Bilan et comparaison des données Terrain/Expérimentations/Simulation. Séminaire de travail du programme « Seine-Aval » 4-5 mars 1998 (Rouen).

Gonzalez J.L., Fiandrino A. et Thouvenin B. (1998) Premiers résultats : Capteurs passifs et Capteurs actifs en milieu estuarien: Utilité et Limites. Séminaire de travail du programme « Seine-Aval » 4-5 mars 1998 (Rouen).

#### **Communications sous forme de posters**

Fiandrino A., Gonzalez J.L. et Thouvenin B. (1998) Couplage MOCO/SAM2D pour la modélisation du cadmium. . Séminaire de travail du programme « Seine-Aval » 4-5 mars 1998 (Rouen).

#### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Gonzalez J.L., A. Fiandrino and B. Thouvenin (1998) Dynamique des contaminants : Etude expérimentale et modélisation. Programme Scientifique « Seine Aval ». Rapport final 1997. Thème « Dynamique des contaminants ». p 28-60.

### **1999**

---

#### **Ouvrages et chapitres d'ouvrage**

Gonzalez J.L., Thouvenin B. Chiffoleau J.F., and P. Miramand (1999) Le cadmium : comportement d'un contaminant métallique en estuaire. Programme Scientifique « Seine Aval ». Fascicule n°10. Editions IFREMER. Plouzané (France). 31 p.

Thouvenin B., Billen G., Even S., Fischer J.C., Gonzalez J.L., Le Hir P., Loizeau V., Mouchel J.M., Olivier C. and Silva Jacinto R. (1999) Les modèles : outils de connaissance et de gestion. Fascicule n°16. Editions IFREMER. Plouzané (France). 32 p.

#### **Communications sous forme de posters**

Dange C. et Gonzalez J.L. (1999) Evaluation des propriétés de sorption des particules naturelles. Colloque «L'Estuaire de la Seine : fonctionnement et perspectives». 17-19 novembre 1999 (Rouen).

### **2000**

---

#### **Revue à comité de lecture**

Boutier B., Chiffoleau J.F., Gonzalez J.L., Lazure P., Auger D. and Truquet I. (2000) Influence of the Gironde Estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters. Consequences on the Marennes Oleron Bay (France). *Oceanologica Acta*, 23, 7, 745-757.

#### **Actes de colloques à comité de lecture**

Dange C., Charmasson S., Gonzalez J.L., Thouvenin B., Boutier B., Chiffoleau J-F., Auger D. and Chartier E. (2000). Experimental Approaches for Modeling of the Behaviour of Trace Metals and Radionuclides in Coastal Zones: Application to Cadmium and Cobalt in French Estuaries. Goldschmidt Conference 2000, September 3rd-8th, 2000, Oxford, UK. *Journal of Conference Abstracts*, Volume 5(2), 331, Cambridge Publications.

Gonzalez J.L., Dange C. et Thouvenin B. (2000) Modélisation du comportement et de la spéciation des métaux traces en milieu estuarien : la nécessité des données expérimentales. 1eres Journées Françaises de la Chimie Environnementale et des Isotopes Stables. Nancy, 13-15 Décembre 2000.

Gonzalez J.L., Dange C., Boutier B., Thouvenin B., Auger D. et Chartier E. (2000) Modélisation de la spéciation du cadmium dans l'estuaire de la Gironde. Actes du VIIème Colloque International d'Océanographie du Golfe de Gascogne (Biarritz 4-6 Avril 2000), p 283-288.

Gonzalez J.L., Labry C., Dange C, Herbland A., Delmas D. et Boutier B. (2000) Expériences d'incubation de <sup>109</sup>Cd « in situ » : Contribution à l'étude du rôle de l'activité phytoplanctonique sur le cycle du cadmium en milieu côtier. Actes du VIIème Colloque International d'Océanographie du Golfe de Gascogne (Biarritz 4-6 Avril 2000) p 60-65.

### **Communications à des congrès, colloques**

Gonzalez J.L., Dange C., Boutier B., Thouvenin B., Auger D. et Chartier E. (2000) Modélisation de la spéciation du cadmium dans l'estuaire de la Gironde. Communication au VIIème Colloque International d'Océanographie du Golfe de Gascogne (Biarritz 4-6 Avril 2000).

Gonzalez J.L., Labry C., Dange C., Herbland A., Delmas D. et Boutier B. (2000) Rôle du compartiment phytoplanctonique sur le cycle du cadmium en zone littorale : Utilisation de traceurs radioactifs dans des expériences d'incubation quasi « in situ ». Communication au VIIème Colloque International d'Océanographie du Golfe de Gascogne (Biarritz 4-6 Avril 2000).

### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J.L. (2000) Rôle de la diagenèse précoce sur le cycle des métaux traces en zone littorale : exemple du cadmium et du mercure. Atelier PNEC « Flux à l'interface eau-sédiment » Nantes, 6-7 décembre 2000.

Gonzalez J.L. (2000) Les différentes techniques employées dans les études de diagenèse et d'évaluation des flux à l'interface eau-sédiment : avantages et inconvénients. Atelier PNEC « Flux à l'interface eau-sédiment » Nantes, 6-7 décembre 2000.

### **Communications sous forme de posters**

Gonzalez J.L., Dange C. et Thouvenin B. (2000) Modélisation du comportement et de la spéciation des métaux traces en milieu estuarien : la nécessité des données expérimentales. 1eres Journées Françaises de la Chimie Environnementale et des Isotopes Stables. Nancy, 13-15 Décembre 2000.

## **2001**

---

### **Reuves à comité de lecture**

Chiffoleau J.F., Auger D., Chartier E., Michel P., Truquet I., Ficht A., Gonzalez J.L. and Romana L.A. (2001) Spatiotemporal changes in cadmium contamination in the Seine Estuary (France). *Estuaries*, 24, 6B, 1029-1040.

Gonzalez J.L., Thouvenin B., Dange C., Fiandrino A., and J.F. Chiffoleau (2001) Modeling of Cd speciation and dynamics in the Seine estuary (France). *Estuaries*, 24, 6B, 1041-1055.

Gonzalez J.L., C. Dange et B. Thouvenin (2001) Spéciation des contaminants métalliques en milieu estuarien : Intérêt de la modélisation et application au cadmium. *Hydroécologie Appliquée*. 13, vol. 1, 37-55.

### **Ouvrages et chapitres d'ouvrage**

Chiffoleau J.-F., Claisse D., Cossa D., Ficht A., Gonzalez J.-L., Guyot T., Michel P., Miramand P., Oger C. & Petit F. (2001) La contamination métallique. Programme scientifique « Seine Aval ». Fascicule n°8. Editions IFREMER. Plouzané (France). 39 p.

Romaña L.A. and J.L. Gonzalez (2001) Contaminants in estuaries : their fate and risks for the environment. In *Radioactive pollutants ó Impact on the environment*. Eds F. Bréchnignac and B.J. Howard. Collection IPSN. EDP Sciences. p 303-328.

### **Actes de colloques à comité de lecture**

Gonzalez J.L., C. Dange, B. Thouvenin, B. Boutier, et J.F. Chiffoleau (2001) Dynamique et Spéciation des contaminants métalliques en milieu estuarien: Intérêt de la modélisation et application au cadmium. Colloque Hydroécologie 2001, EDF, 14-15/06/01, Chinon.

Romaña L.A. and Gonzalez J.L. (2001) Contaminants in estuaries : their fate and risks for the environment. Congrès international de Radioécologie-écotoxicologie des milieux continentaux et estuariens. 3-7 Septembre 2001, Aix en Provence.

### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J.L., Dange C. et Thouvenin B. (2001) Modélisation de la spéciation des cations métalliques (traces) en milieu littoral. Séminaire du groupe de Radioécologie Nord-Cotentin, Groupe de travail "rejets chimiques", CEA, 12/01/01, Fontenay aux Roses.

Gonzalez J.L., B. Thouvenin et C. Dange (2001) Dynamique et Spéciation des contaminants métalliques en estuaire: exemple du cadmium dans l'estuaire de la Seine. Séminaire PIREN-Seine / Seine-Aval. 21/09/01, Paris.

Gonzalez J.L., B. Thouvenin et C. Dange (2001) Modélisation du comportement des contaminants. Séminaire organisé par le laboratoire RCMO de l'Université de Toulon et du Var, 16 Novembre 2001.

### **Communications sous forme de posters**

Gonzalez J.L., C. Dange and B. Thouvenin (2001) Contribution of modeling to the knowledge of trace elements behaviour and speciation in estuaries. Congrès international de Radioécologie-écotoxicologie des milieux continentaux et estuariens. 3-7/09/01, Aix en Provence.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Gonzalez J-L. (2001) Coordination du rapport de synthèse. Revue de projet "Modélisation du Cycle des Contaminants", Nantes, 11-12 décembre 2001.

Gonzalez J.L., B. Thouvenin, C. Dange et A. Fiandrino (2001) Modélisation du cadmium dans l'estuaire de la Seine. Programme Scientifique « Seine Aval ». Rapport final activités 1998-1999. Thème « Dynamique des contaminants ». 19 p.

Thouvenin B., J.L. Gonzalez, B. Boutier, C. Dange et P. Le Hir. (2001) Rôle des processus hydrosédimentaires sur le transfert des contaminants dans l'estuaire de la Gironde. Rapport des activités 2000 DEL/PC dans le cadre du programme « LITEAU GIRONDE ».

## **2002**

### **Reuves à comité de lecture**

Gonzalez J.L., Dange C. and Thouvenin B. (2002) Contribution of modeling to the knowledge of trace elements behaviour and speciation in estuaries. Radioprotection, numéro spécial « The radioecology-ecotoxicology of continental and estuarine environments », volume 37, C1, 743-747.

### **Actes de colloques à comité de lecture**

Romaña L.A. and J.L. Gonzalez (2002) Analysis and biogeochemical modelling of contaminants in the Seine estuary. VII International Symposium on Analytical Methodology in the Environmental Field (Valladolid, March 20-22<sup>nd</sup> 2002).

### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J.L. (2002) Presentation of the French Monitoring Network for the quality of the marine environment. UNEP/GEF Working group: « Regional Based Assesment of Persistent Toxic Substances (PTS) » Athens 3-8 Février 2002.

Gonzalez J.L. (2002) Spéciation et biodisponibilité des contaminants dans l'environnement: Notions, Enjeux et Outils - Séminaire INRA/IFREMER Nantes le 10-11 Octobre 2002.

Gonzalez J.L. (2002) Modélisation du Cycle des Contaminants. Journées programmes de la DEL, 19-20 septembre 2002, Angers.

Gonzalez J.L. , B. Boutier, J.F. Chiffolleau, B. Thouvenin, P.Michel, C. Dange, D. Auger, B. Averty, E. Chartier, S. Crochet, I. Truquet (2002) Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants métalliques. Séminaire du programme Seine-Aval II, 2-3 Octobre 2002, Rouen.

Gonzalez J.L. et B. Thouvenin (2002) Modélisation du cycle des contaminants : Outils, besoins et perspectives. Revue de projet DEL/AO, Brest, 28-29 Janvier 2002.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Boutier B., Gonzalez J.L., Auger D. et Chartier E. (2002) Rôle des processus liés à la formation de la crème de vase sur les flux de cadmium sortant de l'estuaire de la Gironde : Elaboration de modules géochimiques. Programme LITEAU « Gironde : rôle de la dynamique des masses d'eau et des sédiments fins dans les transferts chimiques et biologiques dans l'estuaire ». Rapport Final, Juillet 2002, p 131-139.

Boutier B., J.F. Chiffoleau, J.L. Gonzalez, B. Thouvenin, P. Michel, D. Auger, E. Chartier, S. Crochet, I. Truquet. (2002) Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants métalliques. Rapport des études réalisées en 2001 dans le cadre du programme Seine Aval 2, Mars 2002, 64 p.

Thouvenin B., Gonzalez J.L., Boutier B., Dange C. et Le Hir P. (2002) Elaboration de modules géochimiques : couplage avec les modèles hydrosédimentaires. Programme LITEAU « Gironde : rôle de la dynamique des masses d'eau et des sédiments fins dans les transferts chimiques et biologiques dans l'estuaire ». Rapport Final, Juillet 2002, p 141-155.

## **2003**

### **Reuves à comité de lecture**

Laurier F. J. G., Cossa D, Gonzalez J.L., Breviere E., and G. Sarazin (2003) Mercury transformations and exchanges in a high turbidity estuary: the role of organic matter and amorphous oxyhydroxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67, 18, p 3329-3345.

### **Communications à des congrès, colloques**

Gonzalez J.L. et Thouvenin B. (2003) Modélisation du comportement des contaminants chimiques en milieu aquatique : Objectifs et Données nécessaires ? COLLOQUE MEDICIS «L'état de la situation des contaminants en Méditerranée Occidentale», 27-28 Novembre 2003, La Londe les Maures.

### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Alzieu C., Andral B., Bassoullet P., Boutier B., Gonzalez J.L., LøYavanc J., Quiniou F., Silva Jacinto R. (2003) Réalisation et validation d'un modèle de dispersion d'un rejet de dragage et des contaminants associés. Deuxième Séminaire LITEAU, Paris, 20 -22 janvier 2003.

Casas S., Cossa D., Gonzalez J.L., Bacher C. et Andral B. (2003) Modélisation de la bioaccumulation des métaux traces chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Séminaire Doctoriales UNSA/Incubateur PACA EST/UTV. Fréjus. 14/19 septembre 2003.

Chiffoleau J-F, Auger D., Gonzalez J.L., Sanjuan-Bretauudeau J. (2003) Comportement de l'argent dans l'estuaire de la Seine : premiers résultats. Séminaire du programme Seine-Aval II, 29 septembre- 1 octobre 2003, Rouen.

Gonzalez J.L. (2003) Spéciation et biodisponibilité des contaminants. Séminaire de lancement du GdR "Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens", Corté 21-22 janvier 2003.

Gonzalez J.L., Boutier B., Thouvenin B., Auger D., Chartier E., Truquet I. (2003) Les vasières (intertidales et subtidales) sont elles des sources de contaminants métalliques. Séminaire du programme Seine-Aval II, 29 septembre- 1 octobre 2003, Rouen.

Gonzalez J.L. et Thouvenin B. (2003) La modélisation des interactions métaux-matière organique naturelle. Séminaire de lancement du GdR MONALISA, La Garde 9-10 octobre.

Pateló Sorrentino N., Cossa D., Gonzalez J.L. et Benaim J.Y. (2003) Contribution à l'étude des interactions matière organique - mercure : spectroscopie de fluorescence moléculaire et atomique. Séminaire de lancement du GdR MONALISA, La Garde 9-10 octobre.

#### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Alzieu C., Andral B., Bassoullet P., Boutier B., Gonzalez J.L., Huet M., Jestin H., LøYavanc J., Michel P., Paulet Y-M., Quiniou F. et Silva Jacinto R. (2003) Réalisation d'un modèle de dispersion d'un rejet de dragage et des contaminants associés. Rapport définitif : contrat « Liteau » 2ème phase, 160p.

Gonzalez (2003) "Utilisation DGT", Contribution au Rapport d'activité 2002 du GDR "Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens" coordonné par R. Kantin.

Gonzalez J.L., Boutier B., Auger D., Chartier E. (2003) Les vasières (intertidales et subtidales) sont elles des sources de contaminants métalliques. In: Thouvenin et al, "Contribution a l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants", Theme : Analyse des risques chimiques et microbiologiques. Rapport annuel 2002. Programme Seine Aval . Mars 2003. 153 p.

Thouvenin B, Boutier B., Chiffoleau J.F., Gonzalez J.L., Michel P. (2003) Contribution a l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants. Rapport d'activité 2002. Programme Seine Aval II. Theme : Analyse des risques chimiques et microbiologiques. Mars 2003. 41 p.

#### **2004**

##### **Actes de colloques à comité de lecture**

Casas S., Cossa D., Gonzalez J.L., Bacher C. et Andral B. (2004) In situ kinetics of mercury bioaccumulation in *mytilus galloprovincialis* estimated by transplantation experiments. 7th International Conference on Mercury as a Global Pollutant, ICMPG Ljubljana, Slovenia, June 27- July 2, 2004.

Chiffoleau J.-F., Auger D., Boutier B., Gonzalez J.-L., Rozuel E., Sanjuan-Breteaudeau J., and Thouvenin B. (2004) Dynamics of silver in the Seine estuary. Colloque ECSA "Changes in land uses: consequences on estuaries and coastal zones" Septembre 2004, Rouen.

Thouvenin, B., Gonzalez J.L., Chiffoleau J.F., Boutier B. and Le Hir P. (2004) Measurement and Modeling of the Dynamics of Trace Metals in the Seine Estuary. Colloque ECSA "Changes in land uses: consequences on estuaries and coastal zones" Septembre 2004., Rouen.

##### **Communications à des congrès, colloques**

Casas S., Cossa D., Gonzalez J.L., Bacher C. et Andral B. (2004) Bioaccumulation des métaux traces chez la moule. Journées "Contamination / Décontamination des mollusques bivalves". Nantes 26-27 mai 2004.

Casas S., Cossa D., Gonzalez J.L., Bacher C. et Andral B. (2004) Modelling heavy metal accumulation in Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*: first results. 37<sup>ème</sup> Congrès de la CIESM, Barcelone, 7/11 juin 2004.

Gonzalez J.L. (2004) Modélisation de la spéciation des contaminants. Journées "Contamination / Décontamination des mollusques bivalves". Nantes 26-27 mai 2004.

##### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J.L. (2004) Utilisation capteurs passifs comme outil de surveillance. CSTS, Saint-Malo, 20-21 octobre 2004.

Gonzalez J.L. (2004) Devenir et Spéciation des contaminants. Réseau de Suivi Lagunaire ó Languedoc Roussillon. Séminaire "Contamination Chimique". Sète, 7/12/04.

Gonzalez J.L. (2004) Utilisation capteurs passifs (DGT) pour l'évaluation de la contamination de la colonne d'eau : premiers résultats. Comité Scientifique du GdR "Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens", La Seyne sur mer, 7-8 juin 2004.

#### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Gonzalez J-L. (2004) Coordination du rapport d'activité. Atelier "Cycle et spéciation des contaminants chimiques en milieu lagunaire", PNEC "Lagunes Méditerranéennes". 12 p.

Gonzalez J-L. (2004) Coordination du rapport d'activité à mi parcours (2004) Atelier "Cycle et spéciation des contaminants chimiques en milieu lagunaire", PNEC "Lagunes Méditerranéennes".

Gonzalez J-L. (2004) Coordination du rapport Intermédiaire 2004. GDR MONALISA: Bilan des actions réalisées (Octobre 2003 ó Mars 2004), 44 p.

Gonzalez J-L. (2004) Coordination du rapport final 2004. GDR MONALISA: Bilan des actions réalisées 2003 ó 2004, 81 p.

#### **2005**

##### **Actes de colloques à comité de lecture**

Garnier C., Mounier S., Lenoble V., Gonzalez J.L. Sepecher P. and J.Y. Benaïm (2005) Modelling of dissolved natural organic matter properties by a ðchimio-typeö. 1<sup>st</sup> International Workshop on Organic Matter Modeling, WOMM05, Toulon, 16-18 Novembre 2005.

Gonzalez J.L. (2005) Utilisation de la technique DGT en milieu marin: comparaison par rapport à d'autres "intégrateurs". Colloque HYDROECOLOGIE, 20 et 21 octobre 2005, Nantes.

Griscom S.B., Thebault H., Desnues A., Shine J.P., Senn D.B., Andral B., Gonzalez J-L., Kantin, R. and Sauzade D. (2005) Metal bioaccumulation in Mediterranean mussels: Application of DYMBAM and other models to *Mytilus galloprovincialis*. SETAC North America 26th Annual Meeting Environmental Science in a Global Society: "SETAC's Role in the Next 25 Years" 13 - 17 November 2005, Baltimore, MD, USA.

