

RECOMMANDATIONS POUR L'ADAPTATION DE LA SURVEILLANCE CHIMIQUE DE LA DCE AU CONTEXTE DES DOM

Rapport final

Gilles Bocquené Ifremer Cellule ARC

Avec la contribution de Jean Louis Gonzalez et Didier Claisse.

Mars 2011

Les auteurs

Gilles Bocquené
Chercheur écotoxicologue
Ifremer Rue de l'Île d'Yeu 44311 Nantes Cedex 3

Jean-Louis Gonzalez
Chercheur biogéochimiste
Ifremer Zone portuaire de Brégaillons 83507 La Seyne sur Mer cedex

Didier Claisse
Coordinateur du ROCCh (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique)
Ifremer Rue de l'Île d'Yeu 44311 Nantes Cedex 3

Onema : Pierre François Staub

Référence du document :

J

Droits d'usage :

Couverture géographique : **Départements d'Outre-Mer**

Niveau géographique [un seul choix] : **Départemental, communal**

Niveau de lecture [plusieurs choix possibles] : **Experts**

Nature de la ressource [plusieurs choix possibles] : **Document,**

**RECOMMANDATIONS POUR L'ADAPTATION DE LA SURVEILLANCE CHIMIQUE DE LA
DCE AU CONTEXTE DES DOM**

RAPPORT

GILLES BOCQUENE, JEAN LOUIS GONZALEZ, DIDIER CLAISSE

SOMMAIRE

Résumé	4
Abstracts	5
Synthèse pour l'action opérationnelle.....	6
Corps du document	7

ADAPTATION DE LA SURVEILLANCE CHIMIQUE DE LA DCE AU CONTEXTE DES DOM

GILLES BOCQUENE, JEAN LOUIS GONZALEZ, DIDIER CLAISSE

SYNTHESE POUR L'ACTION OPERATIONNELLE

Ce rapport compile les recommandations faites en terme de **substances chimiques à suivre de manière prioritaire dans le contexte de la Directive Cade sur l'Eau appliquée à la Réunion, la Guyane, la Martinique et la Guadeloupe**. Les choix concernent :

1. la **pertinence des substances** des listes déjà établies pour la métropole (listes de l'état chimique et liste de l'état écologique)
2. la proposition d'intégration à ces listes de **substances spécifiques** à des usages particuliers dans les DOM.
3. le **choix des matrices de surveillance** intégrant les techniques d'échantillonnage passif comme alternatives à l'absence de matrice naturelles.
4. **le choix des sites d'échantillonnage** quand les données sont disponibles
5. **la méthodologie de l'échantillonnage** (eau, sédiment, biote)
6. **la proposition de Normes de Qualité Environnementale NQE** ou de PNEC.

1. PERTINENCE DES SUBSTANCES DES LISTES METROPOLITAINES APPLIQUEES A LA REUNION, LA GUYANE, LA MARTINIQUE ET LA GUADELOUPE

Dans les 4 DOM cités, compte tenu du mode de vie consommériste très proche des comportements métropolitains, compte tenu des données existantes et compte tenu des apports atmosphériques potentiels, il n'y a pas d'argument en faveur du retrait de substances chimiques:

- de la liste des 41 substances prioritaires de l'état chimique de l'annexe II de la Directive 2008/105/CE,
- de la liste des substances candidates à la liste des substances prioritaires de l'état chimique de l'annexe III de la Directive 2008/105/CE,
- de la liste des substances spécifiques métropolitaine en soutien à l'état écologique de l'arrêté du 25 Janvier 2010

Un inventaire complet à l'occasion de campagnes exceptionnelles est nécessaire avant tout retrait de ces listes.

Les 3 listes de substances regroupées dans les tableaux 1,2 et 3 et établies pour la métropole sont maintenues pour les DOM.

2. PROPOSITION D'INTEGRATION DE SUBSTANCES SPECIFIQUES LIEES A DES USAGES PARTICULIERS DANS LES DOM.

Aucune information sur des substances domestiques ou industrielles spécifiques aux DOM n'étant disponible, les substances recommandées ici ne concernent que les pesticides agricoles.

Les critères de sélection des substances spécifiques à chaque DOM à additionner aux substances métropolitaines en soutien à l'état écologique ont été les suivants :

- présence dans l'eau, le sédiment ou le biote,
- comportement biogéochimique impliquant un risque de bioaccumulation dans la chaîne trophique ($Kow > 3$)
- seuils écotoxiques faibles (NQE ou PNEC),
- substance de la liste positive européenne en 2010 (exceptées les substances interdites présentant un $Kow > 3$).

Les substances sélectionnées selon ces paramètres apparaissent dans le tableau 4.

NB : En Guadeloupe, en raison de l'absence de données valides, aucune substance spécifique ne peut être proposée. Un inventaire rigoureux est nécessaire.

RECOMMANDATIONS PARTICULIERES CONCERNANT LA CHLORDECONE EN MARTINIQUE ET EN GUADELOUPE:

La chlordécone a vocation à être ajoutée à la liste III de la directive fille européenne CE/2008/105 des substances susceptibles d'intégrer la liste des SPD de la DCE pour la caractérisation de l'état chimique.

L'argumentaire repose sur le fait que cette substance a aussi été utilisée en Europe et que, de ce fait, l'ensemble des Etats-Membres européens est concerné et pas seulement deux départements français d'outre-mer. En Europe, la chlordécone a été utilisée sous le nom de « Kelevan » dans la lutte contre le doryphore. Le Kelevan® a été produit par condensation de chlordécone et d'éthyl levulinate. La chlordécone est le métabolite immédiat produit lors de la dégradation du Kelevan® dans le milieu.

La proposition d'ajouter la chlordécone à la liste des substances prioritaires est cohérente compte tenu des usages qui ont été faits de cette substance en Europe continentale et de son inscription à la liste POP de la convention de Stockholm.

Cette proposition est également exprimée par les DREAL de Guadeloupe et de Martinique.

Des informations sur la coexistence systématique de la chlordécone et de la chlordécone 5B hydro sont souhaitables.

3 CHOIX DES MATRICES DE SURVEILLANCE

Les tableaux 1, 2, 3 et 4 spécifient pour chaque substance la matrice environnementale optimale de suivi ainsi que l'alternative « échantillonneur passif ».

Le choix des matrices de surveillance est guidé par le comportement biogéochimique déterminé par le Kow de la substance selon le tableau ci-dessous.

Substances organiques hydrophiles	Log Kow < 3	eau (non filtrée)
Substances organiques intermédiaires	3 < Log Kow < 5	eau, sédiment, biote
Substances organiques hydrophobes	Log Kow > 5	sédiment, biote

Sur l'île de la Réunion, l'absence de particules fines rend le sédiment inadapté au suivi des contaminants. Du fait de la faiblesse des stocks naturels de bivalves, la méthode du caging de modioles ou d'huitres (*Pinctada*) est préconisée.

En Guyane, l'hydrodynamique sédimentaire de la masse d'eau côtière et des masses d'eau de transition est très instable et pas compatible avec les exigences de surveillance. Pour ce qui concerne le biote, l'huître de palétuvier ou la moule locale peuvent être prélevées mais uniquement dans les MET.

L'alternative des échantillonneurs passifs est particulièrement adaptée au suivi sur l'île de la Réunion et en Guyane.

En Martinique et en Guadeloupe, l'huître de palétuvier montre un potentiel suffisant en terme d'effectifs pour être durablement exploitée. La présence de mangroves sur une partie importante du littoral de l'île assure de la disponibilité de sédiments fins pour des objectifs de surveillance des substances hydrophobes. En revanche les côtes à récifs coralliens ou les côtes à galets ne disposent ni de sédiments fins ni de bivalves. Sur ces zones, des tests de caging pourraient être envisagés.

L'alternative des échantillonneurs passifs est aussi préconisée aux Antilles

4 CHOIX DES SITES D'ECHANTILLONNAGE

Le choix des sites du réseau de contrôle n'est définitif dans aucun DOM. Il résulte essentiellement des choix de réseaux existants ou mis en place antérieurement pour des réseaux de suivi hors cadre DCE.

Les listes provisoires sont consultables dans ce document, page pour l'île de la Réunion, page pour la Guyane, page pour la Guadeloupe, ils ne sont pas disponibles pour la Martinique au moment de boucler ce document.

5 METHODOLOGIE D'ECHANTILLONNAGE

La méthodologie d'échantillonnage des matrices à surveiller n'est pas propre aux DOM sinon qu'une attention plus grande encore doit être prêtée aux conditions de conservation des échantillons dans des zones tropicales où la température est élevée ainsi qu'aux conditions de transfert jusqu'au laboratoire analytique.

Les différents points traités au § 5 de ce document décrivent les opérations de nettoyage du flaconnage, de préparation du matériel à prélèvement, du prélèvement d'eau, de sédiment et de biote (pages).

Cette partie est extraite du document « Surveillance chimique : guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques » Didier Claisse. Rapport Interne Ifremer R.INT.DCN-BE/2007.05/ Nantes, complété et adapté à l'échantillonnage en eau douce.

Les techniques sont en conformité avec le document guide européen du groupe CMA (*Chemical Monitoring Activity*) et les lignes directrices de la Convention OSPAR. Celles concernant les prélèvements d'eau sont extraites des fascicules méthodologiques publiés par le RNO/ROCCh à la demande du MEEDDM. Celles concernant le sédiment et les organismes proviennent des protocoles techniques du RNO/ROCCh.

RNO : <http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/rno.htm>.

6. PROPOSITION DE NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE NQE (OU DE PNEC)

La NQE est une notion déterminante puis qu'elle qualifie la masse d'eau concernée. Selon la DCE, la NQE est définie comme la « *concentration d'un polluant dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement* ». La NQE d'une substance est une valeur issue ou dérivée de la PNEC (Predicted No Effects Concentration) de cette substance. La PNEC représente la concentration calculée la plus forte n'entraînant pas d'effets sur l'écosystème.

La NQE d'une substance est la valeur réglementaire qui protège l'ensemble de écosystème et la santé humaine vis-à-vis de cette substance, la PNEC n'est qu'une valeur d'écotoxicité pour le milieu aquatique.

Il arrive qu'on dispose de la PNEC sans que la NQE soit calculée. Dans ce cas, c'est la PNEC qui est présentée. Les NQE, ou à défaut les PNEC, sont présentées pour l'ensemble des substances recommandées dans les tableaux 1, 2, 3 et 4.

Pour quelques substances ni PNEC ni NQE ne sont disponibles.

Page suivante :

Tableau 1 : Liste des substances prioritaires de l'état chimique de la DCE (Directive 2000/60/CE) maintenues dans les DOM.

Annexe X Annexe IX DCE	Substance	Log Kow	Matrice optimale de surveillance	Alternative échantillon. passif	NQE MED/ MET- MEC en µg L ⁻¹
1	alachlore	2,8	eau	POCIS/SBSE	0.3/0.3
2	anthracène	4,4	eau-sédiment biote	POCIS/SBSE	0.1/0.1
3	atrazine	2,6	eau	POCIS	0.6/0.6
4	benzène	2,1	volatile		10/8
5	pentabromodiphényléther PBDE	6,6	sédiment biote	SBSE à valider	0.0005/0.0002
6	cadmium	-	eau filtrée en eau douce, biote en milieu marin	DGT	0.08 – 0.25* 0.2 * fonction de la dureté de l'eau
7	C10-13 chloroalcanes	4.4 - 8.7	eau- sédiment- biote	SBSE à valider	
8	chlorfenvinphos	4,1	eau- sédiment- biote	POCIS	0.1/0.1
9	chlorpyrifos éthylchlorpyrifos	4,7	eau- sédiment- biote	POCIS	0.03/0.03
10	1,2 Dichloroéthane	1,4	volatile	SBSE à valider	10/10
11	dichlorométhane	1,2	volatile	SBSE à valider	20/20
12	di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	7,5	sédiment biote	SBSE à valider	1.3/1.3
13	diuron	2,7	eau	POCIS	0.2/0.2
14	endosulfan	4,7 (α)	eau- sédiment- biote	SBSE	0.005/0.0005
15	fluoranthène	5,3	sédiment biote	SBSE	0.1/0.1
16	hexachlorobenzène	5,5	sédiment biote	SBSE	0.01/0.01
17	hexachlorobutadiène	4, 8	eau- sédiment- biote	SBSE à valider	0.1/0.1
18	hexachlorocyclohexane α β γ δ	3,7	eau- sédiment- biote	SBSE à valider	0.02/0.002
19	isoproturon	2,5	eau	POCIS	0.3/0.3
20	plomb	-	eau filtrée	DGT	7.2/7.2
21	mercure et MeHg	-	sédiment biote	DGT à valider	0.05/0.05
22	naphtalène	3,7	eau- sédiment- biote	SBSE	2.4/1.2
23	nickel	-	eau filtrée	DGT	20/20
24	nonylphénol (4-nonylphénol)	4,5	eau- sédiment- biote	POCIS	0.3/0.3
25	octylphénol (4-(1,1',3,3'- tétraméthylbutyl)-phénol)	3-5	eau- sédiment- biote	POCIS	0.1/0.01
26	pentachlorobenzène	5,2	sédiment biote	SBSE	0.07/0.007
27	pentachlorophénol	5	eau- sédiment- biote	SBSE	0.4/0.4
28	hydrocarbures aromatiques	-			
28	benzo(a)pyrène	6	sédiment biote	SBSE	0.05/0.05
28	benzo(b)fluoranthène	6,1	sédiment biote	SBSE	Σ = 0.03/0.03
28	benzo(k)fluoranthène	6,8	sédiment biote	SBSE	
28	benzo(g,h,i)pérylène	7.1	sédiment biote	SBSE	Σ = 0.002/0.002
28	indéno(1,2,3cd)pyrène	6,6	sédiment biote	SBSE	
29	simazine	2,2	eau	POCIS	1/1
30	tributylétain-cation	3,5	eau- sédiment- biote		0.0002/0.0002
31	trichlorobenzène	4	eau- sédiment- biote	SBSE à valider	0.4/0.4
32	trichlorométhane(chloroforme)	2	volatile		2.5/2.5
33	trifluraline	5,3	biote	POCIS	0.03/0.03
6 bis	tétrachlorure de carbone	5,4	volatile	SBSE à valider	12/12
9 bis	aldrine	5,2	sédiment biote	SBSE	Σ 0.01/0.005
9 bis	dieldrine	6,5	sédiment biote	SBSE	Σ 0.01/0.005
9 bis	endrine	5,2	sédiment biote	SBSE	Σ 0.01/0.005
9 bis	isodrine	6,91	sédiment biote	SBSE	Σ 0.01/0.005
9 ter	total DDT para DDT	5,5 – 6,1	sédiment biote	SBSE	0.025/0.025
29 bis	tétrachloroéthylène	2,7	volatile		10/10
29 ter	trichloroéthylène	2,4	volatile		10/10

Annexe III Directive file	Substance	Log Kow	Matrice optimale de surveillance	Alternative échantillon ^r passif	NQE provisoire ou PNEC en µg L ⁻¹
1	AMPA (H)	- 2,17	eau	à voir	80
2	bentazon(e) (H)	- 0,46	eau	SBSE	NQE = 0.1
3	bisphénol A	2,2 – 3,3	eau sédiment biote	POCIS	1.6
4	dicofol (I)	4,3	eau sédiment biote	à voir	nd
5	EDTA		Sans objet		
6	Cyanures libres		Sans objet		
7	glyphosate (H)	- 3,2	eau	à voir	20
8	mecoprop (H)	2,8	eau	SBSE	NQE = 22
9	musc xylene	4,9	eau sédiment biote	SBSE	1.1
10	sulfonate de perflurooctane (SPFO)	ND	eau sédiment biote	à voir	nd
11	quinoxifène	4,7	eau sédiment biote	SBSE	nd
12	dioxines	4,7 – 8,2	sédiment biote	SBSE	nd
13	PCB	4,3 – 8,3	sédiment biote	SBSE	nd

Tableau 2 : Liste des substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire (Directive 2008/105/CE), (H = herbicide, I = insecticide).

Arrêté du 25 01 2010	Substance	Log Kow	Matrice optimale de surveillance	Alternative échantillon passif	NQE provisoire en µg L ⁻¹
Métropole	arsenic	-	eau	DGT	4.2
	chrome	-	eau	DGT	3.4
	cuiivre	-	eau	DGT	1.4
	zinc	-	eau	DGT	*
	chlortoluron (H)	2.5	eau	POCIS	5
	oxadiazon (H)	5.3	sédiment biote	SBSE	0.75
	linuron (H)	3	eau	POCIS	1
	2,4 D (H)	2,8	eau	POCIS	1.5
	2,4 MCPA (H)	- 0,7	eau	POCIS	0.1
Martinique Guadeloupe	chlordécone (I)	4,5 -6	sédiment biote	SBSE à valider	0.1

*CaCO₃<24 mg L NQE= 3.1 µg L⁻¹ CaCO₃>24 mg L NQE=7.8 µg L⁻¹

Tableau 3 : Liste des substances spécifiques de l'état écologique (arrêté du 25 janvier 2010), (H = herbicide, I = insecticide) à suivre dans les DOM.

DOM	Substance	Log Kow	Matrice optimale de surveillance	Alternative échantillon passif	NQE ou PNEC en µg L ⁻¹
La Réunion La Guyane	deltaméthrine (I)	4.6	eau biote eau sédiment biote	Nouveau POCIS en développ ^t	0.0105
La Réunion	éthyl pyrimiphos (I)	4.2	eau biote	à voir	nd
La Réunion	fipronil (I)	3.5	eau biote	à voir	0.00077
La Réunion	fluorxypyr (H)	2	eau	à voir	143
La Réunion	folpel (F)	3.1	eau biote	à voir	1.96
La Réunion	métazachlore (H)	2.1	eau	POCIS/SBSE	5.6
La Réunion	S-métolachlore (H)	3.2	eau biote	SBSE à valider	6.7
La Guyane	imidachlopride (I)	0.57	eau	POCIS calibration à faire	0.07
La Guyane	therbutylazine (H)	3.2	eau sédiment biote	POCIS	0.021
La Guyane	irgarol (B)		eau	POCIS	0.024
La Guyane	prométryne (H)		eau	POCIS/SBSE	nd
La Guyane	diméthoate (I)	0.7	eau	POCIS	0.48
La Guyane	chlorsulfuron (H)	1 – 1.1	eau	POCIS	nd
La Guyane	bifenthrine (I)	> 6	sédiment biote	Nouveau POCIS en développ ^t	0.001
La Guyane	perméthrine (I)	2.9 – 6.5	eau sédiment biote	Nouveau POCIS en développ ^t	nd
La Guyane	acétochlor (H)	4.1	eau sédiment biote	POCIS en limite SBSE	0.35
La Martinique	imazalil (F)	3.7	eau sédiment biote	SBSE	14.8
La Martinique	bitertanol (F)	4.4	eau sédiment biote	SBSE	0.3

Tableau 4 : Proposition de substances spécifiques des DOM en soutien à l'état écologique, (I = insecticide, H = herbicide, B = biocide, F = fongicide). *En italique figurent les PNEC quand la NQE n'est pas disponible.*

7 RECOMMANDATIONS GENERALES ET CONCLUSION

Ce travail, nécessaire à la mise en place de la réglementation européenne dans les DOM, a abouti à la proposition d'un certain nombre de substances chimiques à prendre en considération dans les opérations de surveillance de la qualité des masses d'eau imposées par la DCE. Un certain nombre de substances a été proposé pour soutenir la caractérisation de l'état écologique dans chacun des DOM. Les choix ont été faits à partir de données existantes partielles qui sont fortement tributaires de la variété des substances, du turn-over des molécules et de leur période d'utilisation. S'il apparaît que les substances d'origine industrielle sont globalement moins présentes dans l'environnement des DOM, peu de données sont disponibles sur la contamination d'origine domestique. Quant aux informations sur la présence de pesticides, elles sont très hétérogènes à l'image des usages et du renouvellement de ces substances. La chlordécone, insecticide organochloré persistant en Martinique et Guadeloupe, fait l'objet d'une proposition distincte d'inscription à la liste des substances dangereuses de l'état chimique.

Un inventaire exhaustif des substances présentes dans l'environnement des quatre DOM concernés est fortement conseillé. Cet inventaire, malgré son caractère ponctuel peu compatible avec la variabilité des usages dans le temps et l'espace, (notamment pour ce qui concerne l'usage de pesticides), devra prendre en compte les substances sélectionnées lors de ce travail.

S'agissant des propositions d'échantillonneurs passifs, pour pallier aux difficultés de suivi des substances dans des compartiments environnementaux (biote – sédiment) absents ou aux caractéristiques extrêmement variables, des travaux sont encore nécessaires pour couvrir l'ensemble des substances à suivre et calibrer les systèmes.

La plupart des substances chimiques se voit peu à peu dotée de Normes de Qualité Environnementale. La priorité est allée d'abord aux substances prioritaires de l'état chimique de la DCE. Les normes pour les autres substances de la DCE vont peu à peu être calculées et validées, notamment celles qui sont proposées dans ce document.

La dynamique de la DCE se traduit par l'engagement de nombreuses équipes de recherche et les données manquantes sont pour la plupart en cours d'acquisition d'où la nécessité d'actualiser de manière régulière les listes de substances par des processus itératifs qu'il est souhaitable d'inscrire dans les méthodologies de priorisation de substances qui voient le jour.

RECOMMANDATIONS POUR L'ADAPTATION DE LA SURVEILLANCE CHIMIQUE DE LA DCE AU CONTEXTE DES DOM

GILLES BOCQUENE, JEAN LOUIS GONZALEZ, DIDIER CLAISSE

RESUME

Ce rapport compile les propositions faites en terme de **substances chimiques à suivre de manière prioritaire dans le contexte de la Directive Cade sur l'Eau appliquée à l'île de la Réunion, la Guyane, la Martinique et la Guadeloupe**. Les choix concernent à la fois la pertinence dans les DOM des substances des listes déjà établies pour la métropole (liste des 41 substances prioritaires de l'état chimique, liste des 8 substances en soutien à l'état écologique et liste des substances candidates à la liste des substances prioritaires de l'état chimique) ainsi que la proposition d'intégration à ces listes de substances spécifiques à des usages particuliers dans les DOM.

Ces propositions sont complétées de suggestions argumentées concernant le **choix des matrices de surveillance**. Les techniques d'échantillonnage passif sont présentées comme alternatives à l'absence de matrice naturelles propices sur certains sites. Quand les données sont disponibles, les sites d'échantillonnage sont listés ainsi que la **méthodologie détaillée de l'échantillonnage** (eau, sédiment, biote) à la fois pour les eaux douces et les eaux littorales. Enfin des **Normes de Qualité Environnementale NQE**, ou à défaut des seuils d'écotoxicité(PNEC), sont proposées dans la limite des informations disponibles pour l'ensemble des substances retenues.

Malgré un plan de travail unique et commun à l'ensemble des DOM, la disparité dans la disponibilité des données sur les quatre régions étudiées transparaît dans le rendu et les propositions finales. En effet, en dehors du fait que de très nombreuses substances ne sont pas renseignées, les données existantes à partir desquelles les choix ont été argumentés sont extrêmement hétérogènes à la fois dans la qualité de la donnée et le contexte et la fréquence de l'acquisition.

Il ressort néanmoins de ces travaux que la problématique la plus forte est liée à l'usage de la chlordécone dans les deux îles antillaises Martinique et Guadeloupe, à la fois par la fréquence de détection de la substance et par les niveaux mesurés. Conformément aux requêtes des institutions locales antillaises (DIREN, Office de l'Eau, Préfecture), il est proposé que la chlordécone apparaisse dans la liste des substances susceptibles de rejoindre les substances prioritaires de la caractérisation de l'état chimique de la DCE. (liste III de la Directives EU 2008/105).

En Guyane et à l'île de la Réunion, aucune autre substance ne semble poser des

Mots clés (thématique et géographique)

DCE, substances prioritaires, Départements d'Outre mer ; Réunion, Guyane, Martinique, Guadeloupe. Echantillonneurs passifs, matrices de surveillances, normes de qualité environnementales NQE, PNEC, chlordecone.

questions environnementales du même ordre que la chlordécone aux Antilles

RECOMMANDATIONS POUR L'ADAPTATION DE LA SURVEILLANCE CHIMIQUE DE LA DCE AU CONTEXTE DES DOM

GILLES BOCQUENE, JEAN LOUIS GONZALEZ, DIDIER CLAISSE

ABSTRACTS

ABSTRACT

This report is a compilation of selections of chemicals substances to be listed in the french overseas department (Reunion Island, French Guiana, Martinique and Guadeloupe islands) as priority substances in the context of the implementation of european Water Framework Directive (WFD). Proposals concern both the relevance of the european lists of WFD substances in the french overseas departments (list of 41 priority substances of the WFD chemical status, list of 8 chemical substances in support of ecological status and list of candidate substances to priority list) and the possible integration of substances with specific overseas uses.

The proposals are complemented by argued suggestions regarding the choice of monitoring matrices. Techniques of passive sampling are presented as alternatives to the lack of suitable natural matrices on some sampling sites. When data are available, the sampling sites are listed and detailed methodology of sampling (water, sediment, biota) for both fresh and coastal waters is given. Finally, Environmental Quality Standards (EQS) or ecotoxicity thresholds (PNEC) are proposed within the limits of available information for all substances considered.

Despite a unique and common framework of selection for all the overseas departments, the disparity in the availability of data on the four study areas is reflected in the report and the final proposals. Indeed, apart from the fact there is no information for many substances, the existing data from which choices have been argued are extremely heterogeneous in both the quality of the data and the context and frequency of sampling.

It is clear from this work that the main issue is strongly associated with the use of chlordecone in the two Caribbean islands, Martinique and Guadeloupe, both by the high frequency of detection of the substance and by the levels measured. Following requests from local institutions (DIREN, Water Office, Prefecture), it is suggested that chlordecone appears in the list of substances likely to join the priority substances in the characterization of the chemical state of the WFD. (list III of the EU Directive 2008/105).

In Guyana and Reunion Island, no other substance seems to adress similar environmental issues like chlordecone in the french Caribbean Islands.

Key words

WF, priority substances, french overseas departments, Reunion island, French Guiana, Martinique, Guadeloupe. Passive sampling techniques, monitoring matrices, environmental quality standards EQS, PNEC, chlordecone.

RECOMMANDATIONS POUR L'ADAPTATION DE LA SURVEILLANCE CHIMIQUE DE LA DCE AU CONTEXTE DES DOM

GILLES BOCQUENE, JEAN LOUIS GONZALEZ, DIDIER CLAISSE

Ce travail a été commandé par l'ONEMA à la Cellule Analyse du Risque Chimique de l'Ifremer de Nantes .

CONTEXTE

La Directive Cadre Européenne sur l'Eau (DCE) fixe comme objectif d'atteindre le bon état des masses d'eau en 2015. En termes géographiques, la DCE reprend le modèle d'organisation par bassin et impose aux États membres la définition de plans de gestion sur ces bassins (districts), auxquels sont associés des programmes de mesures. Le bassin est un zonage administratif défini par une liste de communes et la couverture géographique est nationale : France métropolitaine + les 4 DOM (La Réunion, La Guyane, La Martinique, La Guadeloupe). La Directive ne fait pas mention de l'existence des territoires européens d'outre-mer quand elle caractérise 6 écorégions côtières (de la mer de Barents à la Méditerranée). Les DOM français ne sont cités que sur les cartes de la version française de la DCE.

La publication de la Directive 2008/105/CE (dite Directive fille) modifie les précédentes Directives 2000/60/CE, 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et abroge les cinq dernières au 22 décembre 2012. Entre autres dispositions, la Directive 2008 :

- établit les Normes de Qualité Environnementale nécessaires à la qualification chimique des masses d'eau (considérant 5),
- conforte la mise en œuvre et la révision des instruments existants (considérant 7)
- autorise les contrôles dans les matrices sédimentaires et dans le biote pour fournir une analyse des tendances à long terme des substances prioritaires (considérant 9),

Concernant le choix des substances à contrôler dans le cadre de la DCE, à la fois sur le contrôle de l'état chimique et sur l'estimation de l'état écologique, des questions spécifiques aux DOM se posent en raison de leur morphologie, de leur climat, de leurs écosystèmes mais aussi de leur histoire, des usages et des pratiques développés sur ces territoires loin de la métropole.

Enfin, il a été admis que, compte-tenu de la puissance du lien terre-mer dans les DOM (pour des raisons physiographiques et climatiques), il est justifié de proposer des mesures communes pour les eaux douces, les eaux de transition et les eaux marines pour les 4 DOM.

OBJECTIFS

Dans les objectifs affichés, l'ONEMA souhaite que les listes de substances à surveiller et les listes des matrices de surveillance soient établies pour les 4 départements d'outre-mer.

Il s'agit d'adapter les listes de substances à suivre au titre du contrôle de surveillance, la fiche projet précise :

1. Pour l'estimation de l'état chimique : l'adaptation consiste à identifier les substances de la liste nationale qui ne seraient pas présentes dans les DOM, afin de dresser une liste adaptée.

2. Pour l'estimation l'état écologique, une liste adaptée doit aussi être dressée. Pour cela :

- on identifie les substances spécifiquement utilisées et/ou détectées sur chacun des DOM qu'il conviendrait d'introduire dans la liste.
- on examine la liste dressée en métropole, afin d'exclure le cas échéant certaines molécules.

3. Substances directive fille (substances de l'annexe III , susceptibles d'intégrer la liste des substances prioritaires, à suivre dans les matrices intégratrices) : il s'agira de dresser une liste de substances adaptées aux DOM,

4. Pour l'ensemble des substances retenues, préciser les matrices naturelles de contrôle et les alternatives (échantillonneurs passifs),

5. Préciser pour les différents DOM, si les informations sont disponibles : le choix des sites d'échantillonnage DCE ainsi que la méthodologie d'échantillonnage pour l'eau, le sédiment et le biote.

6. Préciser pour les différentes substances sélectionnées les seuils d'écotoxicité (NQE, PNEC) quand ils sont disponibles.

La liste des substances prioritaires (SP) et des substances prioritaires dangereuses (SPD) à suivre pour la caractérisation de l'état chimique des masses d'eau est celle de l'annexe X de la Directive 2000/60/CE. Elle regroupe les 33 SP de l'annexe X auxquelles ont été ajoutées les 8 substances de l'annexe IX de la DCE (tableau 1).

N.B. Pour ce qui concerne la prise en compte des listes prioritaires des conventions internationales (OSPAR, BARCELONE) que la France a signées, d'une part ces conventions s'appliquent à des mer régionales parfaitement définies et limitées et qui ne mentionnent pas les territoires d'outremer, d'autre part la plupart de ces substances sont reprises dans la liste des substances prioritaires de l'état chimique, exceptés 7 congénères de PCB qui figurent sur la liste de l'annexe III de la directive 2008 des « substances soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire » et 4 congénères de HAP dont la DCE en mesure déjà 5. Dans le contexte de ce travail dans les DOM, le rajout de ces substances n'a pas semblé pertinent.

**Recommandations pour l'adaptation de la surveillance chimique
de la DCE
au contexte de l'île de la Réunion**

avec la contribution de l'Ifremer Dépt BE Nantes, de la délégation Ifremer - La Réunion, de l'ARVAM et de l'Office de l'Eau de la Réunion.

Gilles Bocquené, Didier Claisse, Jean Louis Gonzalez, Ronan Le Goff, Michel Ropert, Jean Turquet (ARVAM), Harold Cambert (ARVAM), Olivier Navarro (Office de l'Eau de la Réunion).

L'ILE DE LA REUNION

1. CHOIX DES SUBSTANCES A CONSIDERER EN SOUTIEN A L' EVALUATION DE L' ETAT CHIMIQUE

1. 1 Cas des métaux SP et SPD :
1. 2 Cas des pesticides SP et SPD
1. 3 Cas des substances volatiles
1. 4 Cas des autres substances

2. CHOIX DES SUBSTANCES SPECIFIQUES A L'ILE DE LA REUNION A CONSIDERER DANS L' EVALUATION DE L ETAT ECOLOGIQUE

2. 1 Pertinence des substances de la liste métropolitaine de l'état écologique

- 2.1.1. Cas des métaux*
- 2.1.2. Cas des pesticides*

2. 2 Choix des produits phytosanitaires de la liste des substances en soutien à l'état écologique sur l'île de la Réunion

- 2. 2. 1. Données d'importation*
- 2. 2. 2. Données mesurées dans différents compartiments aquatiques*
- 2. 2. 3. Données issues des échantillonneurs passifs*
- 2. 2. 4. Discussion et propositions*

3. CHOIX DES SUBSTANCES DE L ANNEXE III DE LA DIRECTIVE 2008/105 SUSCEPTIBLES D INTEGRER LA LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES

3. 1 Pertinence des substances de la liste III sur l'île de la Réunion
3. 2 Ajout de substances spécifiques à l'île de la Réunion

4. CHOIX DES MATRICES DE CONTROLE POUR LES SUBSTANCES SELECTIONNEES

4. 1 Les matrices naturelles et l'option du caging
4. 2 Les échantillonneurs passifs

- 4. 2. 1. Les échantillonneurs DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour la mesure des métaux*
- 4. 2. 2. Les échantillonneurs POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour la mesure des contaminants hydrophiles.*
- 4. 2. 3. Les échantillonneurs SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) pour la mesure des contaminants hydrophobes*

4. 3. Choix des matrices de l'évaluation de l'état chimique

4. 4. Choix des matrices de contrôle en soutien à l'état écologique

4. 5. Choix des matrices des substances candidates à la liste des SP et SPD (annexe III de la directive CE/2008/105).

5. CHOIX DES SITES ET ORGANISATION DE L'ECHANTILLONNAGE

5.1 Choix des sites d'échantillonnage

5.2 Echantillonnage

5.2.1 Prélèvement d'eau

5.2.1.1 Prélèvement d'eau destiné à la mesure des métaux

5.2.1.2. Prélèvement d'eau destiné à la mesure des contaminants organiques

5.2.2 Prélèvement de sédiments

5.2.3. Prélèvements d'organismes

5.2.3.1 Prélèvement de bivalves

5.2.3.2 Prélèvements de poissons

6. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE (NQE) DES SUBSTANCES SELECTIONNEES

6.1 NQE des substances de l'état chimique

6.2 NQE des substances de l'état écologique

6.2.1 NQE des substances de la liste métropolitaine

6.2.2 NQE des substances spécifiques à l'île de la Réunion

6.3 NQE des substances susceptibles de rejoindre les substances de l'état chimique

Substance N°	Annexe X Annexe IX	Substance	Famille et/ou usage
1	1	Alachlore	herbicides
2	2	Anthracène	HAP
3	3	Atrazine	herbicides
4	4	Benzène	solvant, intermédiaire de synthèse
5	5	Pentabromodiphényléther PBDE	retardateur de flamme
6	6	Cadmium	métaux
7	7	C10-13 Chloroalcanes	hydrocarbures halogénés
8	8	Chlorfenvinphos	insecticides
9	9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	insecticides
10	10	1,2 Dichloroéthane	solvants
11	11	Dichlorométhane	solvants
12	12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	plastifiants
13	13	Diuron	herbicides
14	14	Endosulfan	insecticides
15	15	Fluoranthène	HAP
16	16	Hexachlorobenzène	pesticides
17	17	Hexachlorobutadiène	solvant bioaccumulable
18	18	Hexachlorocyclohexane α β γ δ	insecticides
19	19	Isoproturon	herbicides
20	20	Plomb	métaux
21	21	Mercure	métaux
22	22	Naphtalène	HAP
23	23	Nickel	métaux
24	24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	tensio actifs
25	25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	tensio actifs
26	26	Pentachlorobenzène	fongicide - intermédiaire de synthèse
27	27	Pentachlorophénol	biocides
28	28	Hydrocarbures aromatiques	
	28	Benzo(a)Pyrène	HAP
	28	Benzo(b)Fluoranthène	HAP
	28	Benzo(g,h,i)Pérylène	HAP
	28	Benzo(k)Fluoranthène	HAP
	28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène	HAP
29	29	Simazine	herbicides
30	30	Composés du Tributylétain	biocides
30	30	Tributylétain-cation	biocides
31	31	Trichlorobenzène	solvants
32	32	Trichlorométhane(chloroforme)	solvant, intermédiaire de synthèse
33	33	Trifluraline	herbicides
34	6 bis	Tétrachlorure de carbone	solvant, intermédiaire de synthèse
35	9 bis	Aldrine	insecticides
36	9 bis	Dieldrine	insecticides
37	9 bis	Endrine	insecticides
38	9 bis	Isodrine	insecticides
39	9 ter	Total DDT Para para DDT	insecticides
40	29 bis	Tétrachloroéthylène	solvants
41	29 ter	Trichloroéthylène	solvants

Tableau 1 : Liste des 41 substances prioritaires de l'Annexe II de la Directive 2008/105/CE .

L'île de la Réunion:

La Réunion est une île volcanique, montagneuse et tropicale. Elle constitue la partie émergée d'un strato-volcan de 7000 m de hauteur. Le milieu littoral réunionnais présente les particularités suivantes (BCEOM et al, 2005) :

- La configuration massive de l'île ne laisse aux côtes peu découpées qu'un développement de 207 km. Les plages ne s'étendent que sur 40 km, ouvertes sur l'océan, ou à l'abri de récifs coralliens qui s'étendent de manière discontinue sur 25 km le long du littoral occidental de l'île
- La Réunion est soumise à un climat tropical humide marqué notamment par un cycle annuel : la saison fraîche de mai à octobre et la saison chaude de novembre à avril
- Les précipitations sont le phénomène météorologique le plus remarquable : l'île, possède tous les records mondiaux de pluies pour les périodes comprises entre 12h et 15 jours. Il existe de plus une grande dissymétrie entre l'Ouest peu arrosé et l'Est très arrosé (jusqu'à plus de 10 mètres/an)
- La saison chaude est propice à la formation de nombreuses perturbations tropicales dont les manifestations les plus extrêmes sont les cyclones. Ces phénomènes s'accompagnent de précipitations extrêmement abondantes (jusqu'à plus de 6 m en quelques jours) et de vents extrêmement violents
- Le réseau hydrographique est extrêmement dense, et les rivières adoptent généralement un écoulement torrentiel du fait de la forte pente des terrains qu'elles traversent : l'eau est donc très rapidement évacuée vers l'océan. Les hautes eaux se situent au milieu de la saison chaude (de janvier à mars) et les basses eaux à la fin de la saison fraîche (de septembre à décembre).