Huguet A., Al Sid Cheikh M., Relexans S., Garnier C., Mounier S., Gonzalez J.L. and E. Parlanti (2005) Extraction of natural organic matter from marine waters: fluorometric characterisation of the isolated fractions. 22<sup>nd</sup> International Meeting on Organic Geochemistry, 12-13 September 2005, Sevilla, Spain.

Thebault H., Griscom S.B., Desnues A., Gonzalez J-L., Andral B., Sauzade D., Kantin R., Shine J.P., Senn D.B. and Lewis C.G. (2005) Monitoring metals: mussels or passive samplers? Developing appropriate solutions to European Water Directive requirements. SETAC North America 26th Annual Meeting Environmental Science in a Global Society: "SETAC's Role in the Next 25 Years" 13 - 17 November 2005, Baltimore, MD, USA.

##### **Communications à des congrès, colloques**

Tusseau M.H., Gonzalez J.L. et Tousset N. (2005) Surveillance et étude des sites. Développement de méthodes intégratrices : Intérêt et usage des "passive samplers". Colloque HYDROECOLOGIE, Polluants chimiques dans les eaux continentales et marines, Nantes, 20-21 Octobre 2005.

##### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J.L., Chiffolleau J.F., Cozic A., Radford-Knoery J., Thouvenin B., Auger D. et Rozuel E. (2005) Modélisation de la spéciation des contaminants métalliques en milieu estuarien : application à l'argent. Séminaire du programme Seine Aval (phase III), Rouen, 7 et 8 Septembre 2005.

Gonzalez J.L. (2005) Synthèse des actions de l'atelier "Contaminants Chimiques". Séminaire PNEC "Lagunes Méditerranéennes". Sète, 26-27 Septembre 2005.

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

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

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Gonzalez J-L. (2005) Coordination du rapport Intermédiaire 2005. GDR MONALISA: Bilan des actions réalisées (Octobre 2004 ó Mars 2005), 15 p.

Gonzalez J-L. (2005) Coordination du rapport final 2005. GDR MONALISA: Bilan des actions réalisées 2004 ó 2005, 46 p.

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

## **2006**

### **Ouvrages et chapitres d'ouvrage**

Gonzalez J.L., Thouvenin B., Dange C., Chiffolleau J-F. and Boutier B. (2006) The Role of Particle Sorption Properties in the Behavior and Speciation of Trace Metals in Macrotidal Estuaries: the Cadmium Example. In "The Handbook of Environmental Chemistry Series", Vol. 5: Water Pollution, Part H (Estuaries), Wangersky P.J. (Ed.), Springer, 305p.

### **Actes de colloques à comité de lecture**

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Masset J-F, Vuillemin R. (2006). Contribution des échantillonneurs passifs aux programmes de surveillance de la qualité chimique des masses d'eau. Journées RNO, 10-12 octobre 2006, Nantes.

Schmidt S., Tixier C., Léauté F., Tronczy ski J., Gonzalez J.L., Billy I., Jouanneau J-M. (2006) Sédimentation de l'étang de Thau, de l'échelle saisonnière au siècle (PNEC Chantier Lagunes Méditerranéennes). Communication au Colloque Environnement côtier, 26-29 juillet 2006, Nantes.

### **Communications à des congrès, colloques**

Gonzalez J.L., Masset, J-F. , Cadiou , J-F., Dupont J., Gendry A., Guyomarch J., Le Piver D., Leveque J-P., Podeur C., Rolin J-F., Rousseaux P., Sauzade D. et R. Vuillemin (2006) Surveillance de la contamination chimique des eaux côtières : développement d'un Système de Fond, Régional, Autonome, de Mesure et d'Echantillonnage (FRAME). Atelier Expérimentation et Instrumentation, Brest, 30 janvier ó 1 février 2006.

Gonzalez J-L., Guyomarch J., Masset J-F. et Vuillemin R. (2006). Contribution des échantillonneurs passifs aux programmes de surveillance de la qualité chimique des masses d'eau. Journées RNO 2006, 10-12 octobre 2006, Nantes.

### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J.L. (2006). Evaluation de la contamination chimique des masses d'eau: utilisation d'échantillonneurs passifs (DGT-métaux traces). Séminaire GDR "Gestion des écosystèmes littoraux méditerranéens", 31 mars 2006, Bastia.

Gonzalez J-L, Masset J-F, Tixier C., Tronczynski J. et Munaron D. (2006) Evaluation de la contamination chimique des masses d'eau: utilisation d'échantillonneurs passifs. CSTS, Lorient, 18-19 octobre 2006.

Gonzalez J.L. (2006). Les échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau: Exemple de la technique DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour les contaminants métalliques. Séminaire GDR "CORSE"-MONIQUA, Stareso-Calvi, 26-27 octobre 2006.

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

Thouvenin B. et Gonzalez J.L. (2006) Etat d'avancement de la modélisation des contaminants chimiques dans l'estuaire de la Seine. Séminaire de restitution du programme Seine-Aval, 6-7 septembre 2006, Rouen.

### **Communications sous forme de posters**

Garnier C., Mounier S., Lenoble V., Gonzalez J.L. and P. Sepecher (2006) PROSECE: un nouveau logiciel pour modéliser les propriétés complexantes de la matière organique naturelle dissoute à l'aide d'un modèle chimio-type, Séminaire "Les Matières Organiques en France, Etat de l'Art et Perspectives", Carqueiranne, 22-24 janvier 2006.

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

Gonzalez J.L., Thouvenin B., Cossa D., Chiffoleau J.F., Baduel C., Hurel C. et Marmier N. (2006). Modélisation de la spéciation du mercure et du nickel: application du modèle MOCO. Séminaire de restitution du programme Seine-Aval, 6-7 septembre 2006, Rouen.

Gonzalez J-L., Guyomarch J., Masset J-F. et Vuillemin R. (2006). Surveillance de la contamination des masses d'eau. Automatisation d'échantillonneurs passifs. Séminaire SWIFT "Méthodes alternatives de mesures de la qualité chimique de l'eau". 22 novembre 2006, Paris.

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

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Gonzalez J-L. (2006) Coordination du rapport Intermédiaire 2006. GDR MONALISA: Bilan des actions réalisées (Octobre 2005 à Mars 2006), 17 p.

Gonzalez (2006) "Utilisation DGT", contribution au Rapport d'activité 2005 à MONIQUA (Programme Interreg III) (coordination: Kantin R. et Pergent-Martini C.) Monitoring de la qualité des eaux et de l'environnement marin. 23 p.

## **2007**

### **Revues à comité de lecture**

Gagneux-Moreaux S., Moreau C., Gonzalez J.L. and R.P. Cosson (2007) Diatom artificial medium (DAM): a new artificial medium for the diatom. *J. Applied Phycology*, 19, 5, 549-556.

Gonzalez J-L., Thouvenin B., Dange C. (2007). Rôle des particules sur le comportement et la spéciation de métaux traces: exemple du cadmium. *La Houille Blanche*, revue internationale de l'eau, n°4, 56-62.

Lafabrie C., Pergent G., Kantin R., Pergent-Martini C. and Gonzalez J-L. (2007) Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species - Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere*, 68, 2033-2039.

Schmidt S., Gonzalez J.L., Lecroart P., Tronczynski J., Billy I. and Jouanneau J.M. (2007). Bioturbation at the water-sediment interface of the Thau Lagoon: impact of shellfish farming. *Aquat. Living Resour.* 20 (2), 163-169.

Thouvenin B., Gonzalez J.L., Chiffolleau J.F., Boutier B., and P. Le Hir (2007) Modelling Pb and Cd dynamics in the Seine estuary. *Hydrobiologia*, 588, 109-124.

#### **Actes de colloques à comité de lecture**

Gonzalez J-L., Thouvenin B., Dange C. (2007). Rôle des particules sur le comportement et la spéciation de métaux traces: exemple du cadmium. Colloque SHF "Qualité des eaux marines", 22-23 janvier 2007, Paris.

Gonzalez J-L, Masset J-F., Guyomarch J. et Vuillemin R. (2007). Suivi de la contamination chimique des masses d'eau : application des techniques d'échantillonnage passif. 7ème Congrès International GRUTTEE "Suivi et Devenir des Contaminants dans l'Environnement". 29-31 octobre 2007, Pau.

Gonzalez J-L., Garnier C., Louis Y. et Mounier S. (2007). Evaluation du rôle de matière organique naturelle sur la spéciation des contaminants chimiques métalliques en milieu estuarien. VIII Colloque national de l'IHSS "Rôle et fonction des matières organiques dans l'environnement" 27-28 novembre 2007, Lyon.

#### **Communications à des congrès, colloques**

Gonzalez J-L. (2007). Modélisation du devenir des contaminants en milieu aquatique : prise compte du rôle de la matière organique naturelle. Ecole-Chercheurs "Interactions matières organiques et micropolluants", 1-4 octobre 2007, La Grande Motte.

#### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J.L., Sauzade D. (2007). Projet METROC : Evaluation des apports à la Rade de Marseille. Atelier sur les apports en contaminants à la Méditerranée, La Seyne sur mer, 5 septembre 2007.

#### **Communications sous forme de posters**

Gonzalez J.L., Boutier B., Auger D. et Thouvenin B. (2007). Etude expérimentale des relations entre la dégradation de la matière organique et la quantité de contaminants métalliques solubilisés. Séminaire de restitution du programme Seine-Aval, 5-6 septembre 2007, Rouen.

Louis Y., Garnier C., Omanovic D., Pizeta I., Lenoble V., Gonzalez J.L. et Mounier S. (2007). Analyse et modélisation des interactions Cation/métaux traces-Matière Organique Naturelle dissoute en milieu marin: intérêts de la pseudo-polarographie. VIII Colloque national de l'IHSS "Rôle et fonction des matières organiques dans l'environnement" 27-28 novembre 2007, Lyon.