Les principales sources de perturbation influençant la qualité du milieu littoral à la Réunion et identifiées lors de l'état des lieux de 2005 sont :

- La densité de population, essentiellement localisée sur la frange littorale de l'île très anthropisée et urbanisée (imperméabilisation des surfaces et ruissellement direct des polluants)
- Les rejets d'eaux usées domestiques à partir des STEP (apports de MES, MO, nutriments et bactéries)
- Les rejets d'origine agricole (apports de nutriments, phytosanitaires et MES)
- L'activité industrielle, notamment à Saint Denis, Saint Louis, Saint Pierre ou encore le site industriel et portuaire de la Possession
- Le tourisme et les divers loisirs sur les récifs coralliens (piétinement, érosion...)
- La pêche en secteurs récifaux (surexploitation) et non-récifaux

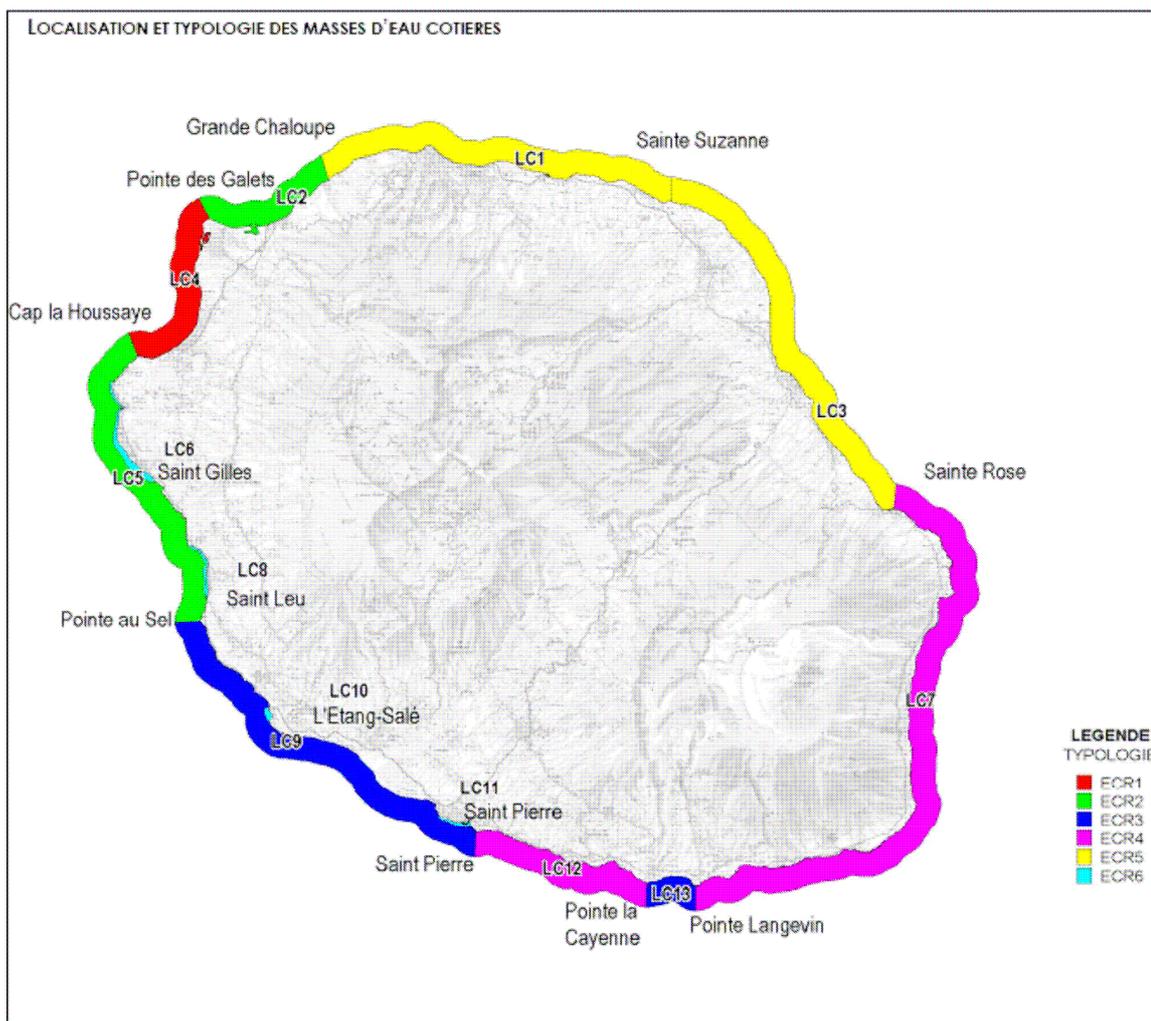


Figure 1 : Localisation et typologie des masses d'eau côtière réunionnaises

Principaux documents consultés pour cette étude :

- DELOOR V., DENYS J.C. 2003. Produits phytosanitaires et ressources en eau à la Réunion. Etat des Lieux 2000-2002 DRASS Service Santé-Environnement Décembre 2003
- MARCHAND M., TISSIER C., TIXIER C., TRONCZYNSKI J. 2004. Les contaminants chimiques dans la Directive Cadre sur l'Eau. Ifremer. R.INT.DIR/DEL-PC/2004.11
- TISSIER C., MORVAN C., BOCQUENE G., GROSSEL H., JAMES A., MARCHAND M. 2005. Les substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Ifremer. R.INT./DCN-BE/2005.06
- C., FRISSANT N. 2006. Examen des données de pesticides acquises dans le cadre de la crise du chikungunya à la Réunion en 2006. Appui à la Police des Eaux. BRGM /RP /54990.FR.42p. -
- TURQUET J., CAMBERT H., BIGOT L., 2008. Caractérisation des sédiments marins de la Réunion. Propriétés physiques, contamination et macrofaune benthique. Rapport d'analyse pour la DIREN.
- ERICOR. Evaluation du risque pesticides pour les récifs coralliens de la Réunion. Données 2008.
- GONZALEZ J.L. 2009. PROJET PEPS *La Réunion*. Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises. 87 pp.
- LE GOFF R., ROPERT M., SCOLAN.P, GARRIC J., NICET J.B., CAMBERT H., TURQUET J. 2010. Définition du bon état chimique et écologique des eaux littorales réunionnaises au regard de la Directive cadre sur l'eau et proposition d'indicateurs associés. ² WINCKEL A., MOUVET

1 CHOIX DES SUBSTANCES A CONSIDERER EN SOUTIEN A L'EVALUATION DE L'ETAT CHIMIQUE

Dans un souci de cohérence dans l'application de la DCE sur le territoire national (incluant les DOM), il a été suggéré d'identifier, notamment à partir des données d'importation, d'utilisation et d'identification dans le milieu, les substances qui ne seraient pas présentes sur l'île et dont le suivi ne serait pas pertinent.

Plusieurs difficultés se présentent :

- il est probable que nous ne disposons pas des données exhaustives notamment pour les molécules les plus anciennes et qui concernent des usages anciens tels que les insecticides organochlorés,
- par ailleurs, les substances intégrées dans des produits industriels telles que les phtalates, les PBDE, les octylphénols ou les solvants, qui ne font pas l'objet d'importation en tant que telles, ne sont pas renseignées,
- enfin, les campagnes de contrôle de surveillance n'ont pas été menées de la même manière en métropole et dans les DOM.

1.1 Cas des métaux SP et SPD

Les métaux SP et SPD sont le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni) et le plomb (Pb). A la Réunion, les travaux en milieu marin de Gonzalez, qui utilise les systèmes de capteurs DGT, montrent que pour trois des métaux prioritaires de la DCE (Cd, Ni, Pb) les concentrations DGT mesurées sont largement inférieures aux NQE de ces métaux. En revanche dans la darse portuaire de St Denis, les résultats DGT montrent une forte contamination par le Cd et le Pb.

1.2 Cas des pesticides SP et SPD

Les données d'importation dont nous disposons pour la Réunion datent de 2006 (DAF, 2006). Pour ce qui concerne les 16 pesticides de la liste des 41 substances SP et SPD, le tableau 2 rend compte des molécules déclarées par les importateurs en 2003, 2005 et 2006 et des molécules identifiées en eau douce et/ou en milieu marin (DRASS, bilan 2000-2002). Douze des 16 substances ont été importées et/ou détectées récemment soit dans les cours d'eau soit dans le biote ou le sédiment marin.

En 2008, les résultats des campagnes de la DRAAS et du Comité de Bassins (Office de l'Eau) montrent la présence de l'atrazine et de son métabolite DEA dans 34% des recherches tandis que le diuron et son métabolite le 1-(3,4-diClPhyl)-3M-urée sont identifiés dans 19% des analyses.

Le chlorfenvinphos, l'hexachlorobenzène, l'aldrine et l'endrine, ne sont pas renseignés mais compte tenu de la rémanence de ces trois derniers et du manque d'information sur une éventuelle importation antérieure du chlorfenvinphos, il n'y a pas d'argument en faveur de leur élimination de la liste.

En conséquence, il convient de n'écarter aucune des 16 substances pesticides de la liste des 42 substances prioritaires.

Substance	Usage	Annexell 2008	Importée à la Réunion	Détectée à la Réunion
alachlore	Herbicide	1	oui	-
atrazine	Herbicide	3	-	oui ³
chlorfenvinphos	Insecticide	8	-	-
chlorpyrifos	Insecticide	9	oui	oui ⁴
diuron	Herbicide/biocide	13	oui	oui ⁵
endosulfan	Insecticide	14	-	oui ¹
hexachlorobenzène	Résidu fongicide	16	-	-
hexachlorocyclohexane	Insecticide	18	-	oui ²
isoproturon	Herbicide	19	-	oui ⁴
simazine	Herbicide	29	-	oui ³
trifluraline	Herbicide	33	oui	-
aldrine	Insecticide	9bis	-	-
total DDT Para DDT	Insecticide	9ter	-	oui ⁴
dieldrine	Insecticide	9bis	-	oui ⁴
endrine	Insecticide	9bis	-	-
isodrine	Insecticide	9bis	-	oui ⁴

Tableau 2 : Données d'importation à l'île de la Réunion et données d'identification dans les milieux aquatiques des substances phytosanitaires de la liste des 41 substances prioritaires (voir sources en bas de page).

1.3 Cas des substances volatiles

Bien que la présence à des concentrations mesurables de substances très volatiles (dont la constante de Henry est très supérieure à $1 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ et la pression de vapeur est supérieure à 100 Pa) est très peu probable dans l'eau, des concentrations élevées en tétrachloroéthylène (jusqu'à $170 \mu\text{g L}^{-1}$) ont été mesurées sur la station Puits Ravine à Marquet (fig.2). Compte tenu des transferts de proximité et des mélanges probables entre les masses d'eau souterraines et les masses d'eaux côtières, il est proposé que ces substances soient maintenues dans le suivi DCE.

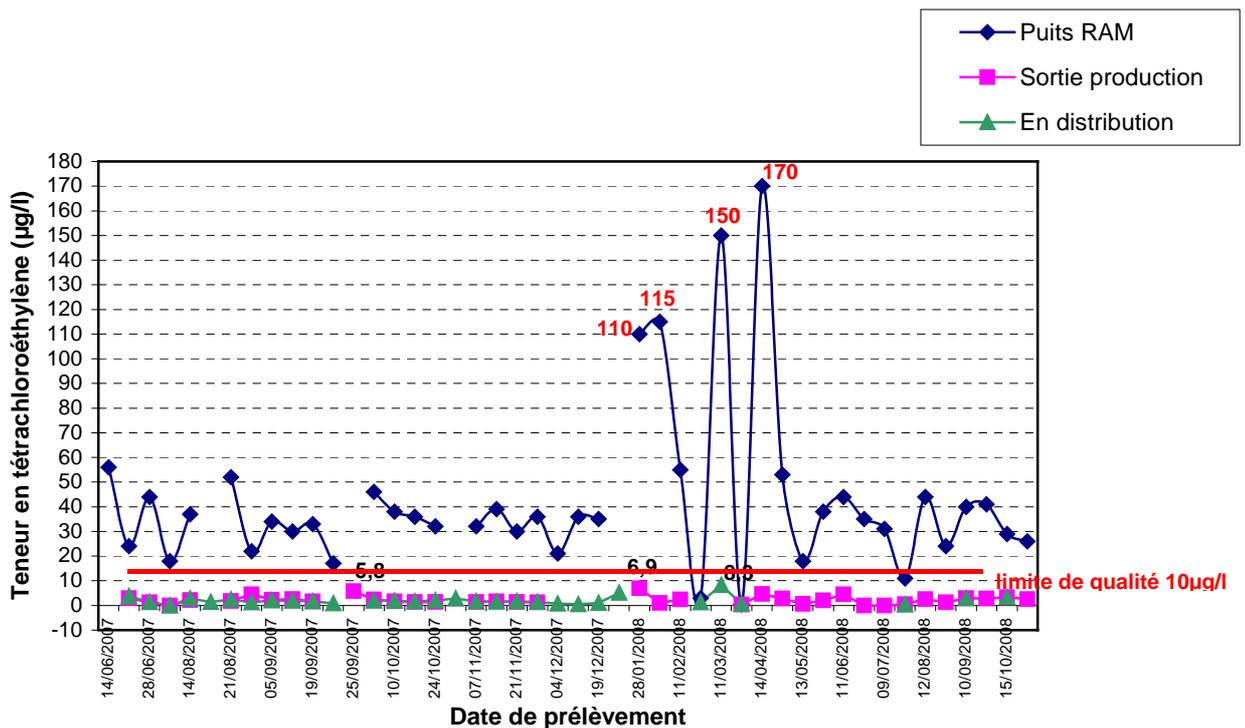


Figure 2 : Puits Ravine à Marquet : évolution des concentrations en tétrachloroéthylène de juin 2007 à novembre 2008 (données : Office de l'Eau).

1.4 Cas des autres substances

Les autres substances de la liste sont soit des molécules résultant de processus industriels ou de la consommation domestique de produits industriels (solvants, détergents, métaux lourds, HAP, plastifiants, PBDE) soit des biocides (TBT, pentachlorophénol, tous deux interdits pour cet usage). Compte-tenu de la pression démographique sur l'île et du fonctionnement consumériste de la société réunionnaise, il n'y a pas d'argument objectif pour écarter ces substances du programme de contrôle. Une révision de la liste peut être envisagée à l'issue d'un cycle de mesures.

RECOMMANDATIONS 1: Compte tenu des éléments développés précédemment et avant un inventaire plus complet, il n'y a pas d'argument en faveur du retrait de substances de la liste des 41 de l'annexe II de la Directive 2008/105/CE.

2. SUBSTANCES SPECIFIQUES A L'ILE DE LA REUNION A CONSIDERER DANS L'EVALUATION DE L'ETAT ECOLOGIQUE.

La DCE fait intervenir les paramètres physico-chimiques et les polluants spécifiques en soutien à la biologie dans la définition de l'état écologique d'une masse d'eau. Il y a donc obligation à identifier les substances autres que les substances prioritaires à considérer dans l'évaluation de l'état écologique des masses d'eau.

En métropole, les critères de choix ont été proposés par le groupe de travail substances du MEEDDTM à partir de la base créée suite à la circulaire surveillance du 13 juillet 2006 (qui n'a pas été appliquée dans les DOM). Les substances retenues dans cette circulaire correspondent aux résultats d'une campagne de recherche des substances dans les eaux douces métropolitaines établie dans le contexte de la transposition de la Directive 76/464/CEE du Conseil, du 4 mai 1976, concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté et dans le cadre du Programme National d'Action de Réduction des substances dangereuses (PNAR).

Les substances déjà identifiées comme candidates à la liste des substances prioritaires⁹ sont écartées de cette liste.

En métropole, à l'issue de ce choix, 9 substances ont été sélectionnées qui contribuent à l'évaluation de l'état écologique : 4 substances non synthétiques et 5 substances organiques de synthèse (tab. 3) .

substance	Famille ou usage
Arsenic*	métalloïde
Cuivre*	métal
Chrome*	métal
Zinc*	métal
chlortoluron	herbicide
oxadiazon	herbicide
linuron	herbicide
2,4 D	herbicide
2,4 MCPA	herbicide

Tableau 3 : Liste des substances du bon état écologique des eaux de surface intérieures métropolitaines. (Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement)

**arsenic, cuivre, chrome et zinc sous leurs formes dissoutes (dans l'eau filtrée)*

La circulaire de Juillet 2006 n'ayant pas été appliquée dans les DOM, le choix des substances a été construit sur la pertinence des choix métropolitains à la situation sur l'île de la Réunion et à partir des bases de données de contrôle disponibles de la DRASS, de la DRAF, de la DIREN et de certaines études ponctuelles sur l'île.

2.1 Pertinence des substances de la liste de l'état écologique métropolitaine appliquée à l'île de la Réunion:

Les substances ont été sélectionnées sur évaluation du score de risque environnemental en confrontant les données d'exposition (concentrations dans le milieu) les données de danger (paramètres du comportement géochimique et seuils d'écotoxicité).

Les éléments pris en compte sont (*parfois indépendamment les uns des autres*):

1. les substances sont quantifiées dans le milieu : eau, sédiment ou biote,
2. leur comportement biogéochimique induit un risque d'accumulation dans le sédiment ou de bioaccumulation dans la chaîne trophique ($Kow > 3$).
3. les seuils d'écotoxicité sont faibles,
4. les substances ne sont pas radiées de la liste positive (*produits phytosanitaires*), exceptées celles qui présente un risque de bioaccumulation ou d'accumulation dans le sédiment.

Compte tenu de la faible disponibilité de données environnementales dans les DOM, l'ensemble des critères n'est pas strictement respecté (le risque d'éliminer trop d'information étant fort) et le dire d'expert a été pris en compte.

2.1.1 : Cas des métaux

Pour l'île de la Réunion, les données rapportées par Gonzalez lors d'un exercice d'immersion de DGT en 2005 montrent des concentrations en As, Cu, et Cr bien en deçà des NQE quand les valeurs maximales du Zn s'en approchent (tableau 4).

substance	Concentrations à la Réunion en $\mu\text{g L}^{-1}$	NQE (provisoire) en $\mu\text{g L}^{-1}$
arsenic	0.040 - 0.055	4.2
cuivre	0.040 - 0.950	1.4
chrome	0.100 - 0.240	3.4 Cr VI 4.7 Cr III
zinc	0.9 - 4.5	3.1 (CaCo ₃ < 24 mg L ⁻¹) 4.7 (CaCo ₃ > 24 mg L ⁻¹)

Tableau 4 : Concentrations en arsenic, cuivre, chrome et zinc dissous dans l'eau de quelques stations du littoral réunionnais et NQE correspondantes. Données de concentrations issues d'échantillonneurs passifs DGT.

2.1.2. Cas des pesticides

Pour ce qui concerne les pesticides, le chlortuluron, l'oxadiazon, le linuron, le 2,4 D et 2,4 MCPA, seul l'herbicide **2,4 D** (acide 2,4-dichlorophénoxyacétique) apparaît, à la fois dans les statistiques d'importation de produits phytosanitaires et dans les données de mesure dans les eaux douces (tableau 8). Le 2,4 D a un log Kow élevé (5.9) qui justifierait qu'on le retrouve dans le biote mais dans le bilan présenté dans le tableau 8, cette molécule n'a pas été recherchée dans le sédiment et le biote. Il y a là un doute qui joue en faveur du maintien de cette molécule sur la liste du suivi écologique. L'**oxadiazon** a été mesuré dans 4 rivières et son log Kow élevé (4,8) suggère une capacité de bioaccumulation dans la chaîne trophique ; son maintien sur cette liste est justifié.

2.2 Choix des produits phytosanitaires de la liste des substances en soutien à l'état écologique sur l'île de la Réunion

Le choix des molécules en soutien à l'état écologique a été établi à partir des données d'importation disponibles, à partir des données récentes de mesure

dans les eaux douces et marines, dans le biote et le sédiment marins et à partir des échantillonneurs passifs. Le comportement biogéochimique, la disponibilité et la valeur de la NQE (ou au moins de données d'écotoxicité) sont pris en compte dans la sélection des substances.

Les chiffres d'importation de produits phytosanitaires sur l'île de la Réunion donnent un tonnage global de 1 769 tonnes importées en 2002 pour environ 17% de la surface de l'île en surface agricole. Pour comparaison la métropole consomme annuellement 85 000 tonnes, pour 50% de surface agricole utile. La consommation de pesticides sur l'île apparaît donc très forte.

Depuis 2005, la consommation a été augmentée par l'épidémie de chikungunya qui a nécessité le traitement massif, notamment chimique, des larves et des adultes du moustique vecteur. Les substances actives utilisées dans le cadre de la lutte anti-vectorielle (LAV) sont principalement les insecticides organophosphorés (OP) fénitrothion, téméphos, et la deltaméthrine (associée au butoxyde de pipéronyl), (accessoirement d'autres OP ont été dispersés par des particuliers: diéthion, éthoprophos, chlorpyrifos, cadusafos, pyrimiphos).

2. 2. 1 : Données d'importation

Pour les années 2003, 2005 et 2006, les principales substances importées et utilisées sur l'île sont regroupées, dans le tableau 5 (données DAF/SPV). Les substances en gras sont celles qui ont été identifiées dans les eaux douces, celles en bleu dans les eaux marines. A partir de 2005, on observe la réapparition des insecticides organophosphorés (malathion, chlorpyrifos) peut être en relation avec les produits de lutte anti-vectorielle.

2003	2005	2006
2,4-d (sel de diméthylamine)	2,4-d (sel de diméthylamine)	2,4-d (sel de diméthylamine)
glyphosate (sel d'isopropylamine)	glyphosate (sel d'isopropylamine)	glyphosate (sel d'isopropylamine)
diuron	diuron	diuron
chlorate de sodium	mancozebe	2,4-d (sel d'amine)
mancozebe	asulame (sel de sodium)	mancozebe
ametryne	triclopyr (ester d'éthylène glycol butyl ether)	hexazinone
alachlore	hexazinone	asulame (sel de sodium)
asulame (sel de sodium)	diazinon	bacillus thuringiensis serotype 14
manebe	paraquat	triclopyr (ester d'éthylène glycol butyl ether)
triclopyr (ester d'éthylène glycol butyl ether)	s-metolachlore	soufre micronise
diazinon	soufre micronise	s-metolachlore
paraquat	2,4-d (sel d'amine)	acetochlore
2,4-d (sel d'amine)	alachlore	methomyl
hexazinone	glufosinate ammonium	paraquat
glufosinate ammonium	methomyl	diazinon
huile de vaseline	metazachlore	chlorothalonil
soufre micronise	huile de vaseline	glufosinate ammonium
cuivre du sulfate	chlorpyriphos-ethyl	endosulfan
acetochlore	malathion	malathion
n-phosphonométhylglycine	acetochlore	huile de vaseline

Tableau 5 : Identification des substances phytosanitaires importées sur l'île de la Réunion en 2003, 2005 et 2006 (données DAF – SPV). Les substances en gras ont été détectées en eau douce, celles en bleu en milieu marin.

2. 2. 2. Données mesurées dans différents compartiments aquatiques

Le tableau 6 regroupe les substances identifiées dans différentes matrices lors de ces campagnes :

- DRASS 1999-2009,
- DIREN/ARVAM sur la période 2004-2008, DIREN le suivi 2006,
- Office de l'Eau : suivi de bassin et RCS,
- ERICOR (Evaluation du Risque pesticides pour les récifs Coralliens de la Réunion) développé dans le contexte du traitement du vecteur du chikungunya,
- rapport BRGM en 2006,

substance	eau marine	sédiment marin	biote marin	Pourcentage de détection* (eau douce)	Log Kow	Substance radiée
hexazinone (H)	-	-	-	2.8	1.2	☐
metolachlore (H)	-	☐	☐	1.9	3.2	☐
aminotriazole (H)	-	-	-	1.6	0,15	-
oxadixyl (H)	-	-	-	1.1	1,4	☐
2,4 D (H)	-	?	?	0.8	5.9	-
mepiquat (H)	-	-	-	0.8	< 2	-
métazachlore (H)	☐	-	-	0.7	2.1	-
anthraquinone (F)	-	-	-	0.3	nd	-
bromacile (H)	-	-	-	0.2	nd	☐
carbendazime (F)	-	-	-	0.5	1,5	-
cyprodinil (F)	-	-	-	0.2	4	-
deltamethrine (I)	-	☐	☐	0	4.6	-
diazinon (I)	-	☐	☐	0.5	3.9	☐
dichorprop (H)	-	-	-	0.2	6,7	☐
diethion (I)	-	☐	-	0	5.1	☐
fluoroxypyr (H)	-	-	☐	0	2	-
folpel (F)	-	☐	-	0	3.1	-
imidachlopride (I)	-	-	-	0.2	0,6	-
oxadiazon (H)	-	-	-	0.3	4,8	
pyrimiphos (I)	-	☐	-		4.2	-
terbutylazine (H)	-	☐	-		nd	☐
triclopyr (H)	-	-	-	0.7	1,2	-

- *pourcentage de détection par rapport au nombre d'analyse de ce paramètre
- ☐ = oui ? substance non recherchée dans le biote et le sédiment

Tableau 6 : Identification de 31 substances phytosanitaires (hors substances de l'état chimique) dans différents compartiments de l'environnement aquatique à la Réunion (DRASS 1999-2009, campagne ERICOR 2008 et campagnes de la DIREN/ARVAM 2005, 2006, 2007 et 2008, BRGM 2006.). H = herbicide, I = insecticide, F = fongicide.

Quarante quatre substances ont été identifiées et 16% des valeurs positives sont supérieures à 0.10 µg L⁻¹. La substance la plus détectée est le métabolite de

l'atrazine (DEA) et la plus forte valeur est relevée pour le métazachlore à 1,10 µg L⁻¹.

Les substances SP et SPD de l'annexe II déjà prises en compte dans l'établissement de l'état chimique (alachlore, chlorpyrifos, diuron, endosulfan, isoproturon, lindane, isodrine, DDT) et celles l'annexe III qui ont vocation à être intégrées en tant que SP et SPD (glyphosate, AMPA, bentazone, mécoprop et dicofol) ont été écartées de ce tableau. Sur la période 1999-2009, les suivis en rivière montrent un pourcentage de détection très faible puisqu'il n'est que de 2% sur l'ensemble des 37 209 analyses. Les autres substances sont retrouvées dans l'eau des rivières à des fréquences de détection très faibles, inférieures à 3% de résultats positifs pour l'ensemble des analyses concernant un même paramètre (tableau 7). La deltaméthrine et le fipronil, qui n'ont pas été mesurés dans les rivières sont identifiés dans des oursins sur plusieurs sites.

Pour l'année 2008 (tableau 7), ces informations sont complétées et confirmées dans les rivières par les données de la DRASS et celles du Réseau de bassins.

substance	Pourcentage de détection*	Moyenne des valeurs	Valeur maximale
atrazine**	11%	0.04	0.10
diéthylatrazine**	23%	0.07	0.22
diuron**	14%	0.04	0.20
hexazinone	5%	0.03	0.06
s-métolachlore	5%	0.02	0.03
monuron	3%	0.05	0.11
aminotriazole	3%	0.08	0.08
bentazone	1%	0.03	0.04
oxadixyl	2%	0.02	0.03
2,4 D	1%	0.03	0.03
AMPA**	1%	0.18	0.20
glyphosate**	1%	0.37	0.40

*il s'agit du nombre de détections positives par rapport au nombre d'analyses de ce paramètre

**SP et SPD ou substances candidates à la liste des SP et SPD de l'état chimique.

Tableau 7 : Données du réseau de bassin et du réseau de la DRASS mesurées en rivière pour l'année 2008 (les valeurs sont en µg par litre).

De l'ensemble des données disponibles de 2004 à 2009, il ressort qu'en dehors des substances déjà suivies dans la procédure d'évaluation de l'état chimique et des substances candidates à la liste des SP et SPD, les fréquences de détection sont faibles et très peu de substances sont identifiées de manière régulière.

2. 2. 3 Données issues des échantillonneurs passifs

Trois types d'échantillonneur ont été testés sur l'île qui montrent chacun une spécificité en terme de comportement biogéochimique de la substance identifiée. Les SBSE, les POCIS et les DGT ont été immergés puis récupérés sur plusieurs stations alentours de l'île. Compte tenu de la sensibilité et des performances de ce type d'intégrateur dans le milieu, 75 substances pesticides ou métabolites ont été recherchés dans les eaux réunionnaises en fonction du comportement hydrophile ou hydrophobe de la substance. Les résultats devraient nous permettre d'identifier de nombreuses molécules autres que les produits phytosanitaires.

2. 2. 4 Discussion et propositions

- Les tonnages d'importation ne peuvent être considérés comme un paramètre de sélection fiable dans la mesure où ces informations ne sont pas exhaustives et que les volumes dépendent étroitement des doses d'utilisation. Les insecticides tels que les organophosphorés sont toxiques à des doses très faibles impliquant des volumes importés réduits pour un impact environnement attendu plus fort que d'autres pesticides tels que les herbicides ou les fongicides dispersés en plus grands volumes.
- Concernant les substances phytosanitaires, nous pouvons suggérer que les substances sélectionnées soient inscrites sur la liste positive de la directive 91/414/CE. Ces substances, récentes pour la plupart, sont amenées à être utilisées en remplacement de toutes les substances aujourd'hui interdites, leur présence dans le milieu pourrait logiquement augmenter.
- Les substances interdites et non rémanentes sont amenées à disparaître de l'environnement relativement rapidement, exception faite du métolachlore qui malgré un log Kow faible est retrouvé dans le sédiment et le biote (données à vérifier). Un grand nombre de ces molécules est déjà considéré dans l'état chimique. Dans tous les cas aucune mesure de gestion ne peut plus s'appliquer à des molécules interdites d'utilisation. *(A discuter, mais la moitié des molécules retrouvées et concernées par la liste en soutien écologique sont des substances aujourd'hui interdites, hydrophiles et non rémanentes. Dans l'objectif d'un suivi rentable en terme de surveillance, pour un coût raisonnable, il ne semble pas judicieux d'inscrire des substances aussi instables).*
- Après avoir écarté les substances prioritaires déjà listées pour l'évaluation de la qualification chimique des ME et celles susceptibles d'intégrer la liste des SP à l'horizon 2011, les données disponibles permettent de sélectionner 9 molécules pesticides dont la présence dans le milieu a été avérée. Il faut noter que, contrairement aux substances chlorés rémanentes (endosulfan, DDT, lindane) qui sont détectées de manière régulière et constante (dans la plupart des pays les ayant utilisées), les autres pesticides des tableaux 6 et 7 ne sont trouvés que sporadiquement dans les eaux réunionnaises. Les substances s'accumulant dans

les matrices intégratrices, sédiment et biote, devraient être privilégiées (lorsque le log de Kow d'une substance > 3, la substance a des capacités à se retrouver dans le sédiment et/ou à être bioaccumulé à travers la chaîne trophique, il apparaît néanmoins que le fluroxypyr, dont le log de Kow = 2 est mesuré dans l'oursin (données à vérifier) et que le Kow ne peut être un critère exclusif).

A partir des tableaux 5, 6 et 7, la prise en compte partielle et croisée de ces éléments (molécule autorisée, détectée ou montrant un Kow et une écotoxicité élevés) permet de proposer 7 substances, de manière provisoire, en fonction de l'acquisition de nouvelles données de présence dans le milieu (tableau 8). Les herbicides 2,4 D et oxadiazon sont déjà inclus dans la liste française des substances en soutien à l'état écologique et n'apparaissent pas dans la liste des substances spécifiques à la Réunion.

substance	Arguments du choix	Kow
deltaméthrine (I)	Autorisée. Utilisée en LAV. Détectée dans les sédiments marins.	4.6
fipronil (I)	Autorisé. Utilisé contre la fourmi manioc. Détecté dans le biote marin.	3.5
fluroxypyr (H)	Autorisé. Détecté dans le biote marin.	2
folpel (F)	Autorisé. Détecté dans les sédiments marins.	3.1
métazachlore (H)	Autorisé. Détecté en eaux douce et marine.	2.1
s-métolachlore (H)	Interdit. Retrouvé dans le sédiment et le biote marins.	3.2
pyrimiphos (I)	Autorisé. Retrouvé dans le sédiment marin.	4.2

(i) insecticide (h) herbicide (f) fongicide nd non déterminé * à confirmer

Tableau 8 : Proposition d'une liste des substances en soutien à l'état écologique sur l'île de la Réunion.

RECOMMANDATIONS 2.2: La liste spécifique à l'île de la Réunion des 7 substances suivantes, est proposée en ajout à l'estimation de l'état écologique: deltaméthryne, fipronil, fluroxypyr, folpel, métazachlore, métolachlore et pyrimiphos. **NB :** ces substances sont retrouvées à des fréquences faibles.

3. SUBSTANCES DE L'ANNEXE III DE LA DIRECTIVE 2008/105 SUSCEPTIBLES D'INTEGRER LA LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES.

Les substances listées dans l'annexe III sont regroupées dans le tableau 9. Elles sont proposées par le rapporteur de la commission environnement du Parlement Européen. Ce sont 13 substances qui seront soumises à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire au plus tard en janvier 2011.

substance	Famille ou usage
AMPA	métabolite de l'herbicide glyphosate
bentazon(e)	herbicide
bisphénol A	ingrédient plastique
dicofol	acaricide
EDTA	complexant industriel
cyanure libre	complexant industriel
glyphosate	herbicide
mecoprop	herbicide
musc xylene	ingrédient cosmétique
sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	ingrédient textile
quinoxylène	fongicide
dioxines	intermédiaire industriel
PCB	ingrédient industriel

Tableau 9 : Liste des substances soumises à révision pour leur éventuelle intégration comme SP ou SPD.

3. 1 Pertinence des substances de la liste III sur l'île de la Réunion

- Parmi ces substances d'origines et d'usages hétérogènes et en l'absence de production industrielle sur l'île, leur présence dans l'environnement est majoritairement due à la dispersion par la consommation, les usages et la destruction de ces produits. La présence de bisphénol A, de musc xylènes et des SPFO dans les milieux aquatiques résulte majoritairement de la consommation

domestique. L'EDTA, et les cyanures sont des produits complexant (chélateurs) dont la présence dans le milieu sous forme non complexée est improbable. La présence de PCB relève plutôt de la destruction d'installations industrielles (aujourd'hui les données de PCB montrent des teneurs très faibles dans le milieu réunionnais). Les dioxines sont produites majoritairement lors de la combustion de déchets plastiques (il n'y a pas encore d'incinérateurs d'ordures ménagères sur l'île mais il y a un projet d'installation de deux unités).

- Pour ce qui concerne les produits phytosanitaires, en 2006, les données d'importation des douanes listent 161 substances phytosanitaires, parmi celles ci, le glyphosate, le dicofol et la bentazone sont mentionnées mais le mecoprop et le quinoxifène n'y figurent pas. Les données d'importation de 2009 devraient préciser si ces 2 molécules ont été importées récemment ou pas. Les recherches de produits phytosanitaires dans le milieu montrent seulement la présence de glyphosate et de son métabolite l'AMPA dans les eaux douces.

-

RECOMMANDATIONS 3.1: Sur l'île de la Réunion, seuls l'EDTA et les cyanures libres, dont la présence dans l'environnement sous cette forme est improbable, peuvent être écartés (sans que ce soit une spécificité de l'île de la Réunion). Il n'y a pas lieu d'écartier a priori les autres substances d'origine industrielle, domestique ou agricole.

3. 2 Ajout de substances spécifiques à l'île de la Réunion

Contrairement aux singularités antillaises provoquées par l'usage et la rémanence de la chlordécone et même dans le contexte de la LAV du chikungunya, il n'y a pas sur l'île de la Réunion de substances spécifiques qui justifieraient une inscription sur la liste des SP ou SPD, hors celles déjà prises en compte sur la liste de l'annexe X et qu'on retrouve effectivement sur l'île dans le sédiment et/ou le biote : HAP, PBDE, métaux lourds, lindane, endosulfan, DDT, PCB (dans le biote et pas dans le sédiment). Le rapide turn-over de ces substances, du pour partie à la révision à l'échelle européenne de la liste positive des pesticides, induit un décalage entre la surveillance des milieux et les usages, ce décalage est renforcé par l'accès aux données, lui même en retard sur l'actualité d'aujourd'hui (au mieux les données disponibles sont celles de 2006 – 2007). En revanche, on peut penser raisonnablement que les évolutions observées dans le comportement des nouvelles molécules de phytosanitaires (moins de rémanence, plus grande solubilité dans l'eau, peu de bioaccumulation) vont sensiblement diminuer le risque écotoxique associé à ces usages. L'acquisition de données plus actualisées et les données de la mise en place du contrôle de surveillance devraient permettre de mieux « fixer » les nouvelles substances à risque.

RECOMMANDATIONS 3.2 : Aujourd'hui aucune autre substance que celles déjà listées comme SP ou SPD ne peut justifier son intégration à la liste de l'annexe III.

4. CHOIX DES MATRICES DE CONTROLE POUR LES SUBSTANCES SELECTIONNEES

4.1 Les matrices naturelles et l'option du caging

Concernant le choix des matrices de contrôle et de surveillance, la Directive 2008/105/CE apporte des modifications au contexte réglementaire de la surveillance chimique, notamment en précisant qu'il convient de rechercher la ou les matrices les plus adaptées au suivi. Ce positionnement, nouveau, ouvre clairement la porte à une alternative à la surveillance exclusive dans l'eau (qui était jusqu'à présent la règle), en autorisant le contrôle dans les deux autres matrices, sédiment et/ou biote, si elles s'avèrent plus pertinentes.

Les réflexions engagées sur ce sujet par le Groupe de travail DCE Réunion (DIREN + Ifremer + ARVAM) montrent que « le compartiment sédiment semble *a priori* ne pas être pertinent à la Réunion du fait du très faible taux de particules fines présentes à moins d'un mille des côtes ». Les choix se porteraient plutôt sur le biote (huîtres en caging) et/ou sur le développement des méthodes d'échantillonnage passifs.

Du projet CARTOMAR (Turquet et Cambert, 2007) il ressort que les sédiments à La Réunion ne sont pas de bons intégrateurs (ou indicateurs) de la contamination chimique dans l'eau : les représentations graphiques de normalisation ne permettent pas de mettre en évidence des corrélations entre teneur en contaminant et teneur en aluminium ou carbone organique total. Il est de ce fait impossible d'interpréter les résultats de contamination, et en particulier impossible de corréler les valeurs des contaminations constatées et les niveaux d'apports locaux (i.e. l'importance des rejets locaux) en contaminants.