#### **Communications sous forme de posters**

Sargian P., Gonzalez J.L. et Thouvenin B. (2007). Modèle MORGAN: Modélisation des contaminants organiques. Développement et résultats préliminaires. Séminaire de restitution du programme Seine-Aval, 5-6 septembre 2007, Rouen.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Boutier B., Gonzalez J.L., Auger D., Rozuel E. (2007). Concentrations en Pb et Cd dans les sédiments et les eaux interstitielles de surface de la vase Nord. Rapport d'activité 2006, Thouvenin et al. "Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants", Thème "Morpho-dynamique, cycle des vases et contaminants associés", Programme Seine-Aval 3.

Cadiou J-F. , R. Verney, JL Gonzalez, D. Sauzade, JF Masset (2007) Cahier des charges fonctionnel de la station FRAME. Rapport interne Ifremer R.INT.DOPL/LER/PAC/07-03, , février 2007.

Gonzalez J.L. (2007). Rôle des propriétés de surface des particules sur le comportement et la spéciation de métaux traces. Rapport d'activité 2006, Thouvenin et al. "Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants", Thème "Morpho-dynamique, cycle des vases et contaminants associés", Programme Seine-Aval 3.

Gonzalez J.L. (2007). Lien entre contaminants chimiques métalliques et matière organique dissoute. Rapport d'activité 2006, Thouvenin et al. "Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants", Thème "Morpho-dynamique, cycle des vases et contaminants associés", Programme Seine-Aval 3.

Gonzalez J.L. (2007). Modélisation du mercure et du nickel : Etude de sensibilité du modèle MOCO. Rapport d'activité 2006, Thouvenin et al. "Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants", Thème "Morpho-dynamique, cycle des vases et contaminants associés", Programme Seine-Aval 3.

Gonzalez J.L., Boutier B., Auger D. (2007). Evaluation de la relation stoechiométrique entre la MO dégradable et la quantité de contaminants métalliques solubilisés : expérimentation préalable. Rapport d'activité 2006, Thouvenin et al. "Contribution à l'étude de la dynamique et de la spéciation des contaminants", Thème "Morpho-dynamique, cycle des vases et contaminants associés", Programme Seine-Aval 3.

Sauzade D., Andral B., Gonzalez J.L., Galgani F., Grenz C., Budzinski H., Togola A., Lardy S., 2007. Synthèse de l'état de la contamination chimique du golfe de Marseille. Rapport Ifremer DOP/LER-PAC/07-05 ó Agence de l'eau RM&C- Vol 1 : 118p. Vol 2 86p

### **2008**

#### **Reuves à comité de lecture**

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.

#### **Ouvrages et chapitres d'ouvrage**

Garnier J., Even S., Bacq N., Servais P., Thouvenin B. et Gonzalez J-L. (2009) Cycle de la Matière organique en Estuaire de Seine, Fascicule Seine-Aval, 62p.

Dueri S., Marino D., Carafa R., Avery B., Boutier B., Cossa D., Gonzalez J-L., Knoery J., Munaron D., Tronczynski J. and Zaldívar J.M. (2008) Experimental and modelling studies to identify bioavailable contaminant concentrations and bioavailability: Towards the definition of a general scale for thresholds calculation. JRC Scientific and Technical Reports, European Commission Joint Research Centre, Institute for Environment and Sustainability, 51 p.

#### **Actes de colloques à comité de lecture**

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Vuillemin R., Masset J-F. (2008). Application des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE) pour le suivi de la contamination chimique en milieu marin. Séminaire échantillonneurs passifs et méthodes alternatives de prélèvement. CEMAGREF, Cestas, 6 février 2008.

### **Communications à des congrès, colloques**

Gonzalez J-L, Guyomarch J, Podeur C., Rousseaux P., Legrand J., Leveque J-P, Viaene J-M, Verney R., Vousdoukas M. (2008) Rôle d'événements météorologiques violents sur la contamination chimique des eaux: utilisation d'un système autonome de mesure et d'échantillonnage (Station FRAME) ó Premiers résultats. Atelier Expérimentation et Instrumentation, Toulouse, 29 mai ó 30 mai 2008.

Gonzalez J-L. (2008) Evaluation de la contamination chimique des masses d'eau: application des techniques d'échantillonnage passif. Séminaire "Accords cadre Agence de l'Eau RMC", Lyon, 27 novembre 2008.

### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J.L., (2008). Présentation du projet: "Utilisation d'échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la contamination des masses d'eau dans le cadre de la DCE. Suivi à "grande échelle" pour certains contaminants hydrophiles et métaux traces (pré-étude de faisabilité)". Séminaire Réseaux DCE, DIREN, Le Tholonet, 7-8 février 2008.

Gonzalez J-L. (2008). Cycle et spéciation des contaminants chimiques en milieu lagunaire ó Présentation de l'atelier 2.4. Journée de Restitution du Chantier Lagunes Méditerranéennes (CS du PNEC-EC2CO), Sète, 29 mai 2008.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Cambert H., Gonzalez J.L., Andral B., Turquet J. (2008) Suivi pilote des contaminants chimiques dans les organismes marins à la Réunion. Etude de faisabilité d'un réseau de surveillance par la Modiole (2003-2006). Rapport ARVAM/Ifremer pour le compte de la DIREN Réunion. 95 pp + annexes.

## **2009**

### **Ouvrages et chapitres d'ouvrage**

Denis L., Boust D., Thouvenin B., Le Hir P., Deloffre J., Gonzalez J-L. et Gillet P. (2009) Dynamic diagenetic modelling and the impact of biota, Chapter 15, p 303-322. In "Environmental Assessment of Estuarine Ecosystems: A Case study", eds C. Amiard-Triquet and P. S. Rainbow, CRC Press, 355p.

Thévenot D.R., Lestel L., Tusseau-Vuillemin M-H., Gonzalez J-L. et Meybeck M. (2009) Les métaux dans le bassin de la Seine. Collection du programme PIREN-Seine, n° ISBN 978-2-918251-06-4. 58p.

### **Actes de colloques à comité de lecture**

Blatari A-M., Garnier C., Omanovi D., Lenoble V., Cukrov N., Mounier S., Gonzalez J-L. and Pifleta I. (2009) A preliminary study of a DGT-labile trace metals distribution in the stratified Krka River estuary (Croatia). TRACESPEC 2009 Workshop, September 15-18, 2009, Mainz, Germany

Budzinski H., Soulier C., Tapie N., Vrana B., Gonzalez J-L., Munaron D. (2009) Calibration and field evaluation of POCIS and Chemcatcher passive samplers for the monitoring of polar organic compounds in water. IPSW 2009, 3<sup>rd</sup> International Passive Sampling Workshop, 27-30 mai 2009, Prague.

Casas S., Bacher C., Gonzalez J-L., Andral B., Cossa D. (2009) Coastal monitoring and water management: Dynamic energy budget models. 7<sup>th</sup> International Conference on Molluscan Shellfish Safety Nantes, 14 -19 Juin 2009.

Fouilland E. C. Bancon, T. Bouvier, M. Bouvy, M. Cantou, M.G. Cordier, J.L. Gonzalez, E. Hatey, C. Leboulanger, E. Le Floch, S. Mas, C. Maurice, B. Mostajir, J. Nouguié, D. Pecqueur, E. Rochelle-Newall, C. Rodier, C. Roques, C. Salles, M.G. Tournoud, A. Trottet, F. Vidussi (2009) Impact of an autumnal river flood on Mediterranean coastal waters of Thau lagoon. RESTHAU project. The 4th European Conference on Coastal Lagoon Research, 14- 18 décembre 2009.

Garnier C., Omanovi D., Blatari A-M., Lenoble V., Cukrov N., Mounier S., Gonzalez J-L. and Pifleta I. (2009). Multi-techniques study of the trace metal dynamic in the stratified Krka River estuary (Croatia): combination of DGT and voltammetry. 10th European Meeting on Environmental Chemistry, Limoges, 2-5 decembre 2009.

Gonzalez J-L., Boutier B. et Auger D. (2009) Rôle de la dégradation de la matière organique particulaire sur la dynamique des contaminants métalliques en milieu aquatique: étude expérimentale. Réseau Matières Organiques, Séminaire "Matières organiques et environnement", 25 - 28 janvier 2009, Ste Maxime.

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H., Turquet J., Cambert H., Andral B., Boissery P. (2009) Evaluation of chemical contamination of marine waters: "large scale" application of the DGT technique. Conference on DGT and the Environment, Sardinia, Italy , 7th to 9th October 2009.

Munaron D., Tapie N., Gonzalez J.L., Budzinski H. (2009) Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in French mediterranean coastal lagoons and seawaters. Use of passive samplers (POCIS). 4th European Conference on Coastal Lagoon Research, Montpellier, 14-18 December 2009.

Sauzade D., Andral B., Gonzalez JL., Piraud I., Verney R., Zebracki M., Cadiou JF., Boissery P. (2009) Pressure and state of the marine chemical contamination in the vicinity of a large coastal Mediterranean city, the case of Marseilles. Impact of large coastal Mediterranean cities on marine ecosystems ? Alexandria, Egypt 10-12 February 2009.

Tapie N., Munaron D., Gonzalez J.L., Budzinski H. (2009) Application of POCIS for the monitoring of pesticides, pharmaceuticals and alkylphénols in marine water. SETAC Europe 19th Annual Meeting, Goteborg, 31 may ó 4 june 2009.

Vousdoukas M.I., Gonzalez J.L., Meulé S., Pinazo C., Sauzade D., Verney R., (2009) Inter-calibration/comparison of acoustic and optical turbidity sensors. 41st International Liege Colloquium on Ocean Dynamics. Liege, 4-8 May, 2009.

#### **Communications à des congrès, colloques**

Gonzalez J-L. (2009) Cycle et spéciation des contaminants chimiques dans la lagune de Thau Colloque de de restitution PNEC Chantier Lagunes Méditerranéennes Montpellier, 7 mai 2009.

Pernet F., Barret J., Le Gall P., Malet N., Pastoureau A., Munaron D., De Lorgeril J., Bachère E., Vaquer A., Huvet A., Corporeau C., Normand J., Boudry P., Moal J., Quéré C., Quillien V., Daniel J-Y., Gonzalez J-L. (2009) Approche multidisciplinaire du phénomène de mortalité massive d'huîtres en Méditerranée. Journées conchyliques 8-9 Décembre 2009, Nantes.

Thouvenin B. et Gonzalez J.L. (2009) Modélisation de la biogéochimie des contaminants : bilan de l'existant et perspectives. Comité d'Orientation Recherche et Surveillance (CORS) "Contaminants Chimiques", 8-9 décembre 2009, Sète.

#### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J-L. (2009). Évaluation de la contamination chimique des masses d'eau: application des techniques d'échantillonnage passif. Séminaire ONEMA, Nantes, 2-3 juin 2009.

Gonzalez J-L. (2009). Les techniques d'échantillonnage passif en soutien à la mise en œuvre DCE-DOM: La Réunion-Guyane-Mayotte. Séminaire ONEMA DCE DOM, Nantes, 9-10 juin 2009.

Munaron D., Gonzalez J-L., Fouilland E., Tournoud M-G., Joux F. (2009) Apports de pesticides et de métaux traces à l'étang de Thau lors d'une crue de la Vène. Résultats préliminaires. Séminaire RESTHAU, Montpellier, 10 juillet 2009.

#### **Communications sous forme de posters**

Gonzalez J-L, Guyomarch J, Legrand J., Podeur C., Rousseaux P., Verney R., Viaene J-M (2009). FRAME ó Autonomous benthic station for physico-chemical measurements and passive sampling: Assessing the impact of weather events on chemical contamination of water. Conference on DGT and the Environment, Sardinia, Italy , 7th to 9th October 2009.

#### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Andral B., Turquet J., Cambert H., Gonzalez J-L., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J. Cuet P., Bigot L., Nicet J-B., Sartoretto S. et Galgani J-F. (2009). Caractérisation de l'état de référence biologique des masses d'eau côtières au regard de la Directive Cadre sur l'Eau. Etude pilote, Rapport d'avancement. Juin 2009. 17p.

Fouilland E., Tournoud M.G. et Gonzalez J-L. PROJET EC2CO RESTHAU (2009) Rapport 2008-2009 Impact des eaux de crue sur le réseau microbien de la lagune de Thau . Suivi et impact de la crue de la Vène de Novembre 2008.

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

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

Sargian P., Gonzalez J-L., Thouvenin B., Mounier S. Modèle MORGAN (2009): Modélisation du comportement des contaminants organiques dans la colonne d'eau: Application en zone littorale méditerranéenne. Rapport de fin de contrat Université du Sud Toulon Var, contrat n°2008-3-30882507, 52p.

Turquet J., Gonzalez J-L., Cambert H. et Jamon A. (2009) Définition des réseaux de surveillance «qualité des masses d'eau côtières» de Mayotte, Rapport intermédiaire 2009, 17p.

### **2010**

#### **Reuves à comité de lecture**

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

#### **Actes de colloques à comité de lecture**

Belzunce M.J., Montero N., Gonzalez J-L., Larreta J., Franco J. (2010). Application of passive samplers for labile metal fraction evaluation in estuarine waters: an example at the bay of Biscay (North-eastern Spain). 15<sup>th</sup> International Conference on Heavy Metals in the Environment, 19-23 September 2010, Gdansk, Poland.

Blatari A-M., Omanovi D., Garnier C., Lenoble V., Cukrov N., Mounier S., Gonzalez J-L. and Pifleta I. (2010) Vertical distribution of trace metals in the Krka river estuary (Croatia) accessed by DGT and voltammetry. 11th European Meeting on Environmental Chemistry, Portorofl, 8-11 december 2010.

Fouilland E., C. Alves de Souza, C. Bonnet, T. Bouvier, M. Bouvy, S. Boyer., M. Cantou, E. Le Floch., J.L. Gonzalez, L. Guillou, E. Hatey, C. Leboulanger, H. Liu, S. Mas, C. Maurice, B. Mostajir, J. Nougier, D. Pecqueur, R. Pete, E. Rochelle-Newall, M.G. Tournoud, . Rodier, C. Roques, C. Salles, A. Trottet, C. Vasseur, F. Vidussi (2010) Impact des eaux de rivières (en crue ou à l'étiage) sur les communautés microbiennes de la lagune de Thau: de l'observation à l'expérimentation ó projet RESTHAU. Colloque de restitution du programme EC2CO 2010, 23-25 novembre 2010.

Garnier C., Omanovic D., Blataric A., Zhao H., Lenoble V., Cukrov N., Gonzalez J-L., Mounier S. and Pifleta I. (2010) Trace metal dynamic in the stratified Krka River estuary (Croatia): an integrated approach by voltammetry, DGT and fluorescence spectroscopy. 39th CIESM Congress, Venice, 10-14 May 2010.

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H., Andral B., Boissery P. (2010) Utilisation des échantillonneurs passif pour l'évaluation de la contamination chimique des eaux marines: application à la Méditerranée française. 39th CIESM Congress, Venice, 10-14 May 2010.

Gonzalez J-L, Guyomarch J, Legrand J., Podeur C., Rousseaux P., Verney R., Viaene J-M (2010). FRAME: Autonomous benthic station for assessing the impact of weather events on chemical contamination of water. 20<sup>th</sup> SETAC Europe Annual Meeting óScience and Technology for Environmental Protection, Seville, 24-27 mai 2010.

Schmidt S., Tronczynski J., Thouvenin B., Gonzalez J.L. (2010) Sediment dating in coastal waters: how far is <sup>210</sup>Pb reliable? The 41<sup>st</sup> International LIEGE Colloquium on Ocean Dynamics, Liège, University Campus, May 4-8 2009.

#### **Communications à des congrès, colloques**

Tronczynski J., Carlotti F., Radakovitch O., Angeletti B., Chiffolleau J-F., Harmelin-Vivien M., Gonzalez J-L., Quéguiner B., Strady E., Tiano M., Tixier C., Veron A. (2010) POTOMAC: Rôle du plancton dans le Transfert trophique des contaminants en Méditerranée nord occidentale. Colloque de restitution du programme EC2CO 2010, 23-25 novembre 2010.

Présentation du projet EMESTOX (2010). Echantillonneurs passifs pour la Mesure des Substances chimiques et de la TOXicité associée dans l'eau et les effluents industriels. Coordination H. Budzinski. Pollutec 30 novembre- 3 décembre 2010.

#### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J-L. et Cossa D. (2010). FRAME (Système de Fond, Régional, Autonome de Mesure et d'Echantillonnage) Station benthique autonome: mesures physico-chimiques et échantillonnage passif: Evaluation de l'impact d'événements climatiques (crues, tempêtes) sur la contamination des masses d'eau. Réunion plénière ANR-EXTREMA, Toulouse, 4 et 5 février 2010

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. Andral B. (2010). Application des techniques d'échantillonnage passif pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. Journée technique AERM/IFREMER, Marseille, 9 mars 2010.

Gonzalez J-L (2010) Modélisation de la dynamique et de la spéciation des contaminants chimiques (métaux et organiques). Groupe de travail "Biodisponibilité" - ONEMA - 14 Octobre 2010.

Gourlay-Francé C. et Gonzalez J-L. (2010). Echantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants chimiques dissous dans l'eau: Validité des techniques, possibilités d'utilisation à grande échelle. Séminaire ONEMA "Journées Micropolluants Aquatiques", Paris, 10-12 mars 2010.

### **Communications sous forme de posters**

Gonzalez J-L, Guyomarch J, Podeur C., Rousseaux P., Legrand J., Viane J-M., Verney R. (2010). Station benthique FRAME (système autonome de mesure et d'échantillonnage passif). Evaluation de l'impact d'événements météorologiques violents sur la contamination chimique des eaux. Colloque sur la Flotte océanographique française, 3 -4 mars 2010, Marseille.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Andral B., Cuet P., Bigot L., Gonzalez J-L., Nicet J-B., Turquet J. et Galgani J-F. (2010) "Caractérisation de l'état de référence biologique des masses d'eau à la Réunion au regard de la DCE. Convention IFREMER/DIREN n° 07/1216865/TF.40 p.

Boutier B., Auger D., Rozuel E., Gonzalez J.L., Breteau J. (2010). Cadmium au large de Boyardville. Contrat "Suivi triennal de l'élément cadmium dans le continuum Riou mort /Lot/Garonne/Estuaire Gironde/Seudre et Charente." . Rapport "Défi cadmium" 15 p.

Gonzalez J-L. (2010) Contribution au rapport "Impact des apports continentaux soudains sur le Réseau Microbien de la lagune de Thau (RESTHAU)" Projet de Recherche EC2CO. Rapport Final. Contrat de Collaboration CNRS n° 041572 et IFREMER n°09/1217846.

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

Miège C., Mazzella N., Schiavone S., Coquery M., Ghestem J-P., Togola A., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Munaron D., Tixier C., Lepot B., Lalere B., Lardy-Fontan S. (2010). Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs ó application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Rapport Aquaref, Avril 2010, 22p.

Pernet F., Barret J., Le Gall P., Malet N., Pastoureaud A., Munaron D., De Lorgeril J., Bachere E., Vaquer A., Huvet A., Corporeau C., Normand J., Boudry P., Moal J., Quere C., Quilien V., Daniel J-Y., Pepin J-F., Saulnier D., Gonzalez J-L. (2010). Mortalité du naissain de Huître creuse *Crassostrea gigas* dans l'étang de Thau en 2009.

Tronczynski J., Carlotti F., Radakovitch O., Angeletti B., Chiffolleau J-F., Harmelin-Vivien M., Gonzalez J-L., Quéguiner B., Tiano M., Tixier C., Veron A. (2010) POTOMAC: Rôle du plancton dans le Transfert trophique des contaminants en Méditerranée nord occidentale. Rapport d'activité 2010 Projet POTOMAC.