Les sédiments littoraux réunionnais ne se prêtant pas aux suivis chimiques, les suivis dans le biote deviennent indispensables. Du fait de la très grande pauvreté du pourtour de l'île en bancs naturels de coquillages, le GT chimie indique qu'il sera nécessaire d'utiliser la méthode du caging pour pouvoir réaliser des suivis dans le biote. En s'appuyant sur l'étude de pré-faisabilité de Turquet *et al* (2001) et celles visant à évaluer les capacités de bioaccumulation des modioles (Gonzalez *et al.*, 2005 ; Cambert *et al.*, 2008), le GT Chimie Réunion retient la modiole *Modiolus auriculatus* comme espèce principale pour le caging, mais recommande que des essais soient également menés sur des huîtres.

En ce qui concerne la modiole, cette espèce présente la capacité de concentrer le mercure, le plomb, les PCB, le lindane et d'autres pesticides organochlorés". "La bioaccumulation de certains contaminants dans la chair des moules est confirmée au-delà des seuils de détection analytique. Cette affinité de *Modiolus auriculatus* pour de nombreux contaminants peut être comparée à celle de *Mytilus edulis*. Deux gisements utilisables (accessibilité des bancs, densités) sont identifiés, mais on s'interroge sur leur capacité à supporter sur le long terme les prélèvements qui seront réalisés aux fins du caging. En outre, les modioles étant de petite taille (2 à 3 cm), les manipulations de préparation des échantillons avant analyse sont longues, donc coûteuses. Il est recommandé de mener lors de la première année de caging un test sur les huîtres (*Pinctada margaritifera*) qui se développent sur les cages aquacoles en baie de St-Paul en grandes quantités, et qui du fait de leur beaucoup plus grande taille seraient plus aisées à analyser. Il s'agira, lors de la première réalisation du contrôle de surveillance, de réaliser un test sur deux sites avec cette espèce en plus des modioles de façon à pouvoir de comparer les résultats obtenus sur les deux espèces et être à même de statuer sur l'espèce à retenir pour le réseau pérenne.

RECOMMANDATIONS 4.1 : La méthode du caging de modioles (*Modiolus auriculatus*) est préconisée pour le suivi des contaminations dans le biote. En parallèle, des essais de caging d'huîtres (*Pinctada margaritifera*) sur deux sites à l'occasion de la première campagne de contrôle de surveillance sont recommandés afin d'évaluer les intérêts respectifs des deux espèces et les différentiels de contamination.

4.2 Les échantillonneurs passifs

Synthèse du rapport 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. J.L. Gonzalez, Novembre 2009.

Certaines matrices du site d'échantillonnage ne présentent pas les qualités exigées par la surveillance (capacité de bioconcentration ou bioaccumulation pour le biote, taux élevé de particules fines pour le sédiment). 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 liés à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et traitement de l'échantillon avant analyse, contaminations possibles lors de ces différentes opérations). Les concentrations mesurées grâce à ces dispositifs sont représentatives de la concentration dans l'eau du contaminant sous forme dissoute, concentration plus ou moins intégrée dans le temps en fonction du temps de séjour des échantillonneurs.

Par rapport aux techniques classiques, 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. Les opérations de mise en place et de récupération de ces systèmes nécessitent une intervention physique limitée par du personnel formé pour ces opérations et la suppression des besoins en sources d'énergie extérieure (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration) en font des techniques d'échantillonnage tout terrain. *Il faut aussi noter l'intérêt environnemental de ces techniques qui permettent de réduire de façon importante (voire d'éliminer) les volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes classiques.*

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

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

4. 2. 1. Les échantillonneurs DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*) pour la mesure des métaux

Les DGT sont des dispositifs simples à mettre en œuvre. Les cations métalliques dissous les plus labiles (ions hydratés, complexes minéraux, petits complexes organiques) sont accumulés sur une résine Chelex100 en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion qui peut être court (quelques heures à quelques jours). Ces échantillonneurs ont été développés par l'Université de Lancaster en collaboration avec l'Agence de l'Environnement du Royaume Uni et leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation ISO 17 025.

Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être contrôlée 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.

4. 2. 2. Les échantillonneurs POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) pour la mesure des contaminants hydrophiles.

Les échantillonneurs POCIS ont été conçus pour l'échantillonnage intégratif des composés organiques hydrophiles. Ils permettent de détecter leur présence (analyse qualitative) et permettent, après calibration en laboratoire, et quand les quantités détectées le permettent, d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition de 3 à 5 semaines (analyse quantitative). Ils sont constitués d'une phase solide adsorbante (phase Oasis HLB: copolymère de divinylbenzène et n-pyrrolidone) emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi perméables en polyéthersulfone (PES). Les POCIS font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance d'autres pays, notamment par différentes agences fédérales: USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service, pour la surveillance de contaminants organiques hydrophiles et au Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides).

4.2.3. Les échantillonneurs SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*) pour la mesure des contaminants hydrophobes

La technologie SBSE permet d'extraire et concentrer des composés organiques hydrophobes. Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur recouvre un barreau d'agitation aimanté plongé dans l'échantillon d'eau à analyser. Après la phase d'extraction qui dure quelques heures, l'analyse des composés est faite directement à partir du barreau par thermo-désorption et analyse par GC-MS. La SBSE, utilisée de façon conventionnelle, permet d'extraire des composés de polarité moyenne ($\log K_{ow} > 3$) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection inférieures au ng/l. Les composés ciblés sont les polluants organiques persistants (HAP, substances prioritaires de la DCE ainsi que les PCB) et les dix pesticides de l'Annexe X de la DCE. En ce qui concerne son application pour les eaux marines, cette approche a déjà été validée et publiée par l'Ifremer et le CEDRE (Roy *et al*, 2005).

4.3 Choix des matrices de l'évaluation de l'état chimique

Ce point concerne les 41 substances SP et SPD de l'annexe X (annexe II de la directive fille 2008/105/CE).

Deux options sont proposées, toutes deux fondées sur le Kow de la substance considérée.

- L'option 1 optimale qui suit la classification présentée dans le tableau 10 et qui spécifie la matrice de surveillance en fonction de la valeur du Kow:

-

Substances hydrophiles	organiques	Log Kow < 3	Eau
Substances intermédiaires	organiques	Log Kow : 3 - 5	Eau, sédiment, biote
Substances hydrophobes	organiques	Log Kow > 5	Sédiment, biote

Tableau 10 : Choix de la matrice optimale en fonction du Log de Kow de la substance.

- L'option 2, moins pertinente mais d'un coût réduit, considère deux classes : Kow < 3 (eau) et Kow > 3 (sédiment et biote).

Annexe X Annexe IX	Substance	Log Kow	Matrice optimale Option 1	Matrice optimale Option 2	Alternative échantillonneur passif
1	Alachlore	2,8	eau	eau	POCIS/SBSE
2	Anthracène	4,4	eau- biote	. biote	POCIS/SBSE
3	Atrazine	2,6	eau	eau	POCIS
4	Benzène	2,1	volatile	volatile	
5	Pentabromodiphényléther PBDE	6,6	biote	biote	
6	Cadmium	-	Eau filtrée en eau douce, biote en milieu marin	Eau filtrée en eau douce, biote en milieu marin	DGT
7	C10-13 Chloroalcanes	4.4 - 8.7	eau-. biote	biote	
8	Chlorfenvinphos	4,1	eau- biote	. biote	POCIS
9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	4,7	eau-. biote	biote	POCIS
10	1,2 Dichloroéthane	1,4	volatile	volatile	
11	Dichlorométhane	1,2	volatile	volatile	
12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	7,5	biote	biote	
13	Diuron	2,7	eau	eau	POCIS
14	Endosulfan	4,7 (α)	eau- biote	biote	SBSE
15	Fluoranthène	5,3	. biote	biote	SBSE
16	Hexachlorobenzène	5,5	biote	biote	SBSE
17	Hexachlorobutadiène	4,8	eau- biote	biote	
18	Hexachlorocyclohexane α β γ δ	3,7	eau- biote	biote	
19	Isoproturon	2,5	eau	eau	POCIS
20	Plomb	-	eau filtrée	eau filtrée	DGT
21	Mercure et MeHg	-	biote	biote	
22	Naphtalène	3,7	eau- biote	biote	SBSE
23	Nickel	-	eau filtrée	eau filtrée	DGT
24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	4,5	eau-biote	biote	POCIS
25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	3-5	eau- biote	biote	POCIS
26	Pentachlorobenzène	5,2	biote	biote	SBSE
27	Pentachlorophénol	5	eau- biote	biote	
28	Hydrocarbures aromatiques	-			
28	Benzo(a)Pyrène	6	biote	. biote	SBSE
28	Benzo(b)Fluoranthène	6,1	biote	. biote	SBSE
28	Benzo(g,h,i)Pérylène	7,1	biote	. biote	SBSE
28	Benzo(k)Fluoranthène	6,8	biote	. biote	SBSE
28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène	6,6	biote	biote	SBSE
29	Simazine	2,2	eau	eau	POCIS
30	Tributylétain-cation	3,5	eau-biote	. biote	
31	Trichlorobenzène	4	eau- biote	. biote	
32	Trichlorométhane(chloroforme)	2	volatile	volatile	
33	Trifluraline	5,3	. biote	. biote	POCIS
6 bis	Tétrachlorure de carbone	5,4	volatile	volatile	
9 bis	Aldrine	5,2	biote	biote	SBSE
9 bis	Dieldrine	6,5	biote	biote	SBSE
9 bis	Endrine	5,2	biote	biote	SBSE
9 bis	Isodrine	6,91	biote	biote	SBSE
9 ter	Total DDT Para para DDT	5,5 – 6,1	biote	biote	SBSE
29 bis	Tétrachloroéthylène	2,7	volatile	volatile	
29 ter	Trichloroéthylène	2,4	volatile	volatile	
eau filtrée	eau	biote	eau - biote	sans objet	

Tableau 11 : Choix des matrices pour la surveillance des 41 substances SP et SPD pour l'évaluation de l'état chimique des eaux de l'île de la Réunion.

RECOMMANDATIONS 4.3: à défaut de la disponibilité de sédiments de qualité sur l'île de la Réunion et son littoral, les matrices indiquées dans le tableau 11 sont recommandées pour le suivi des 41 substances de l'état chimique ainsi que les méthodes alternatives d'échantillonneurs passifs.

4. 4 Choix des matrices en soutien à l'état écologique

Le tableau 12 recommande le choix des matrices pour la surveillance des substances proposées en soutien à l'évaluation de l'état écologique. Les deux options retenues sont celles du paragraphe 4.1.

RECOMMANDATIONS 4.4 : Les matrices optimales de suivi des 7 substances de l'état écologique sont indiquées dans le tableau 12. A défaut de la disponibilité de sédiments fins sur l'île de la Réunion et son littoral. Les méthodes alternatives d'échantillonneurs passifs sont proposées. Le biote peut provenir de cueillette ou de caging.

	kow	Matrice optimale Option 1	Matrice Option 2	Alternative échantillonneur passif
deltaméthrine (I)	4,6	eau biote	biote	à voir
fipronil (I)	3,5	eau biote	biote	à voir
fluroxypyr (H)	2	eau	eau	à voir
folpel (F)	3,1	eau biote	biote	à voir
métazachlore (H)	2,1	eau	eau	SBSE/POCIS
s-métolachlore (H)	3,2	eau - biote	biote	à voir
pyrimiphos (I)	4,2	biote	biote	à voir
arsenic	-	eau	eau	DGT
chrome	-	eau	eau	DGT
cuivre	-	eau	eau	DGT
zinc	-	eau	eau	DGT
chlortoluron	2,5	eau	eau	POCIS*
oxadiazon	5,3	eau biote	biote	SBS*E
linuron	3	eau	eau	POCIS*
2,4 D	2,8	eau	eau	POCIS*
2,4 MCPA	- 0,7	eau	eau	POCIS*

Tableau 12 : Choix des matrices pour la surveillance des substances de la liste en soutien à l'évaluation de l'état écologique des eaux de l'île de la Réunion et alternatives échantillonneurs passifs. **En rouge les substances spécifiques à l'île de la Réunion. * à confirmer**

4.5 Choix des matrices des substances candidates à la liste des SP et SPD (annexe III de la directive CE/2008/105).

En se référant aux choix proposés au paragraphe 4.1, les matrices optimales de surveillance pour ces substances sont listées dans le tableau 12.

RECOMMANDATIONS 4.5: Les matrices optimales de suivi des substances candidates aux SP et SPD de l'état chimique sont indiquées dans le tableau 13. A défaut de la disponibilité de sédiments fins sur l'île de la Réunion et son littoral les méthodes alternatives d'échantillonneurs passifs sont proposées. Le biote peut correspondre à des options de caging.

substance	Log Kow	Matrice optimale option 1	Matrice optimale option 2	Alternative échantillonneur passif
AMPA	- 2,17	eau	eau	à voir
bentazon(e)	- 0,46	eau	eau	SBSE possible
bisphénol A	2,2 – 3,3	eau biote	biote	POCIS
dicofol	4,3	eau biote	biote	à voir
glyphosate	- 3,2	eau	eau	à voir
mecoprop	2,8	eau	eau	SBSE possible
musc xylene	4,9	eau biote	biote	SBSE possible
sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	ND	eau biote	biote	à voir
quinoxylène	4,7	eau biote	biote	SBSE possible
dioxines	4,7 – 8,2	eau biote	biote	SBSE possible
PCB	4,3 – 8,3	eau biote	biote	SBSE

Tableau 13 : Choix des matrices pour la surveillance des substances susceptibles d'être intégrées dans la liste des SP et SPD de la DCE pour l'évaluation de l'état chimique et alternatives échantillonneurs passifs.

5. CHOIX DES SITES ET ORGANISATION DE L'ECHANTILLONNAGE

5.1 Choix des sites d'échantillonnage

Sites du contrôle de surveillance des cours d'eau et des plans d'eau en 2008 . le choix reste encore provisoire

Code masse d'eau	Intitulé site	Commune
FRLR13	La Rivière Langevin en amont de la prise EDF	Saint-Joseph
FRLR13	La Rivière Langevin en aval de la restitution EDF	Saint-Joseph
FRLR10	La Rivière des Marsouins à Bethléem	Saint-Benoît
FRLR10	La Rivière des Marsouins à Saint Benoît	Saint-Benoît
FRLR09	La Rivière des Roches au radier de Beauvallon	Saint-Benoît
FRLR09	Le Bras Panon en amont de sa confluence avec La Rivière des Roches	Bras-Panon
FRLR05	La Rivière du Mât à l'ilet à Vidot	Salazie
FRLR05	La Rivière du Mât à l'Escalier	Salazie
FRLR07	Le Bras des Lianes en amont du captage AEP	Bras-Panon
FRLR08	La Rivière du Mât au Chemin Valentin	Saint-André
FRLR04	La Grande Rivière Saint-Jean en amont de sa confluence avec la Petite Rivière Saint-Jean	Saint-André
FRLR03	La Rivière Sainte Suzanne en amont du Bassin Bœuf	Sainte-Suzanne
FRLR03	La Rivière Sainte Suzanne en amont du radier de la RN2002	Sainte-Suzanne
FRLR02	La Rivière des Pluies à l'ilet Quinquina	Saint-Denis
FRLR02	La Rivière des Pluies à l'embouchure	Saint-Denis
FRLR24	La Rivière des Galets à l'ilet Malidé	La Possession
FRLR21	La Ravine Saint-Gilles au Verrou	Saint-Paul
FRLR18	Le Bras de Cilaos en amont du Pavillon	Cilaos

FRLR20	La Rivière Saint-Etienne à l'amont de la RN 1	Saint-Louis
FRLR17	Le Bras de la Plaine en aval du puits AEP	Entre Deux
FRLLO3	Étang St Paul coude aval passerelle (point A fond-surface)	Saint-Paul

Sites du contrôle de surveillance des masses d'eau côtière en 2008. Le choix est encore provisoire

Code masse d'eau	Intitulé site
FRLC4-1	Pointe des Galets – Cap la Houssaye
FRLC2-1	Grande Chaloupe – Pointe des Galets
FRLC5-1	Cap la Houssaye – Pointe au Sel
FRLC9-1	Pointe au Sel – Saint Pierre
FRLC12-1	Saint Pierre – Pointe de la Cayenne
FRLC7-1	Pointe de Langevin – Sainte Rose
FRLC3-1	Sainte Rose – Sainte Suzanne
FRLC1-1	Sainte Suzanne – Grande Chaloupe
FRLC9-1	Saint Leu
FRLC11-1	Saint Pierre

5.2 Echantillonnage

Cette partie est extraite du document « Surveillance chimique : guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques » Rapport Interne Ifremer R.INT.DCN-BE/2007.05/ Nantes, complété et adapté à l'échantillonnage en eau douce.

Les techniques sont en conformité avec le document guide européen du groupe CMA (Chemical Monitoring Activity) et les lignes directrices de la Convention OSPAR. Celles concernant les prélèvements d'eau sont extraites des fascicules méthodologiques publiés par le RNO à la demande du MEEDDM. Celles concernant le sédiment et les organismes proviennent des protocoles techniques du RNO. (RNO : <http://www.ifremer.fr/envliit/surveillance/rno.htm>)

5.2.1 Prélèvement d'eau

Les protocoles d'échantillonnage sont différents selon que les échantillons sont destinés au dosage des métaux ou des contaminants organiques.

5.2.1.1 Prélèvement d'eau destiné à la mesure des métaux

L'utilisation du verre ou du quartz est à proscrire. Les opérateurs portent des gants de polyéthylène ou nitrile. Le matériel, en polyéthylène, polypropylène et en Téflon, est décontaminé de toute trace de métaux par des solutions acides concentrées. Cependant, les échantillons destinés au dosage du mercure ne peuvent être conditionnés que dans des flacons en Téflon PFA ou FEP. Les échantillons destinés au dosage du TBT doivent être conditionnés dans des flacons en polycarbonate. Ce matériau ne supportant pas le traitement acide à chaud, il devra être traité différemment (cf. § 1.1).

- Nettoyage du flaconage

Le flaconnage d'une contenance de 500 ml destiné aux analyses du mercure et des autres métaux est nettoyé par immersion prolongée dans une solution acide : immersion pendant 3 jours dans l'acide nitrique à 50% et à 40°C puis rinçage à l'eau désionisée puis immersion 3 jours dans l'acide nitrique à 10% et rinçage à l'eau désionisée en salle blanche. Les flacons sont ensuite remplis d'eau acidulée (0,1% d'acide chlorhydrique ou nitrique) et emballés dans 2 sacs polyéthylène superposés et clos individuellement.

Les flacons en polycarbonate destinés à l'analyse du TBT doivent être traités par une solution à 10% d'acide chlorhydrique, à froid et pendant 5 jours. Ils sont ensuite rincés abondamment à l'eau désionisée, puis emballés vides dans 2 sacs polyéthylène superposés et clos individuellement. La contenance de ces flacons doit être d'au moins 250 ml.

- Préparation du matériel à prélèvement

Le matériel à prélèvement (bouteille, pompe et tuyaux) est en général de grande taille et ne peut être immergé dans des bacs d'acide. Les bouteilles Niskin ou Go-Flo sont remplies d'acide nitrique dilué à 10 % pendant 1 à 2 semaines puis rincées à l'eau désionisée. Dans le système complet de pompage, faire circuler de l'eau acidulée pendant plusieurs jours, puis rincer longuement à l'eau désionisée. Ces matériels sont conservés humide dans un sac de plastique épais.