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

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

2011

### Reuves à comité de lecture

Cossa D., Radakovitch O., Bouloubassi I., Bancon-Montigny C., Cadiou J.-F., Charmasson S., Dachs J., Elbaz-Poulichet F., Fowler S., Gonzalez J.-L., Heimbürger L.-E., Méjanelle L. Migon C., Thébault H., and Tronczy ski J. (2011). Influence of chemical contaminants, In Marine Ecosystems Responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. The MERMEX Group. Progress in Oceanography, 91, 2, 97-166.

### Actes de colloques à comité de lecture

Belzunce M.J., Montero N., Gonzalez J-L., Larreta J., Franco J. (2011). Application of DGTs for labile metal fraction evaluation in 13 estuarine waters: an example from the Southeastern Bay of Biscay. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium. 11-14 May 2011, Krakow, Poland.

Dabrin A., Ghestem J-P., Gonzalez J-L., Coquery M. (2011) Passive Sampler Intercomparison Exercise - Results for Metals. Final Workshop "Passive Sampler Intercomparison Exercise", Nantes, 23 novembre 2011.

Gonzalez J-L., Guyomarch J., Podeur C., Rousseaux P., Legrand J., Viane J-M., Verney R. (2011) Évaluation du rôle d'événements météorologiques violents sur la contamination chimique des masses d'eau : développement d'un Système de Fond, Régional, Autonome, de Mesure et d'Échantillonnage (Station FRAME) ANR EXTREMA Colloque de restitution finale" Episodes météo-climatiques extrêmes et redistribution des masses sédimentaires et des polluants associés au sein d'un système côtier, Cadarache, 4-5 mai 2011.

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2011) Potentiel des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE, POCIS) en milieu marin: exemples d'utilisation "grande échelle" (façade Méditerranée, DOM). Séminaire Aquaref "Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement", Nantes, 24 novembre 2011.

Lardy-Fontan S., Lepot B., Mazzella N., Munaron D., Miège C., Schiavone S., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Lalere B., Tixier C., Togola A., Coquery M. (2011) QA/QC in the AQUAREF inter comparison exercise. Final Workshop "Passive Sampler Intercomparison Exercise", Nantes, 23 novembre 2011.

Mazzella N., Munaron D., Miège C., Schiavone S., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Lalere B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Tixier C., Togola A., Coquery M. (2011). Exercice d'intercomparaison *in situ* d'échantillonneurs passifs ó application pour l'échantillonnage des pesticides. XXXIème congrès du Groupe Français des Pesticides, 25-27 mai 2011, Orléans.

Miège C., Mazzella N., Schiavone S., Coquery M., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Munaron D., Tixier C., Lalere B., Lardy-Fontan S., and Lepot B. (2011) An in situ intercomparison exercise for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. 4<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium. 11-14 May 2011, Krakow, Poland.

Miège C., Mazzella N, Schiavone S., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Lalère B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Munaron D., Tixier C., Coquery M. (2011). Exercice d'intercomparaison *in situ* d'échantillonneurs passifs pour le suivi des métaux, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des pesticides dans les eaux de surface. Séminaire Aquaref "Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement", Nantes, 24 novembre 20011.

Montero N., Belzunce M., Larreta J., Franco J., Gonzalez J-L. (2011). Evaluation of DGTs suitability as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the Water

Framework Directive. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium. 11-14 May 2011, Krakow, Poland.

Tapie N., Munaron D., Turquet J., Cambert H., Luglia M., Gonzalez J.L., Budzinski H. (2011) Avantages de l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour le suivi de la contamination en pesticides des eaux littorales. XXXXIème congrès du Groupe Français des Pesticides ó 25-27 mai 2011, Orléans.

Tapie N., Munaron D., Turquet J., Cambert H., Luglia M., Gonzalez J.L., Budzinski H. (2011). Avantages de l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour le suivi de la contamination en pesticides des eaux littorales. GFP 2011, 40eme Colloque National du groupe français des pesticides, 21-24 Novembre 2011, Pau, France.

Tixier C., Gonzalez J-L, Tronczynski J., Munaron D., Berho C., Lalère B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Margoum C., Mazzella N., Miège C., Staub P-F. (2011) Séminaire AQUAREF « Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement » 24 novembre 2011, Nantes- Actes et synthèse des discussions. Rapport convention ONEMA-Ifremer 2011, 22 p.

### **Communications à des congrès, colloques**

Gonzalez J-L. (2011) Utilisation des techniques d'échantillonnage passif pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. Séminaire GDR EXECO 2011 "Effets biologiques des contaminants chimiques sur le continuum eau douce - eau marine: estuaires atlantiques", Arcachon, 7-8 avril 2011.

Gonzalez J-L, Guyomarch J, Podeur C., Rousseaux P., Legrand J., Viane J-M, Verney R. (2011) Evaluation du rôle d'événements météorologiques sur la contamination chimique des masses d'eau: développement d'un Système de Fond, Régional, Autonome, de Mesure et d'Echantillonnage (Station FRAME) ANR EXTREMA, Colloque final,, 4-5 mai 2011, Cadarache.

Mazzella N., Munaron D., Miège C., Schiavone S., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Lalere B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Tixier C., Togola A., Coquery M. (2011). Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs ó application pour l'échantillonnage des pesticides. XXXXIème congrès du Groupe Français des Pesticides ó 25-27 mai 2011, Orléans.

### **Communications à des séminaires, groupes de travail**

Gonzalez J-L. (2011) Les techniques d'échantillonnage passif: Application à l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. GT ONEMA Eaux littorales, 24 mars 2001, Paris.

Gonzalez J-L. (2011) Application des techniques d'échantillonnage passif pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau: cas des DOM/TOM. Séminaire inter DOM, ONEMA, 27-28 avril 2011.

### **Communications sous forme de posters**

Montero N., Belzunze-Segarra M. J., Gonzalez J-L., Garmendia J.M. Menchaca I., Franco J. (2011) Application of Evaluation of DGTs and bioassays to characterize the impact of an effluent plume in an estuarine system. Séminaire Aquaref "Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement", Nantes, 24 novembre 2011.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Belzunze M.J., Boutier B. Gieske H., Gonzalez J-L., Jonson P., Mason C., Monteyne E., Schmolke S. and Schubert B. (2011) Sediment dynamic in relation to sediment trend monitoring. ICES Cooperative Research Report n°308 , May 2011, 34p.

Bocquene G., Gonzalez J-L., Claisse D. (2011) Recommandations pour l'adaptation de la surveillance chimique de la DCE au contexte des DOM. Rapport final - Convention 2010 - Action 19. Onema, Ref. Convention Onema-Ifremer 2010.

Gonzalez J-L., Munaron D., Sargian P., Guyomarch J., Van Ganse S., Andral B., 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.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H. (2011) PROJET PEPS *Guyane* - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagnes Juillet et Novembre 2010. Convention IRD / Ifremer 2010, Rapport Final RST.RBE/BE/CM/2012-06/TOULON, 54p.

Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, Lardy-Fontan S. (2011). Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Final Aquaref, Action II-B01-Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse, 80p.

Munaron D., Hubert M., Gonzalez J-L., Tixier C. (2011). Mise en place d'un site marin (Etang de Thau) dans le cadre de l'essai interlaboratoires sur les échantillonneurs passifs (EIL AQUAREF). Rapport d'étape - Convention 2010 - Action 9.

Pairaud I., Andral B., Cadiou J-F., Chiffolleau J-F., Cossa D., Fraysse M., Gonzalez J-L., Podeur C., Verney R., Thouvenin B., Vousdoukas M., Zembracki M. (2011). Rapport projet GIRAC, Tâche 6 : Contaminants chimiques et quantification des apports et modélisation.

## 2012

### Reuves à comité de lecture

Fouilland E., Trottet A., Bouvier T., Bouvy M., Gonzalez J-L., Le Floch E., Mas S., Mostajir B., Nouguié J., Pecqueur D., Rochelle-Newall E., Roques C., Rodier C., Bancon-Montigny C., Salles C., Tournoud M.G. and Vidussi F. (2012). Impact of a river flash flood on microbial carbon and nitrogen production in the mixing zone of a Mediterranean Lagoon (Thau Lagoon, France). *Estuar Coast Shelf Sci.*, 113, 192-204.

Miège C., Mazzella N., Schiavone S., Dabrin A., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C, Gonzalez J-L., Lalere B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Munaron M., Tixier C., Coquery M. (2012) An in situ intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. *Trends in Analytical Chemistry*, 36, 128-143.

Montero N., Belzunce-Segarra M. J., Gonzalez J-L., Larreta J. and Franco J. (2012) Evaluation of Diffusive Gradients Thin-Films (DGTs) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin*, 64(1), 31-39.

Munaron D., Tapie N., Budzinski H., Andral B., and Gonzalez J.-L. (2012). Pharmaceuticals, Alkylphenols And Pesticides In Mediterranean Coastal Waters : Results From A Pilot Survey Using Passive Samplers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 114, 82-92.

### Ouvrages et chapitres d'ouvrage

Belzunce-Segarra M-J., Montero N., Gonzalez J-L., Larreta J., Franco J. and Borja A. (2012) Advantages of Using Passive Samplers in Comparison with Spot Sampling for Metal Evaluation in Estuarine Waters: An Example from the Bay of Biscay (North-eastern Spain). Chapt 8 In : *Heavy Metals in the Environment, Selected Papers from the ICHMET-15 Conference*.

### Communications à des congrès, colloques

Montero N., Belzunce-Segarra M-J., Gonzalez J-L., Garmendia J-M, Menchaca I. and Franco J. (2012). Application of passive samplers and bioassays to characterize the impact of an effluent plume: an example in the port area of the Oiartzun estuary (Southeastern Bay of Biscay). *PORTONOVO*,

Present and future of Port water quality management in the EU Atlantic area. 9-10 February 2012, Santander, Spain.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Andral B., Fiandrino A., Roque D'Orbcastel E., Pairaud I., Galgani F., Gonzalez J-L., Bouchoucha M. (2012). Partenariat Ifremer - Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse : Recherche-Surveillance-Expertise. 15 années au service de la Méditerranée. réf. RST.ODE/LER-PAC/12-20, 79p.