- Matériel de filtration

Les ampoules à décanter en Téflon sont lavées selon la même procédure que le flaconnage, puis emballées humides, mais vides, dans 2 sacs plastique fermés individuellement. Les porte-filtres qui supportent beaucoup moins bien les acides concentrés sont immergés pendant une semaine dans un bac d'acide à 10%, puis rincés à l'eau désionisée, séchés à l'étuve et emballés dans 2 sacs plastique fermés individuellement. Les membranes filtrantes sont immergées pendant 2 semaines dans de l'acide nitrique à 10%, puis rincées abondamment jusqu'à pH neutre, séchées (pesées le cas échéant), puis conservées individuellement dans des boîtes de Pétri propres elles-mêmes emballées dans un sac plastique.

- Réactifs

Les réactifs utilisés pour le nettoyage du matériel sont de qualité analytique. Les réactifs utilisés pour le conditionnement des flacons et l'acidification des échantillons sont de haute pureté. L'eau utilisée doit être fraîchement désionisée.

- Locaux

Toutes les manipulations et filtrations ont lieu sous une atmosphère exempte de poussières, soit sous hotte à flux laminaire équipée d'un filtre à particules (classe 100), soit en salle blanche. L'opérateur revêt la tenue requise (blouse, charlotte, couvre-chaussures).

Le prélèvement

Prélèvement à la main

Ce type de prélèvement a l'avantage de mettre en oeuvre peu de matériel. De plus le prélèvement s'effectue directement avec le flacon destiné à l'analyse, évitant ainsi les manipulations intermédiaires. L'agent préleveur porte des gants manchettes en polyéthylène et le prélèvement s'effectue en plongeant le flacon sous la surface, le plus loin possible du support nautique ou du ponton. Depuis une embarcation légère, on prélève "au vent" à l'avant du bateau, celui-ci étant si possible orienté à contre-courant et moteur arrêté. A l'état initial, le flacon de prélèvement est rempli d'eau acidulée. Vider le flacon dans un endroit assez éloigné du lieu de prélèvement pour ne pas souiller l'eau à prélever, puis le refermer. Plonger le flacon sous la surface, puis l'ouvrir. Le refermer sous la surface, le sortir de l'eau, l'agiter et le vider comme précédemment. Recommencer cette procédure de rinçage deux fois. Remplir le flacon complètement (sans bulle d'air), le refermer, puis l'emballer dès sa sortie de l'eau dans 2 sacs de polyéthylène (ou polypropylène) fermés individuellement. Conserver le flacon ainsi conditionné à l'obscurité et à faible température.

Prélèvement à la pompe

Ce type de prélèvement nécessite plus de matériel mais permet le prélèvement de grands volumes et, surtout, une meilleure maîtrise de la non contamination. Le système (pompe et tuyaux) est entièrement en Téflon. On utilise une pompe pneumatique (ASTI, fig. 3) actionnée par une pression de gaz extérieure à son corps. L'extrémité amont de la pompe est plongée sous la surface de l'eau alors que l'extrémité aval est située sous hotte à flux laminaire ou mieux dans une salle blanche.

Filtration de l'échantillon

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction doit être faite entre métaux totaux et métaux dissous et que la teneur en matières en suspension risque de fausser les résultats.

La filtration a lieu par passage de l'échantillon à travers une membrane sous une faible pression. Par convention, on considère que la phase particulaire correspond aux matières solides retenues sur une membrane de porosité nominale de 0,45 μm . Le matériel de filtration et les membranes sont nettoyés suivant le protocole décrit plus haut. Le gaz vecteur est en général de l'azote de pureté convenable. Ce gaz est filtré sur filtre sec pré-nettoyé de 0,45 μm avant son entrée dans l'ampoule contenant l'échantillon. Rincer la membrane avec de l'eau désionisée, puis fermer le porte filtre. Rincer l'ampoule avec de l'eau désionisée, puis lui adjoindre le porte-filtre chargé. Vider le flacon récupérateur et le positionner sous le système. Remplir l'ampoule avec un peu de l'échantillon et le filtrer pour rincer la membrane. Cette eau constitue un premier rinçage du flacon récupérateur. Renouveler 2 fois l'opération et vider ainsi l'ampoule. Remplir l'ampoule avec l'échantillon, puis filtrer en remplissant le flacon récupérateur. L'échantillon filtré est acidifié par ajout de 0,15% (v/v) d'acide nitrique concentré de haute pureté pour les échantillons destinés aux dosages des métaux (sauf le mercure) ou par 0,4 % d'acide chlorhydrique concentré de haute pureté pour les flacons Téflon destinés à recevoir

les échantillons pour le dosage du mercure. Les flacons sont fermés (hermétiquement pour éviter les échanges gazeux), agités et emballés à nouveau dans ses 2 sacs en polyéthylène.

N.B. Dans le cas où l'on souhaite évaluer la charge en particules de l'échantillon, peser la membrane avant filtration après séchage à l'étuve. La quantité d'eau filtrée correspond aux eaux de rinçage du filtre et du flacon plus l'échantillon et plus éventuellement le reliquat de l'ampoule que l'on filtre également. Rincer la membrane avec de l'eau désionisée (ou une solution isotonique à l'eau de mer si les particules sont riches en phytoplancton, par exemple une solution de formiate d'ammonium qui présente l'avantage d'être volatile et donc d'être éliminée complètement au séchage), la sécher à l'étuve et la peser à nouveau.

5.2.1.2. Prélèvement d'eau destiné à la mesure des contaminants organiques

Préparation du matériel

Dans le cas des contaminants organiques, tout le matériel de prélèvement, de traitement et de manipulation est en Téflon, en acier inoxydable ou en verre. Le nettoyage du matériel est effectué en utilisant de l'eau et du détergent, puis en rinçant abondamment avec de l'eau de qualité MilliQ-UV des alcools ou d'autres solvants organiques. La verrerie est passée au four à 450°C pendant une nuit (sauf la verrerie volumétrique). Pour la verrerie volumétrique, le passage au four est remplacé par un trempage dans un mélange acide (200 g de persulfate d'ammonium dans 20 litres d'acide sulfurique) pendant 24 heures puis rinçage plusieurs fois à l'eau MilliQ-UV, suivi de plusieurs rinçages au méthanol (qualité Atrasol) puis séchage à l'étuve à 80°C. Le matériel est ensuite conservé bouché par du papier aluminium, passé également au four à 450°C.

Des gants en coton sont utilisés pour toutes les manipulations. Les manipulations sont réalisées sous hotte aspirante. Le matériel de prélèvement et de filtration inclut : une pompe et des tuyaux de prélèvement en Téflon (ASTI, France), une bouteille d'air comprimé, un manomètre, des tuyaux pour la connexion manomètre/pompe, un support de filtre en acier inoxydable (pour des filtres de 293 mm), et des filtres en fibres de verre GF/F Whatman de 0.7 µm de porosité nominale. La pompe et les tuyaux en Téflon sont nettoyés en faisant circuler successivement de l'eau Milli-Ro, une solution d'acide chlorhydrique (10 %), de l'eau MilliQ-UV, de l'alcool (méthanol, éthanol) et encore une fois de l'eau MilliQ-UV. Le support de filtre en acier inoxydable est lavé à l'eau avec un détergent, abondamment rincé avec de l'eau courante puis de l'eau MilliQ-UV. Après le branchement du support (sans filtre) avec la pompe, le système en circuit fermé est rincé, successivement avec de l'eau MilliQ-UV, du méthanol (pendant 20 min.) et de l'eau MilliQ-UV à la fin. Les filtres en fibre de verre (GF/F, Whatman) de 293 mm de diamètre sont emballés individuellement dans du papier d'aluminium et passés au four à 450°C pendant 8 h. Ces filtres sont utilisés pour récolter les matières en suspensions pour les analyses des contaminants organiques particuliers.

Technique d'échantillonnage

L'équipement doit être constitué de matériaux appropriés et doit permettre la collecte de grands volumes. Selon les besoins, l'échantillonnage peut être réalisé par pompage ou à l'aide d'une bouteille à prélèvement en inox. Les échantillons sont

collectés dans des récipients en inox ou dans des bonbonnes en verre d'environ 25 litres.

Prélèvement à la pompe

Les prélèvements de sub-surface sont effectués par pompage au moyen de pompes en Téflon fonctionnant à l'air comprimé. Pour bien équilibrer le système avec l'eau de l'échantillon, le pompage est effectué pendant une dizaine de minutes avant le prélèvement effectif. Les récipients sont ensuite abondamment rincés (au moins 3 fois) avec l'échantillon avant de commencer le prélèvement proprement dit.

Volume de l'échantillon

Il s'agit de choisir le volume d'eau permettant la détection et la quantification des composés

recherchés avec les techniques analytiques disponibles. Le volume de l'échantillon varie donc en fonction du domaine marin étudié, des contaminants recherchés et de la technique analytique utilisée. Les volumes d'eau nécessaires aux analyses des contaminants dissous sont de l'ordre de 10/15 litres.

Filtration

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction doit être faite entre contaminants dissous, totaux, ou particuliers selon le comportement spécifique dans l'eau du contaminant considéré.

On utilise des filtres en fibre de verre (Whatman GF/F) d'une porosité nominale de 0,7 µm et d'un diamètre de 293 mm. La filtration est effectuée avec une pompe et un support de filtre en acier inoxydable. Le système de filtration propre, déjà muni d'un filtre en fibre de verre, est rincé avec l'eau de l'échantillon avant la collecte effective du filtrat. L'eau filtrée est utilisée aussi pour rincer le récipient (2 à 3 fois) dans lequel l'échantillon filtré est récupéré. Pendant la filtration, on doit agiter souvent l'échantillon pour éviter le dépôt des particules sur les parois du récipient, et s'assurer à la fin de récupérer la totalité de l'échantillon. Pour les échantillons fortement chargés en matières en suspension (MES), il faut éviter le colmatage des filtres. En règle générale, on peut filtrer environ 20 litres d'eau avec un seul filtre de 293 mm si la charge en MES est égale ou inférieure à 250 mg/L. Les échantillons plus chargés sont filtrés avec plusieurs filtres. Le

colmatage d'un filtre se manifeste par la diminution du débit de filtration. Par contre, lorsque la charge en MES est assez faible, la filtration des échantillons peut s'effectuer directement en ligne avec le prélèvement (le système de prélèvement est alors connecté directement au support de filtre). Le support de filtre est rincé à l'eau Milli-Q-UV avant de placer un nouveau filtre.

5.2.2. Prélèvement de sédiments

La capacité des sédiments à adsorber les contaminants présents dans le milieu dépend de certaines caractéristiques dont les principales sont la finesse des particules (exprimée par la granulométrie), la teneur en carbone organique, en carbonates, en aluminium, etc. On recherche donc en priorité des sédiments fins (vase ou vase sableuse). Il convient également de prélever sur chaque façade maritime quelques échantillons à granulométrie grossière (sable) à fins de

normalisation des résultats. En matière de surveillance, l'échantillonnage concerne la couche sédimentaire superficielle, généralement le premier centimètre. Il convient d'utiliser un engin de prélèvement qui préserve la structure sédimentaire, sans mélanger les couches. Il existe de nombreux matériels répondant à cette exigence, en particulier les carottiers-boîtes ou tubes. Selon le contexte du prélèvement, en particulier la profondeur, différents engins pourront être utilisés. La benne Eckman est idéale pour un usage en rivière et dans les zones littorales marines où l'eau fait moins de deux mètres de profondeur.

Traitement du matériel et du flaconnage

Type	destination	Traitement
Piluliers en polystyrène cristal Spatules en polyéthylène ou Téflon	Métaux	Lavage au Teepol, rinçage. Immersion 3 jours dans HNO ₃ pour analyse à 10% (à 40°C ou 5 jours à froid) Rinçage à l'eau Milli-Q. Mise en sacs polyéthylène, par petites quantités. Ranger les spatules individuellement en sac polyéthylène.
Autres piluliers en polystyrène cristal	Granulométrie	Aucun traitement spécial. Les piluliers sont neufs et ne servent qu'une fois. Pour éviter les confusions sur le terrain, les bouchons de ces piluliers sont d'une couleur différente de ceux des métaux.
Piluliers en polystyrène cristal 40 ml	% H ₂ O densité	Tarage au 1/10ème de milligramme. Ils doivent être tarés SANS les bouchons, étiquette collée. La tare doit être inscrite sur l'étiquette.
bocaux en verre spatules inox feuilles d'aluminium	Contaminants organiques carbonates carbone organique	Calcination au four à 450°C pendant 8 heures. Fermeture des bocaux avec une feuille d'aluminium calcinée. Travailler avec les gants en coton et sur une feuille d'aluminium calcinée. Stockage des bocaux enveloppés dans une grande feuille d'aluminium calcinée par petites quantités. Lavage en machine des couvercles des bocaux, rinçage, séchage. Emballage par petites quantités dans une grande feuille d'aluminium non calcinée. Emballer les spatules calcinées dans une feuille d'aluminium calcinée, individuellement.

Prélèvement

En rivière et en mer sur zone découvrante, les prélèvements pourront être faits à pied directement avec des spatules. Par des fonds inférieurs à 3 mètres, on peut utiliser une benne de type Eckman avec son manche et une embarcation légère. Dans ce cas le moteur devra être arrêté lors des opérations de prélèvement et de conditionnement. Entre chaque utilisation la benne devra être enfilée dans un grand sac en polyéthylène et le bac contenant le flaconnage refermé. Par fonds de plus de 3 mètres il est nécessaire d'utiliser un navire hauturier capable de mettre à l'eau un carottier-boîte (par exemple de type Reineck). Le port des gants en polyéthylène ou nitrile est obligatoire lors des opérations de manipulation des échantillons. Ne pas manipuler la benne ou le carottier avec les gants qui serviront à manipuler le flaconnage. Les gants doivent être changés pour chaque prélèvement.

Dans tous les cas le prélèvement est effectué dans la couche superficielle du sédiment, généralement le premier centimètre. Le sédiment destiné à la mesure de la granulométrie et de la teneur en eau doit être prélevé dans la partie la plus périphérique de la carotte, qui a été en contact avec les parois de la boîte. Le matériel destiné à l'analyse des métaux doit être prélevé dans la partie centrale. Enfin, la partie intermédiaire doit être prélevée pour l'analyse des contaminants organiques. Pour les contaminants organiques, la couche superficielle est prélevée à l'aide d'une spatule en acier inoxydable calcinée. L'échantillon est conditionné en bocaux de verre calcinés. Après chaque prélèvement, la spatule est rincée avec du méthanol et enveloppée dans une feuille d'aluminium calcinée.

Pour les métaux, la couche superficielle est prélevée à l'aide d'une spatule en polyéthylène, polypropylène ou Téflon et conditionnée dans un pilulier en polystyrène cristal traité comme indiqué au paragraphe 1. Le pilulier est emballé individuellement dans un sac polyéthylène fermé par un lien ou un noeud. Après chaque prélèvement, la spatule est rincée avec de l'eau milli-Q et rangée individuellement dans un sachet en polyéthylène neuf. Les spatules ne doivent jamais être manipulées sans gant.

Les piluliers et bocaux destinés à l'analyse des métaux et contaminants organiques sont congelés immédiatement à -20°C. Les autres piluliers sont conservés au réfrigérateur.

5.2.3. Prélèvements d'organismes

Le protocole décrit ci-dessous est applicable aux espèces les plus largement utilisées dans les réseaux de surveillance : bivalve et poisson.

5.2.3.1 Prélèvement de bivalves : ils sont effectués en dehors de la période de reproduction des espèces cibles (lignes directrices OSPAR). Pour un point de prélèvement donné, les coquillages sont chaque fois collectés au même endroit. Pour chaque point, les individus prélevés doivent constituer un lot homogène en taille et reproductible d'un prélèvement à l'autre. Le nombre d'individus collectés dépend des contaminants à mesurer et de la quantité de chair fournie par les mollusques. En milieu marin, un échantillon doit comprendre un minimum de 50 moules ou 10 huîtres (lignes directrices OSPAR). Cependant, pour garantir la possibilité d'analyser de nombreux contaminants organiques, les échantillons devront en général être composés d'un nombre d'individus très supérieur à ces minima. Les coquillages sont rincés extérieurement à l'eau sur le lieu du prélèvement. Le délai entre le prélèvement et l'épuration doit être le plus court possible. Le transport des bivalves vivants se fait en caisse isotherme. Afin d'éliminer les fèces et pseudo-fèces, les coquillages vivants sont épurés le plus rapidement possible après le prélèvement. Pour cela ils sont placés pendant environ 24 heures dans de l'eau (ou eau de mer) provenant de la région de prélèvement et préalablement décantée

5.2.3.2 Prélèvements de poissons : les poissons peuvent être prélevés par toutes les méthodes de pêche : chalutage, pose de nasses, pêche électrique, pêche à la ligne etc...Les poissons, de taille homogène, sont emballés individuellement dans des sacs hermétiques et conservés au froid, éventuellement ils seront congelés si la dissection des échantillons est différée.

6. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE DES SUBSTANCES SELECTIONNEES

Selon la DCE, la NQE est définie comme la « concentration d'un polluant dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement ». Les critères de protection concernent les organismes pélagiques, les organismes benthiques, les organismes supérieurs susceptibles d'être contaminés par l'absorption d'organismes déjà contaminés (empoisonnement secondaire) et la santé humaine par la consommation de produits de la mer. Cette NQE est calculée sur la base des PNEC existantes, elle est élaborée pour assurer la protection de l'environnement aquatique et de la santé humaine.

6.1 NQE des substances de l'état chimique

Annexe X Annexe IX	Substance	NQE Moyenne annuelle Eaux douces de surface	NQE Moyenne annuelle Eaux marines
1	Alachlore	0.3	0.3
2	Anthracène	0.1	0.1
3	Atrazine	0.6	0.6
4	Benzène	10	8
5	Pentabromodiphényléther PBDE	0.0005	0.0002
6	Cadmium	0.08* <cd< 0.25*	0.2
7	C10-13 Chloroalcanes	0.4	0.4
8	Chlorfenvinphos	0.1	0.1
9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	0.03	0.03
10	1,2 Dichloroéthane	10	10
11	Dichlorométhane	20	20
12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	1.3	1.3
13	Diuron	0.2	0.2
14	Endosulfan	0.05	0.005
15	Fluoranthène	0.1	0.1
16	Hexachlorobenzène	0.01	0.01
17	Hexachlorobutadiène	0.1	0.1
18	Hexachlorocyclohexane α β γ δ	0.02	0.002
19	Isoproturon	0.3	0.3
20	Plomb	7.2	7.2
21	Mercure et MeHg	0.05	0.05
22	Naphtalène	2.4	1.2
23	Nickel	20	20
24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	0.3	0.3
25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	0.1	0.01
26	Pentachlorobenzène	0.007	0.0007
27	Pentachlorophénol	0.4	0.4
28	Hydrocarbures aromatiques		
28	Benzo(a)Pyrène	0.05	0.05
28	Benzo(b)Fluoranthène		
28	Benzo(k)Fluoranthène	$\Sigma = 0.03$	$\Sigma = 0.03$
	Benzo(g,h,i)Pérylène		
28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène	$\Sigma = 0.002$	$\Sigma = 0.002$
29	Simazine	1	1
30	Tributylétain-cation	0.0002	0.0002
31	Trichlorobenzène	0.4	0.4
32	Trichlorométhane(chloroforme)	2.5	2.5
33	Trifluraline	0.03	0.03
6 bis	Tétrachlorure de carbone	12	12
9 bis	Aldrine		
9 bis	Dieldrine		
9 bis	Endrine		
9 bis	Isodrine	$\Sigma = 0.005$	$\Sigma = 0.0005$
9 ter	Total DDT Para para DDT	0.025 0.01	0.025 0.01
29 bis	Tétrachloroéthylène	10	10
29 ter	Trichloroéthylène	10	10

*en fonction de la dureté de l'eau

Tableau 14 : NQE des substances de l'état chimique en $\mu\text{g L}^{-1}$ (issues de la Directive 2008/105).

6.2 NQE des substances de l'état écologique

La Norme de Qualité Environnementale d'une substance est une valeur issue ou dérivée de la PNEC (Predicted No Effects Concentration) de cette substance. La PNEC représente la concentration la plus forte n'entraînant pas d'effets sur l'écosystème et la santé humaine.

La NQE protège l'ensemble de l'écosystème et la santé humaine, la PNEC est une valeur d'écotoxicité aquatique.

6.2.1 PNEC des substances de la liste métropolitaine

Les normes du tableau 15 sont provisoires elles sont issues de l'arrêté du 25 janvier 2010.

substance	NQE provisoires en $\mu\text{g L}^{-1}$
Arsenic dissous	4.2
Cuivre dissous	3.4
Chrome dissous	1.4
Zinc dissous	CaCO ₃ < 24 mg L ⁻¹ NQE = 3.1
	CaCO ₃ > 24 mg L ⁻¹ NQE = 7.8
chlortoluron	5 ¹
oxadiazon	0.75
linuron	1
2,4 D	1.5
2,4 MCPA	0.1

Tableau 15 : PNEC des substances de l'état écologique de la liste métropolitaine en $\mu\text{g L}^{-1}$

6.2.2 NQE des substances spécifiques à l'île de la Réunion

Il arrive qu'on dispose de la PNEC sans que la NQE soit disponible. Dans ce cas, c'est la PNEC qui est présentée.

substance	PNEC $\mu\text{g L}^{-1}$
deltaméthrine	0.0105 ⁻¹ *
éthyl pyrimiphos	Non déterminée
fipronil	0.0077
fluoxypyr	143
folpel	1,96
métazachlore	5,6 ⁻¹
S-métolachlore	6,7

Source : *Banque Agritox INRA

Tableau 16 : NQE ou PNEC des substances spécifiques à la Réunion en soutien à l'état écologique en $\mu\text{g L}^{-1}$

6.3 NQE des substances susceptibles de rejoindre les substances de l'état chimique

Eaux douces	substance	NQE / PNEC
	AMPA	80
	bentazon(e)	NQE = 0.1
	bisphénol A	1.6
	dicofol	nd
	EDTA	nd
	cyanure libre	nd
	glyphosate	20
	mecoprop	NQE = 22
	musc xylene	1.1
	sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	nd
	quinoxylène	nd
	dioxines	nd
	PCB	nd

Tableau 17 : Normes (en µg L⁻¹) concernant les substances susceptibles de rejoindre la liste des substances prioritaires de l'état chimique (annexe III de la Directive CE 2008/105). **NQE en gras, PNEC en italique.**

**Recomandations pour l'adaptation de la surveillance
chimique de la DCE
au contexte de la Guyane**

Avec la contribution de la DEAL Guyane et de l'Office de l'Eau guyanais et du
Dpt Biogéochimie et Ecotoxicologie de l'Ifremer.

Lydie Riéra

Jean Louis Gonzalez

Didier Claisse

La Guyane

1. CHOIX DES SUBSTANCES A CONSIDERER EN SOUTIEN A L' EVALUATION DE L' ETAT CHIMIQUE

1.1 Cas des métaux SP et SPD

1.2 Cas des pesticides SP et SPD

1.3 Cas des autres substances SP et SPD

1.4 Cas des substances volatiles

2. CHOIX DES SUBSTANCES SPECIFIQUES A CONSIDERER DANS L EVALUATION DE L ETAT ECOLOGIQUE 12

2.1 Pertinence des substances de la liste métropolitaine de l'état écologique en Guyane 12

2.1.1 cas des métaux 12

2.1.2 Cas des pesticides 13

2.2 Choix des produits phytosanitaires spécifiques à la Guyane en soutien à l'état écologique 14

2. 2. 1 Données d'importation 14

2. 2. 2 Données mesurées dans différents compartiments aquatiques 15

2. 2. 3 Données issues des échantillonneurs passifs 15

2. 2. 4 Discussion et propositions 15

3. CHOIX DES SUBSTANCES DE L ANNEXE III DE LA DIRECTIVE 2008/105 SUSCEPTIBLES D INTEGRER LA LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES 16

3.1 Pertinence des substances de la liste III en Guyane 16

3.2 Ajout de substances spécifiques en Guyane 17

4. CHOIX DES MATRICES DE CONTROLE POUR LES SUBSTANCES SELECTIONNEES 18

4. 1 Les matrices naturelles 18

4. 2 Les échantillonneurs passifs 19

4. 2. 1. Les échantillonneurs DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour la mesure des métaux 19

4. 2. 2. Les échantillonneurs POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour la mesure des contaminants hydrophiles. 19

4.2.3. Les échantillonneurs SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) pour la mesure des contaminants hydrophobes 20

4.3 Les matrices de l'état chimique 20

4.4 Les matrices en soutien à l'état écologique 22

4.5 Les matrices des substances candidates à la liste des SP et SPD (annexe III de la directive CE/2008/105). 22

5. CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT ET ECHANTILLONNAGE 23

5.1 Choix des sites de prélèvement 23

5.2 Echantillonnage 25

5.2.1 Prélèvement d'eau 25

5.2.1.1 Prélèvement d'eau destiné à la mesure des métaux 25

5.2.1.2. Prélèvement d'eau destiné à la mesure des contaminants organiques 27

5.2.2 Prélèvement de sédiments 29

5.2.3. Prélèvements d'organismes 30

5.2.3.1 Prélèvement de bivalves 30

5.2.3.2 Prélèvements de poissons 30

6. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE

6.1 Normes de qualité des substances de l'état chimique des eaux de la Guyane 31

6.2 Normes de qualité des substances de l'état écologique 31

6.2.1 NQE des substances de la liste métropolitaine 33

6.2.2 NQE des substances spécifiques à la Guyane 33

6.3 Normes de qualité des substances susceptibles de rejoindre les substances de l'état chimique 34

Substance N°	Annexe X Annexe IX	Substance	Famille et/ou usage
1	1	Alachlore	herbicides
2	2	Anthracène	HAP
3	3	Atrazine	herbicides
4	4	Benzène	solvant, intermédiaire de synthèse
5	5	Pentabromodiphényléther PBDE	retardateur de flamme
6	6	Cadmium	métaux
7	7	C10-13 Chloroalcanes	hydrocarbures halogénés
8	8	Chlorfenvinphos	insecticides
9	9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	insecticides
10	10	1,2 Dichloroéthane	solvants
11	11	Dichlorométhane	solvants
12	12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	plastifiants
13	13	Diuron	herbicides
14	14	Endosulfan	insecticides
15	15	Fluoranthène	HAP
16	16	Hexachlorobenzène	pesticides
17	17	Hexachlorobutadiène	solvant bioaccumulable
18	18	Hexachlorocyclohexane α β γ δ	insecticides
19	19	Isoproturon	herbicides
20	20	Plomb	métaux
21	21	Mercure	métaux
22	22	Naphtalène	HAP
23	23	Nickel	métaux
24	24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	tensio actifs
25	25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	tensio actifs
26	26	Pentachlorobenzène	fongicide - intermédiaire de synthèse
27	27	Pentachlorophénol	biocides
28	28	Hydrocarbures aromatiques	
	28	Benzo(a)Pyrène	HAP
	28	Benzo(b)Fluoranthène	HAP
	28	Benzo(g,h,i)Pérylène	HAP
	28	Benzo(k)Fluoranthène	HAP
	28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène	HAP
29	29	Simazine	herbicides
30	30	Composés du Tributylétain	biocides
30	30	Tributylétain-cation	biocides
31	31	Trichlorobenzène	solvants
32	32	Trichlorométhane(chloroforme)	solvant, intermédiaire de synthèse
33	33	Trifluraline	herbicides
34	6 bis	Tétrachlorure de carbone	solvant, intermédiaire de synthèse
35	9 bis	Aldrine	insecticides
36	9 bis	Dieldrine	insecticides
37	9 bis	Endrine	insecticides
38	9 bis	Isodrine	insecticides
39	9 ter	Total DDT Para para DDT	insecticides
40	29 bis	Tétrachloroéthylène	solvants
41	29 ter	Trichloroéthylène	solvants

Tableau 1 : Liste des 41 substances prioritaires de l'Annexe II de la Directive 2008/105/CE .

La Guyane:

La Guyane est recouverte à 94% par la forêt amazonienne sillonnée de rivières et de fleuves. La côte est constituée de mangrove et de plages sous l'influence du panache de l'Amazone une grande partie de l'année. La bande côtière a subi une forte déforestation et se présente sous forme de savane avec de nombreuses zones agricoles. Le climat chaud et humide est propice au développement de parasites et les traitements phytosanitaires sont importants sur cet espace, notamment en culture maraîchère.

La Guyane est bordée au nord, par l'océan Atlantique sur 320 km environ, à l'ouest par le Suriname avec 520 km de frontière commune constituée par le fleuve Maroni, et au sud et à l'est, le Brésil avec lequel elle partage 580 km de frontière. La frontière avec le Brésil est constituée par le fleuve Oyapock. La région couvre 84 500 km².

La population compte 200 000 habitants regroupés sur la frange côtière. Cayenne et son agglomération rassemblent la moitié de la population du département.

Le secteur industriel est peu développé, l'activité spatiale de Kourou et sa sous-traitance constituent l'essentiel de ce secteur. Les activités d'extraction d'or sont en expansion et contribuent à la problématique environnementale majeure de la Guyane par l'usage du **mercure**.

Concernant l'assainissement, seuls 39% de la population de la Guyane sont raccordés à un réseau d'assainissement collectif et 21% rejettent leurs eaux usées directement dans le milieu naturel. Les capacités de traitement existantes sont très en dessous des besoins, notamment sur les agglomérations de Cayenne et Saint-Laurent du Maroni.

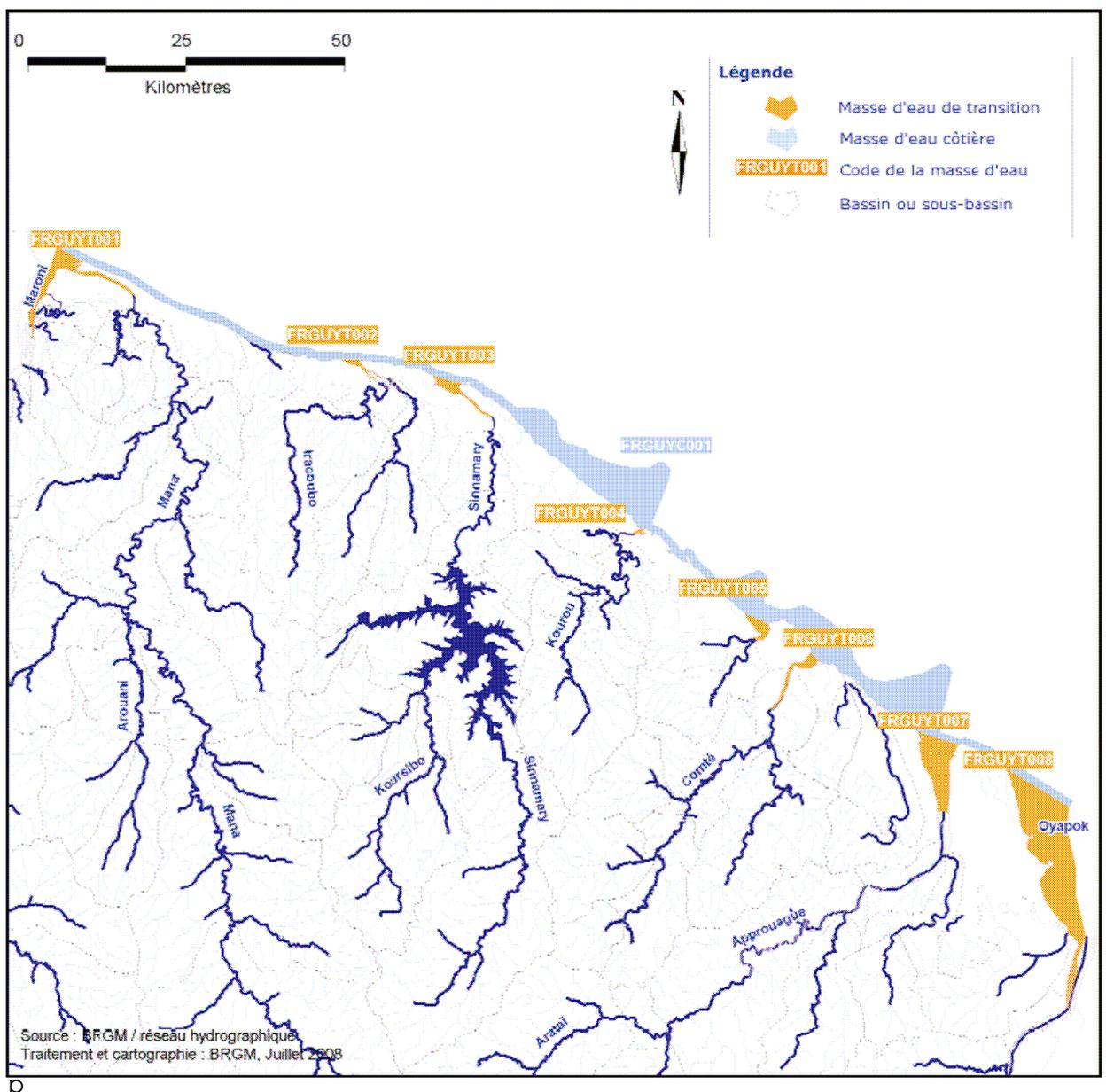
Les spécificités guyanaises dans la mise en œuvre de la DCE (la dimension du territoire et les difficultés d'accès) ont conduit à réduire drastiquement le nombre de stations et la fréquence des prélèvements par rapport aux exigences de la directive. La longueur du réseau hydrographique et l'accessibilité limitée des cours d'eau, réduisent économiquement l'importance du réseau DCE.

Principaux documents consultés pour cette étude :

- Bilan d'inventaire des substances de la DCE sur l'eau et le sédiment de 41 stations. DIREN 2008.
- Etude pilote préliminaire : première évaluation des niveaux de contamination chimique des eaux littorales guyanaise dans le cadre de la préparation du volet « chimie » du contrôle de surveillance DCE. Campagne d'octobre 2008. 2009. Gonzalez J.L, Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., Crenn V., Bretaudeau J. Rapport final convention Diren/Ifremer.
- Etude sur les pratiques agricoles en Guyane. 2006. DSDS 973. Bureau d'études

NBC. 110 pp..

- Soutien à la mise en oeuvre de la DCE en Guyane, novembre 2006. A. Pellouin-Grouhel, M. Le Moigne RI Ifremer. Mai 2007.
- Données de suivi des zones agricoles. Années 2005 – 2009. Direction de l'Agriculture et de la Forêt de Guyane. Cellule de la Police de l'Eau.
- Office de l'Eau. Recueil des données sur l'Eau. 2008.
- Ecotoxicologie et écologie de la réussite d'incubation chez la tortue luth, *Dermodochelys coriacea*, en Guyane française. 2005. Elodie GUIRLET. MASTER Sciences et technologie du vivant, Mention Biologie Université Paris Sud Orsay. 45 p.
- Proposition de réseau de suivi de la qualité des eaux superficielles des secteurs agricoles guyanais. Catherine Mangili. 2004. Direction de l'Agriculture et de la Forêt de Guyane. Cellule de la Police de l'Eau. 62 p.



te 934 masses d'eau identifiées comprenant 8 masses d'eau de transition et 1 seule

masse d'eau côtière (en bleu) sous l'influence du panache du fleuve Amazone (source BRGM).

1 CHOIX DES SUBSTANCES A CONSIDERER EN SOUTIEN A L'EVALUATION DE L'ETAT CHIMIQUE :

Dans un souci de cohérence dans l'application de la DCE sur le territoire national (incluant les DOM), il a été suggéré d'identifier, notamment à partir des données d'importation, d'utilisation et d'identification dans le milieu, les substances qui ne seraient pas présentes en Guyane et dont le suivi ne serait pas pertinent.

Plusieurs difficultés se présentent :

- il est très probable que nous ne disposons pas des données d'importation exhaustives notamment pour les molécules les plus anciennes et qui concernent des usages anciens tels que les insecticides organochlorés,
- par ailleurs, les substances intégrées dans des produits industriels telles que les phtalates, les PBDE, les octylphénols ou les solvants, qui ne font pas l'objet d'importation en tant que telles sont peu renseignées.
- enfin, les campagnes de contrôle de surveillance n'ont pas été menées de la même manière en métropole et dans les DOM.

Les informations qui ont été analysées pour traiter la question de la pertinence des 41 SP et SPD sont issues des données 2008 réalisées par la DIREN sur les échantillons d'eau et de sédiment de 43 stations. La contamination du sédiment a été considérée comme source potentielle de la contamination de la colonne d'eau. D'autres données issues du travail de Gonzalez et al, 2009 ont été exploitées sur les sites DCE eau de transition et eau côtière à partir de techniques d'échantillonneurs passifs. Les informations issues du programme de suivi 2005-2009 des rejets de zones agricoles ont été aussi exploitées.

1.1 Cas des métaux SP et SPD :

Concernant les données DIREN, le cadmium, le nickel et le plomb dans l'eau se situent en dessous de la limite de quantification sur l'ensemble des stations. En revanche des concentrations en **mercure** total comprises entre 0.20 et 0.38 $\mu\text{G L}^{-1}$ dépassant la NQE CMA ont été relevées sur 3 stations. Dans les sédiments, des valeurs élevées en mercure sont mesurées sur plusieurs stations (tableau 2). Ces valeurs se situent à la hauteur des plus fortes teneurs relevées en métropole (bulletin RNO, 2005).

	eau	sédiment
Cd	0 (< 0.001)	61 % [0.04 – 60]
Hg	7,3 % [0.20 – 0.38]	88 % [0.02 – 0.42]
Ni	0 (< 0.005)	100% [0.7 – 20.8]
Pb	0 (< 0.02)	95 % [0.02 – 94.6]

Tableau 2 : Pourcentage de stations dépassant la limite de détection pour chacun des 4 métaux sur 41 stations d'eau douce et dans le sédiment et valeurs extrêmes mesurées en $\mu\text{g L}^{-1}$ ou mg kg^{-1} .

	Ag	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Estuaire du Mahury	0.0003	0.011	0.036	0.037	0.552	0.358	0.404	1,4
Iles Rémire (eau côtière)	0.0003	0.012	0.027	0.103	0.769	0.470	0.472	1,7
Estuaire de Kourou	0.0044	0.015	0.046	0.288	1.902	0.912	1.705	5,3

Tableau 3 : Données de concentrations en métaux sur DGT obtenues sur 2 masses d'eau de transition et sur la masse d'eau côtière de la Guyane (moyennes en $\mu\text{g/l}$).