Cambert H., Turquet J., Gonzalez J-L., Jamon A., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J., (2012) Réseau Hydrologique du Littoral Mahorais (RHLM) ó Rapport final Tranche ferme - campagne novembre 2011. Juin 2012, 71p + annexes.

Gonzalez J-L. (2012) Contribution au rapport final, ANR EXTREMA "Episodes météo-climatiques extrêmes et redistribution des masses sédimentaires et des polluants associés au sein d'un système côtier". Janvier 2007 ó juin 2011. Programme Vulnérabilité : milieux et climat 2006 de l'ANR, Contrat N° ANR-06-VULN-005.

Gonzalez J-L. (2012) Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) en milieu marin : journées de formation et guide terrain. Rapport final Convention Ifremer/AQUAREF 2011. 31p.

Gonzalez J-L., Cambert H., Jamon A., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., Turquet J. (2012). Evaluation de la contamination chimique des eaux Mahoraises grâce aux techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) - Campagne novembre 2011. Rapport Final, Contrat PARETO/Ifremer n° 12/3211894/F, 45p.

Gonzalez J-L. Munaron D., Podeur C., Tapie N., Budzinski H., Maruszczak N., Montero N., Belzunce M-J (2012) Contribution au développement et à l'amélioration des techniques d'échantillonnage passif (DGT et POCIS). Rapport Final AQUAREF 2011, 61p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H. (2012) PROJET PEPS *Guyane* - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagne Juillet 2010 (Période Humide). Convention IRD/Ifremer 2010, Mars 2012 ó RST.RBE/BE/CM/2012-02/TOULON, 29p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., Van Ganse S., Luglia M. (2012) PROJET PEPS *Guyane* - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagne Octobre 2009. Convention IRD/IFREMER N° réf 10/1218624/F, Mars 2012 ó RST.RBE/BE/CM/2012-01/TOULON, 70p.

Ropert M., Gonzalez J-L., Cambert H., Turquet J., Andral B., Duval M., Bocquene G., Vermetot C., Scolas P., Le Goff R., Maurel L., Talec P. (2012). Fascicule technique pour la mise en oeuvre du réseau de contrôle surveillance DCE "Contaminants Chimiques". réf. RST-DOI/2012-07, 75p.

## **2013**

### **Reuves à comité de lecture**

Fouilland E., Trottet A., Bouvier T., Bouvy M., Gonzalez J-L., Hatey E., Le Floch E., Mas S., Mostajir B., Nougulier J., Pecqueur D., Rochelle-Newall E., Roques C., Sallès C., Tournoud M.G. and Vidussi F. (soumis). Assessment of microbial carbon and nitrogen dynamic in Mediterranean lagoon waters during an autumnal river flash flood event. *Research in Microbiology*.

Guyomarch J., Corre A-L, Laes A, Podeur C. and Gonzalez J-L. (2013). Analysis of organic contaminants in marine environment: development of automated systems for sampling and Stir Bar Sorptive Extraction. *Spectra Analyse*, 291, 28-33.

Montero N., Belzunce-Segarra M. J., Gonzalez J-L., Menchaca I., Garmendia J.M., Etxebarria N., Nieto O. and Franco J. (2013) Application of Toxicity Identification Evaluation (TIE) procedures for the characterization and management of dredged harbor sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 71, 259-268.

#### **Actes de colloques à comité de lecture**

Dabrin A., Gonzalez J-L., Ghestem J-P., Huer E., Balaam J., Peinerud E., Allan I.J., Schintu M., Belzunce-Segarra M-J., Chhim N., Miège C., Coquery M. (2013) Monitoring of metals in surface waters: an in situ intercomparison exercise on passive samplers. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

Foan L., Gonzalez J-L. (2013) Comparison between measurements with passive sampling devices (DGT, POCIS, SBSE) and biota: State of the art and review of available data. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

Gonzalez J-L., Laës-Huon A., Podeur C., Rousseaux P., Forest B., Bignon L., Guyomarch J. (2013) Development of automated technique for sampling and Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE): Analysis of organic contaminants in aquatic environment. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

Gonzalez J-L, Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2013) Evaluation of chemical contamination of waters: "Large scale" application of the passive sampling techniques. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

Gonzalez J-L., Montero N., Belzunce-Segarra M.J., Marco-Miralles F. (2013) Evaluation of diffusive gradients in thin-films (DGTs) for the measurement of Hg within the Water Framework Directive: laboratory and field experiences. 6<sup>th</sup> International Passive Sampling Workshop and Symposium, 26-29 June 2013, Bordeaux, France.

Guyomarch J., Corre A-L, Laes A, Podeur C. and Gonzalez J-L. (2013). Analysis of organic contaminants in marine environment: development of automated systems for sampling and Stir Bar Sorptive Extraction. 2<sup>nd</sup> Stir Bar Sorptive Extraction (SBSE) Meeting, Paris, 11-12 February 2013.

Montero N., Belzunce -Segarra, M.J., Gonzalez J-L., Garmendia, J.M., Menchaca, I., Franco J., (2013). Characterization of the impact of an effluent plume by means of DGTs and Bioassays: an example in the Oiartzun estuary (Southeastern Bay of Biscay). DGT Conference 2013. Conference on DGT and the Environment, 9-11 July 2013, Lancaster University, UK.

Munaron D., Hubert M., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., Andral B., Gonzalez J.L. (2013) Assessment of chemical contamination of French coastal lagoons using passive sampling techniques. 40th CIESM Congress. Marseille, France, 28 October - 1 November 2013.

Munaron D., Hubert M., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., Andral B., Gonzalez J.L. (2013) Passive samplers as a useful tool to better characterize the water chemical contamination of French Mediterranean coastal lagoons. VIe EUROLAG Conference, Coastal Lagoon Domain and Properties: from fundamental research to policy implementation, 16-19 December 2013, Lecce, Italy.

Thouvenin B., Pairaud I., Jany C., Verney R., Pinazo C., Ardhuin F., Fraysse M., Zebracki M., Chiffolleau J-F., Garnier C., Tronczynski J., Cossa D., Gonzalez J.L. Sauzade D. and Andral B. (2013) Export of chemical contaminant from a big Mediterranean city. Modelling of dissolved and particulate

transport in the bay of Marseille (France). 40th CIESM Congress. Marseille, France, 28 October - 1 November 2013.

### **Communications à des congrès, colloques**

Gonzalez J-L (2013). Surveillance de la contamination chimique des milieux aquatiques: Les techniques d'échantillonnage passif "un énorme pouvoir de concentration". Euromaritime, 1er Salon Européen de l'économie de la mer, 5-7 février 2013, Porte de Versailles, Paris.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Gonzalez J-L. (2013) Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif. Rapport d'avancement AQUAREF 2012, 15p.

Gonzalez J-L., Foan L. (2013) Evaluation de la contamination des eaux : Comparaison des mesures par échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) et des mesures dans le biote - Etat de l'art et bilan des données disponibles. Rapport d'étape AQUAREF 2012, 34 p.

Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H. (2013) Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation DGT, POCIS, SPMD, SBSE): substances DCE et pharmaceutiques. Rapport Intermédiaire AQUAREF 2012, 51 p.

Gonzalez J-L., Laës-Huon A., Podeur C., Rousseaux P., Forest B., Bignon L. et Guyomarch J. (2013) Automatisation de la technique SBSE pour l'analyse des composés organiques dans les eaux ("valise SBSE"). Rapport d'étape AQUAREF 2012, 13 p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H. (2013) PROJET PEPS *Guyane* - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE, POCIS). Application et soutien à la mise en place de la DCE - Campagne 2011-2012.

Gonzalez J-L., Bouchouca M., Chiffolleau J-F., Andral B. (2013) Expérimentation RINBIO 2011. Suivi de la cinétique de contamination chimique de moules (*Mytilus galloprovincialis*): Synthèse des mesures de contaminants chimiques dans l'eau. Rapport final Convention Ifremer/AERMC, 109 p.

Moreton B., Gonzalez J-L., Fernandez J-M., Pluchino S., Kaplan H. (2013) Utilisation d'échantillonneurs passifs en tant qu'indicateur de la pression chimique liée à l'activité minière en Nouvelle Calédonie. Rapport final. Programme ADIIP (Amélioration/Développement d'Indicateurs d'Impacts et de Pression), CNRT « Le nickel et son environnement (2009), 75p.

Munaron D., Hubert M., Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J. (2013) PEPS-LAG : Projet échantillonneurs passifs pour la surveillance de la contamination chimique des lagunes méditerranéennes. Rapport Ifremer RST/LER/LR 13-01, Convention cadre Ifremer/AERMC, Février 2013, 81p.

## **2014**

### **Reuves à comité de lecture**

Montero N., Belzunce-Segarra M-J., Gonzalez J-L., Garmendia J.M., Menchaca I. (soumis). Field application of emerging tools (DGTs, bioassays and TIEs) for water quality assessment in the Oiartzun estuary (northern Spain). Environmental Science and Pollution Research.

### **Actes de colloques à comité de lecture**

Deborde J., Pineau S., Grolleau A-M., Refait P., Caplat C., Basuyaux O., Mahaut M-L., Le Glatin S., Bustamante P., Gonzalez J-L., Brach-Papa C., Honore P. (2014) Transfert des éléments métalliques constitutifs des anodes galvaniques vers l'environnement marin : programme TALINE. 6èmes Journées "Protection Cathodique", Antibes Juan-les-Pins, 24 juin 2014.

### **Communications à des congrès, colloques**

Tixier C., Gonzalez J-L. and Brant Jan (2014) The use of PS as routine tools in large monitoring programmes (organics and metals). Workshop on Passive Sampling techniques for monitoring of contaminants in the aquatic environment: Achievements to date and future perspectives. Organised jointly by NORMAN Network and AQUAREF, 27-28 November 2014, Lyon, France.

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Abarnou A., Bocquene G., Champin M., Durand G., Gonzalez J-L., Le Moigne M., Masson J-C., Priou P. et Tixier C. (2014) Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises - Rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales de la métropole et des DOM.

Gonzalez J-L. (2014) Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif ó Rapport final AQUAREF 2013 ó 19 p.

Gonzalez J-L. et Brach-Papa C. (2014) Impact de la dissolution d'anodes galvaniques (Al-Zn-Au): apports en métaux lourds au milieu marin. Résultats des mesures de métaux traces dans l'eau de mer (technique DGT et analyses sur prélèvements ponctuels). TALINE Phase B, Rapport Février 2014, 8 p.

Gonzalez J-L., Laës-Huon A., Podeur C., Rousseaux P., Forest B., Bignon L. et Guyomarch J. (2014) Développement de la technique SBSE: automatisation, extension de la technique aux composés polaires ("valise SBSE") ó Rapport Final AQUAREF 2014 ó 51 p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J. (2014). Evaluation de la contamination chimique des eaux martiniquaises par les techniques d'échantillonnage passif - Application et soutien à la mise en place de la Directive européenne Cadre sur l'Eau. Campagne mai-juillet 2012. Rapport de contrat Ifremer/ Deal, ODE, CACEM n° 2011/5210852. Janvier 2014, 87p.

Gonzalez J-L., Guyomarch J., Tapie N., Budzinski H. (2014) Evaluation de la contamination chimique des eaux de la Baie de Fort de France par les techniques d'échantillonnage passif Contribution à la mise en place du réseau de suivi du Contrat de la Baie de Fort-de-France: volet milieu marin. Campagnes juin, septembre, décembre 2012. Janvier 2014, 72p.

### **2015**

#### **Reuves à comité de lecture**

Dang D. H., Schäfer J., Brach-Papa C., Lenoble V., Durrieu G., Dutruch L., Chiffolleau J-F., Gonzalez J-L., Mullot J-U., Mounier S. and Garnier C. (2015) Evidencing the impact of coastal polluted sediments onto mussels through Pb stable isotopes composition. *Environmental Science and Technology*, 49(19), p 11438-11448.

Deborde J., Caplat C., Refait P., Basuyaux O., Grolleau A-M., Mahaut M-L., Bustamante P., Brach-Papa C., Gonzalez J-L., Pineau S. (2015) Impact of galvanic anode dissolution to metallic trace element concentrations in marine waters. *Water Air and Soil Pollution*, 226, p. 1-14.

Miège C., Mazzella N., Allan I., Dulio V., Smedes F., Tixier C., Vermeirssen E., Brant J., O'Toole S., Budzinski H., Ghestem J-P., Staub P-F., Lardy-Fontan S., Gonzalez J-L., Coquery M. and Vrana B. (2015). Position paper on passive sampling techniques for the monitoring of contaminants in the aquatic environment - Achievements to date and perspectives. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 8, p 20-26.

#### **Chapitres d'ouvrages**

Gonzalez J-L. (2015) Evaluation des concentrations en métaux traces dans l'eau par une technique d'échantillonnage passif (DGT) in "Etude de la contamination par les éléments traces en Méditerranée

à l'aide d'organismes bio-intégrateurs" (Coordinateurs: Kantin R., Pergent G. et Pergent-Martin C.), Union des Océanographes de France, Paris 2015. ISBN 978-2-9510625-2-8. p 39-53.

Kantin R., Pergent G. et Pergent-Martin C., Gonzalez J-L., Baino R. et Barghigiani C. (2015) Objectifs du programme sur l'utilisation des bio-intégrateurs et argumentaire sur les contaminants pris en compte. Compartiments, lieux de prélèvements et protocoles d'analyse in "Etude de la contamination par les éléments traces en Méditerranée à l'aide d'organismes bio-intégrateurs" (Coordinateurs: Kantin R., Pergent G. et Pergent-Martin C.), Union des Océanographes de France, Paris 2015. ISBN 978-2-9510625-2-8. p 11-38.

#### **Actes de colloques à comité de lecture**

Botta F., Abarnou A., Bocquené G., Champin M., Durand G., Gonzalez J-L., Masson J-C., Priou P., Tixier C., Le Moigne M., Tapie N., Lestremou F., Andres S., Devier M-H, Labadie P., Vuillet E., Amouroux D., Monperrus M., Budzinski H. and Dulio V. (soumis) Marine monitoring campaign in France and French overseas departments: more than 10000 data from grab and passive sampling. SETAC Europe 25th Annual Meeting, 3-7 may, Barcelona, Spain.

Gonzalez J-L., Foan L., Montero N.; Belzunce-Segarra M-J. (2015) "Large scale" application of the passive sampling techniques: Evaluation of DGT technique as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of water bodies. DGT Conference 2015 "From DGT Research to Environmental Assessment", 28th September to 1st October - Donostia-San Sebastián (Spain).

Montero N., Belzunce-Segarra M-J., Gonzalez J-L., Garmendia J-M., Menchaca I. and Franco, J. (2015) The integration of passive samplers and bioassays to evaluate the water quality of an estuary affected by an effluent plume: case study in the Oiartzun estuary (southeastern Bay of Biscay). SETAC Europe 25<sup>th</sup> Annual Meeting, 3-7 May 2015, Barcelona, Spain.

Montero N., Gonzalez J-L., Belzunce-Segarra M-J., Marco-Miralles F. (2015) Advances in the use of Diffusive Gradients in Thin-films (DGTs) for the measurement of Hg within the Water Framework Directive: laboratory and field experiments. DGT Conference 2015 "From DGT Research to Environmental Assessment", 28th September to 1st October - Donostia-San Sebastián (Spain).

Richir J., Lepoint G., Donnay A., Lejeune P., Gonzalez J-L, Bouchoucha M., Chiffolleau J-F, Andral B. and Gobert S. (2015) Trace metal speciation ? An essential aspect of biomonitoring to avoid hazardous conclusions. DGT Conference 2015 "From DGT Research to Environmental Assessment", 28th September to 1st October - Donostia-San Sebastián (Spain).

#### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Ghestem J-P., Yari A., Lardy Fontan S., Guigues N., Dabrin A. et Gonzalez J-L. (2015) Proposition de document normatif pour l'échantillonnage passif des métaux dans l'eau ó Rapport AQUAREF 2014, Novembre 2015, 9 p.

Gonzalez J-L., Brach-Papa C. et Munaron D. (2015) Suivi des contaminants métalliques dans le cadre de l'opération de dragage d'une portion du canal de Cadariège. Rapport Ifremer RST-LER/LR 15-36., Novembre 2015, 21p.

Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H. (2015) Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques. Rapport final AQUAREF 2015, 96 p.

Gonzalez J-L. et Foan L. (2015) Evaluation de la contamination des eaux : Comparaison des mesures par échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) et des mesures dans le biote - Etat de l'art et bilan des données disponibles ó Rapport final AQUAREF 2015, 76 p.

Gonzalez J-L., Guyomarch J. ó Développement de la technique SBSE: extension de la technique aux composés du tributylétain et du mercure ó Rapport d'avancement AQUAREF 2015 ó 12 p.

Laës-Huon A., Gonzalez J-L. and Rolin J-F. (2015) In-situ chemical monitoring by passive sampling technologies in: "Compilation of existing deep-sea ecosystem technologies in European research and industry sectors: Assessment of applicability and identification of gaps". Editors: Janssen F. & Boetius A. MIDAS Project, Deliverable report D10.1, 9 January 2015, 177 p.

PARETO, ARDA, IFREMER, (2015) Réseaux de surveillance : suivi des contaminants chimiques par échantillonneurs passifs 2015 ó campagne n°3: avril - mai 2015 ó Contaminants chimiques. Rapport de fin de mission ó Août 2015, 23 p. + annexes.

Miège C., Mazzella N., Coquery M., Tixier C., Gonzalez J-L., Ghestem J-P., Togola A., Lardy-Fontan S. (2015) Position du groupe AQUAREF sur la question de l'utilisation des échantillonneurs intégratifs passifs pour le prochain cycle de surveillance (2015-2021) Note complémentaire au rapport 2014 ó Volets Eaux littorales et continentales note de synthèse Aquaref, décembre 2015, 20 p.

### **Expertises**

Amouroux I., Daniel A.; Chiffolleau J-F., Tixier C., Brach-Papa C., Gonzalez J-L., Laugier T. (2015). Contribution à l'étude d'optimisation du plan de surveillance en milieu marin de VALE Nouvelle Calédonie - Livrables 1 et 2 : Suivi des paramètres physico-chimique et contaminants chimiques (eau, sédiment et biote) et qualité des données acquises. Commentaires et recommandations. Ineris, Ref. Ifremer/RBE/BE/ARC/2015-04, 32 P.

Dreves L., Amouroux I., Gonzalez J-L., Knoery J., Andral B., Chiffolleau J-F., Brach-Papa C., Claisse D., Burgeot T. (2015). Dossier ALTEO et rejet de "boues rouges" en mer - Expertise de l'Ifremer sur la contamination significative historique en milieu marin, en particulier par des métaux toxiques tels que le mercure et l'arsenic. Madame la Ministre de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, Ref. Ifremer-PDG/2015-014.

## **2016**

### **Revus à comité de lecture**

Dabrin A., Ghestem J. -P., Uher E., Gonzalez J-L., Allan I. J., Schintu M., Montero N., Balaam J., Peinerud E., Miegge C. and Coquery M. (2016). Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. *Environmental Pollution*, 208, p. 299-308.

### **Actes de colloques à comité de lecture**

Gonzalez J-L., Foan L., Montero N.; Belzunze-Segarra M-J. (2015) "Large scale" application of the passive sampling techniques: Evaluation of DGT technique as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of water bodies. Congreso Internacional de Ciencias del Mar 20-22 July, Alicante (Spain).

### **Rapports scientifiques, de contrats...**

Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J. (2016). PROJET PEPS *Guyane* Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE, POCIS). Application et soutien à la mise en place de la DCE - Campagnes 2014-2015, Août 2016, 49 p.