L'étude des données résultant de l'immersion de DGT (tableau 3) montre que les trois stations littorales sont caractérisées par des fortes concentrations en plomb, notamment sur la station de l'estuaire de Kourou et des teneurs en nickel élevées sont aussi observées sur la station de Kourou. Dans les deux cas les valeurs de Pb et Ni sont plus fortes que dans les sites les plus contaminés de métropole.

Des DGT mercure sont en développement, les données manquent sur ce métal.

1.2 Cas des pesticides SP et SPD:

L'analyse des données 2008 montre qu'aucune des 12 substances phytosanitaires de la l'annexe II n'a été quantifiée sur les échantillons d'eau des 41 stations en eau douce. Il faut noter que le DDT et ses métabolites et les pesticides cyclodiènes (aldrine, dieldrine, endrine et isodrine) n'ont pas été recherchés à l'occasion de ces campagnes. En revanche les travaux sur les échantillonneurs passifs (SBSE) mettent en évidence une contamination faible par l'endrine, la dieldrine et l'aldrine sur les eaux brutes des 3 stations suivies : la masse d'eau côtière et deux masses d'eau de transition. Le DDT et ses métabolites ont été quantifiés sur l'eau brute de l'estuaire du Mahury.

Les pesticides organochlorés endosulfan, hexachlorobenzène, lindane, HCH α, β, γ et les organophosphorés chlorpyrifos et chlorfenvinphos ont été également recherchés dans le sédiment et aucun n'a pu être quantifié sur

aucune station.

Une étude réalisée en 2005 (Guirlet) fait l'inventaire des pesticides présents dans le sable des plages de la réserve naturelle de l'Amana à la frontière du Surinam. Les analyses révèlent la présence de 25 pesticides avec une fréquence élevée (> 80% des échantillons) pour les triazines, atrazine, propazine et terbuthylazine ainsi que pour les organochlorés gamma HCH et DDT (pp'DDT).

1.3 Cas des autres substances SP et SPD

- Parmi les 8 substances HAP mesurées, seul le naphthalène a été quantifié sur l'eau de 5 des 41 stations en eau douce à des concentrations comprises entre 10 et 48 $\mu\text{G kg}^{-1}$ MS. Dans les sédiments, les 8 substances ont été identifiées et trois sites sont particulièrement impactés (tableau 4).

Les résultats issus des SBSE montrent des teneurs en HAP faibles, seul le naphthalène est mesuré à des concentrations de 34,8 ng L⁻¹ et 71,6 ng L⁻¹ dans l'estuaire de Kourou et dans la masse d'eau littorale aux Iles Remire respectivement.

	% de détection	valeurs extrêmes
anthracène	7 %	[44 – 159]
benzo(b)fluoranthène	10 %	[13 – 850]
benzo(k)fluoranthène	7 %	[142– 437]
benzo (g,h,i)pérylène	7 %	[14 – 681]
benzo (a)pyrène	7 %	[13 – 705]
indeno(1,2,3-cd)pyrène	5	[594 - 689]
fluoranthène	10 %	[28 - 2368]
naphthalène	15 %	[44 – 159]

Tableau 4 : Pourcentage de stations dépassant la limite de détection et valeurs extrêmes (mesurées en $\mu\text{g kg}^{-1}$) pour chacun des 8 HAP dans le sédiment de 41 stations.

- Les diphenyléthers bromés (PBDE) sont mesurés dans l'eau de 14 des 41 stations à des concentrations supérieures à la NQE avec des valeurs atteignant 900 et 1300 ng L⁻¹ pour une NQE = 0.5 ng L⁻¹. Dans le sédiment, 14 stations présentent des concentrations en décabromodiphényl éther supérieures à 1 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Les PBDE sont responsables de la non atteinte du bon état pour 10% des stations du RCS.
- Les nonylphénols dépassent la NQE (0.3 $\mu\text{g L}^{-1}$) dans l'eau de 7 stations. Dans les sédiments aucune valeur de NP ne dépasse le seuil de détection de 100 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Le 4NP a aussi été détecté sur tous les points d'immersion des SBSE, dans la masse d'eau littorale et dans les deux masses d'eau de transition.

- Les phtalates dépassent la NQE ($1.3 \mu\text{g L}^{-1}$) dans l'eau de 3 stations. Concernant le sédiment, 16 stations présentent des niveaux supérieurs à $25 \mu\text{g kg}^{-1}$ et 7 stations montrent des niveaux supérieurs à $100 \mu\text{g kg}^{-1}$ jusqu'à $586 \mu\text{g kg}^{-1}$. En MET, le DEHP présente des niveaux atteignant 450 ng L^{-1} sur l'estuaire de Kourou. Selon le RCS de l'OdE les phtalates dépassent la NQE dans 10% des stations du réseau.
- Les chloroalcanes n'ont pas été détectés au seuil de quantification annoncé ($0.5 \mu\text{g L}^{-1}$).
- Le TBT cation a été recherché mais le seuil de quantification est très supérieur à la NQE (seuil de détection = 50 ng L^{-1} et NQE = 0.2 ng L^{-1}).

1.4 Cas des substances volatiles

La présence de substances très volatiles (dont la constante de Henry est très supérieure à $1 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ et la pression de vapeur est supérieure à 100 Pa) à des concentrations mesurables est très peu probable dans l'eau. Les substances volatiles benzène, pentachlorobenzène, 1,2 dichloroéthane, dichlorométhane, n'ont pas été identifiées dans les eaux de surface des 41 stations. Le benzène et le pentachlorobenzène n'ont pas été identifiés dans le sédiment (mais le seuil de détection analytique est élevé = $100 \mu\text{g kg}^{-1}$). En revanche le trichlorométhane (chloroforme), le tétrachlorure de carbone, le tétrachloroéthylène et le trichloroéthylène n'ont pas été recherchés.

RECOMMANDATIONS 1: Compte tenu des données disponibles en Guyane, il n'y a pas d'argument solide en faveur du retrait de substances de la liste des 41 substances de l'annexe II de la Directive 2008/105/CE avant un inventaire plus complet.

2. CHOIX DES SUBSTANCES SPECIFIQUES A CONSIDERER DANS L'EVALUATION DE L'ETAT ECOLOGIQUE.

La DCE fait intervenir les paramètres physico-chimiques et les polluants spécifiques en soutien à la biologie dans la définition de l'état écologique d'une masse d'eau. Il y a donc obligation à identifier les substances autres que les substances prioritaires à considérer dans l'évaluation de l'état écologique des masses d'eau.

Les substances déjà identifiées comme candidates à la liste des substances prioritaires sont écartées de cette liste.

En métropole, à l'issue de ce choix, 9 substances ont été sélectionnées qui contribuent à l'évaluation de l'état écologique : 4 substances non synthétiques et 5 substances organiques de synthèse (tab. 5).

Arsenic*
Cuivre*
Chrome*
Zinc*
chlortoluron
oxadiazon
linuron
2,4 D
2,4 MCPA

Tableau 5 : Liste des substances retenues en soutien à l'estimation de l'état écologique des eaux de surface intérieures métropolitaines.

*arsenic, cuivre, chrome et zinc sous leurs formes dissoutes (dans l'eau filtrée)

La circulaire de Juillet 2006 n'ayant pas été appliquée dans les DOM, le choix des substances a été construit sur la pertinence des choix métropolitains à la situation en Guyane et à partir des bases de données de contrôle disponibles de la DRASS, de la DRAF, de la DIREN et de certaines études ponctuelles.

2.1 Pertinence des substances de la liste de l'état écologique métropolitaine appliquée à la Guyane :

2.1.1 : Cas des métaux

Les données ci-dessous sont issues des travaux de la DIREN 2008.

L'arsenic, le cuivre, le chrome et le zinc n'ont été mesurés que sur 19 des 41 stations. Seul le zinc est identifié, deux fois à des concentrations proches du seuil de quantification.

substance	µg L-1	NQE (provisoire) en µg L-1
arsenic	< 0.01	4.2
cuivre	< 0.01	1.4
chrome	< 0.01	3.4 Cr VI 4.7 Cr III
zinc	<0.01 – 0.02	3.1 (CaCo3 < 24 mg L-1) 4.7 (CaCo3 > 24 mg L-1)

Tableau 6 : Concentrations en arsenic, cuivre, chrome et zinc dissous dans l'eau de quelques stations d'eau douce Guyanaise.

Les données sur les stations en eau douce sont parcellaires. Celles qui sont disponibles ne montrent pas de risque vis à vis du respect de la NQE.

En revanche, les données issues de DGT sur 2 masses d'eau de transition et sur la masse d'eau côtière (tab. 7) montrent des valeurs en cuivre, en chrome et en zinc à la hauteur des sites métropolitains les plus contaminés voire très supérieures quand il s'agit du cuivre sur le site de Kourou. Les données sur la présence de l'arsenic manquent.

	Ag	Co	Cr	Cu	Zn
Estuaire du Mahury	0.0003	0.036	0.037	0.552	1,4
Iles Rémire (eau côtière)	0.0003	0.027	0.103	0.769	1,7
Estuaire de Kourou	0.0044	0.046	0.288	1.902	5,3

Tableau 7 : Données de concentrations DGT obtenues sur 2 masses d'eau de transition et sur la masse d'eau côtière de la Guyane (moyennes en µg/l).

2.1.2. Cas des pesticides

Pour ce qui concerne les pesticides chlortuluron, oxadiazon, linuron, 2,4 D et 2,4 MCPA, l'herbicide 2,4 D et le 2,4 MCPA (acides phénoxyacétiques), sont listées par le SPV (DAF, Guyane) sur l'inventaire des produits phytosanitaires des eaux guyanaises. En outre le 2,4 D et le 2,4 MCPA ont été mesurés par la DAF en 2005 sur les rizières de Mana. Les données issues de l'expérience des échantillonneurs passifs montrent la présence de chlortuluron et de linuron dans l'estuaire du Mahury à des teneurs très faibles (1.8 ng L⁻¹ et 1 ng L⁻¹ respectivement).

RECOMMANDATIONS 2.1 : Les concentrations en cuivre, chrome et zinc sont très élevées sur les stations de transition et sur la masse d'eau côtière. En l'absence de données sur l'arsenic, il conviendrait de maintenir As, Cu, Cr et Zn dans les substances suivies pour la caractérisation de l'état écologique. Le chlortuluron, l'oxadiazon, le linuron, le 2,4 D et le 2,4 MCPA sont soit cités sur les listes des substances potentielles en Guyane, soit mesurés dans les surveillances DAF, soit identifiés (à des niveaux très faibles) lors de l'opération des échantillonneurs passifs. Le maintien de ces substances sur la liste des substances de l'état écologique en Guyane est pertinent.

2.2 Choix des produits pesticides spécifiques à la Guyane en soutien à l'état écologique.

Les substances pertinentes de la Directive 76 n'ayant pas été inventoriées en Guyane, elles n'ont pas été considérées dans le raisonnement et seules quelques informations sur la présence de produits phytosanitaires dans le milieu peuvent aider à la sélection de substances spécifiques à la Guyane.

Un premier inventaire des produits phytosanitaires susceptibles d'être retrouvés dans les eaux guyanaises a été établi par la DAF Guyane en 2004, il est obsolète.

Les substances ont été sélectionnées sur évaluation du score de risque environnemental en confrontant les données d'exposition (concentrations dans

le milieu) les données de danger (paramètres du comportement géochimique et seuils d'écotoxicité).

Les éléments pris en compte sont (*parfois indépendamment les uns des autres*):

1. les substances sont quantifiées dans le milieu : eau, sédiment ou biote,
2. leur comportement biogéochimique induit un risque d'accumulation dans le sédiment ou de bioaccumulation dans la chaîne trophique ($Kow > 3$).
3. les seuils d'écotoxicité sont faibles,
4. les substances ne sont pas radiées de la liste positive (*produits phytosanitaires*), exceptées celles qui présente un risque de bioaccumulation ou d'accumulation dans le sédiment.

Compte tenu de la faible disponibilité de données environnementales dans les DOM, l'ensemble des critères n'est pas strictement respecté (le risque d'éliminer trop d'information étant fort) et le dire d'expert a été pris en compte.

2. 2. 1 : Données d'importation de produits phytosanitaires :

Les données obtenues auprès des services des douanes (tableau 8) mentionnent les volumes d'importation par famille chimique mais pas par substance (les données sont peu utilisables). Elles nous indiquent que les pesticides les plus dispersés sont les insecticides ce qui est assez inhabituel en comparaison des autres DOM ou des régions métropolitaines. Il faut noter l'existence d'un marché clandestin de substances en provenance du Suriname : une enquête menée auprès de 120 producteurs maraîchers par la DSDS en 2006 montre que 25% avouent qu' ils utilisent des produits provenant du Suriname pour des raisons économiques principalement (meilleur rapport efficacité/prix). Les substances actives présentes sont globalement les mêmes que celles des spécialités commercialisées en Guyane. Seules les concentrations en matière active sont différentes. Un marché parallèle s'est bien organisé avec des revendeurs identifiés.

	2006	2007	2008
insecticides pyréthrinoïdes	63 789	25 379	4 026
Insecticides organochlorés	3 949	4 965	2 170
Insecticides organophosphorés	51 769	5 130	2 014
Insecticides divers	276 549	356 284	346 590
Fongicides diazole triazole benzi	680	342	-
Fongicides inorganiques	1 984	1 728	1 720
Fongicides dithiocarbamates	-	6 00	-
Fongicides divers	5 526	11 125	4 550
Herbicides divers	72 654	68 548	69 015

Tableau 8 : Produits phytosanitaires importées en Guyane en 2006, 2007 et 2008. Les valeurs sont en kg (données des Services des Douanes, 2009).

2. 2. 2. Données mesurées dans différents compartiments aquatiques :

Les mesures opérées par la police de l'eau de la DAF sur 7 zones agricoles donnent les valeurs reprises dans le tableau 9. La recherche a porté sur 217 substances et leurs métabolites. L'étude montre la présence ponctuelle de produits tels que l'azoxystrobine, la benfluraline, la carbendazine, le méthomyl et le métolachlore. Seul l'insecticide imidachlopride apparaît à deux reprises sur la période 2005-2009 et à des concentrations relativement élevées (> 1 µg L⁻¹).

Il ne semble pas qu'il y ait d'autres données disponibles sur les niveaux de présence de phytosanitaires autres que les substances prioritaires déjà listées pour l'évaluation de la qualification chimique des ME et celles susceptibles d'intégrer la liste des SP à l'horizon 2011.

Station/Fleuve	Stoupan Mathoury	Cacao Roura	Charvein Mana	Javouhe y Mana	Riv.Est Mana	Riv.Ouest Mana	Corossony Approuague
AMPA	0.2	0.3					
azoxystrobine (F)	0.18						
benfluraline (H)				0.05			
carbendazine (F)	0.29						
diuron (H)		0.07		0.06			0.06
endosulfan (I)	0.06						
glyphosate (H)	0.4		0.3	0.1 - 0.4	0.2	4.7	
imidachlopride (I)	1.1 - 1.6						
methomyl (I)	0.13						
métolachlore (H)		0.13					

Tableau 9: Bilan des teneurs en produits phytosanitaires (en µg L⁻¹) détectés en milieu aquatique. Les valeurs sont les concentrations mesurées sur la période 2005 – 2009, en rouge les valeurs mesurées en 2009, en italique/gras les substances déjà inscrites sur d'autres listes prioritaires. (source DAF, 2009).

2. 2. 3 Données issues des échantillonneurs passifs

Les travaux de Gonzalez en 2008 montrent la présence dans deux MET (estuaire de Kourou et estuaire de Mahury) d'au moins 10 substances autres que celles déjà inscrites sur les annexes I et III de la directives 2008/105/CE. Ces pesticides sont listés dans le tableau 10. Les concentrations calculées sont très faibles. Parmi ces substances, cinq sont interdites au 01 01 2011, il s'agit de la therbutylazine, de la prométryne, de la perméthrine, de la bifenthrine et du métoxuron. La therbutylazine, la perméthrine et la bifenthrine présentent des log Kow élevés qui montrent un risque potentiel de bioaccumulation ou d'accumulation dans le sédiment. A ce titre, ces substances pourraient être maintenues sur une liste des substances en soutien à l'état écologique. Ce n'est pas le cas du métoxuron qui montre un log Kow faible.

	Valeur maximale	NQE provisoire	Etat au 01 01 2011	Log Kow
therbutylazine	0.001		interdite	3.2
irgarol (triazine)	0.001		autorisée	
prométryne (triazine)	0.002		interdite	3.1
diméthoate (organophosphoré)	0.014	NQE = 0.07 *	autorisée	0.7
chlorsulfuron	0.002		autorisée	-0.99 < kow < 1.1
métoxuron	0.001		interdite	1.6
bifenthrine	0.001		interdite	> 6
perméthrine	0.007	NQE = 0.01**	interdite	2.9 < kow < 6.5
deltaméthrine	0.008	NQE = 0.0001	autorisée	4.6
acétochlore	0.001		autorisée	4.1

Sources : *RIVM 2008 ** EU *** Agritox

Tableau 10 : Identification de 10 pesticides sur échantillonneurs passifs dans les estuaires des rivières de Kourou et du Mahury. (d'après Gonzales et al., 2008). Le suivi des substances en gras est proposé en soutien à l'estimation de l'état écologique en Guyane.

RECOMMANDATIONS 2.2 : Les données sur la présence de pesticides dans les eaux guyanaises sont rares. Elles ne permettent pas de dresser une liste robuste de substances spécifiques. Le suivi des 10 substances : l'imidachlopride, therbutylazine, irgarol, deltamétryne, prométryne, perméthrine, bifenthrine, acétochlore, chlorsulfuron et diméthoate, est proposé en soutien à l'estimation de l'état écologique en Guyane.

3. CHOIX DES SUBSTANCES DE L'ANNEXE III DE LA DIRECTIVE 2008/105 SUSCEPTIBLES D'INTEGRER LA LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES

3.1 Pertinence des substances de la liste III en Guyane

Ces substances sont à l'annexe III de la Directive fille, elles sont susceptibles d'intégrer à terme la liste des substances prioritaires.

substance	Famille ou usage
AMPA	métabolite de l'herbicide glyphosate
bentazon(e)	herbicide
bisphénol A	ingrédient plastique
dicofol	acaricide
EDTA	complexant industriel
cyanure libre	complexant industriel
glyphosate	herbicide
mecoprop	herbicide
musc xylene	ingrédient cosmétique
sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	ingrédient textile
quinoxylène	fongicide
dioxines	intermédiaire industriel
PCB	ingrédient industriel

Tableau 11 : Annexe III de la directive 2008/12/205 des substances soumises à révision pour possible identification comme SP ou SPD (H = herbicide, I = insecticide)

- La présence dans l'environnement de ces 13 substances d'origines et d'usages hétérogènes, en l'absence de production industrielle en Guyane, est majoritairement due à la dispersion par la consommation, les usages et la destruction de ces produits. La présence de bisphénol A, de musc xylènes et des SPFO dans les milieux aquatiques résulte majoritairement de la consommation domestique. L'EDTA, et les cyanures sont des produits complexant (chélateurs) dont la présence dans le milieu sous forme non complexée est improbable. La présence de PCB relève plutôt de la destruction d'installations industrielles. Les dioxines sont produites majoritairement lors de la combustion de déchets plastiques en incinérateur (à Cayenne). Certains PCB ont été mis en évidence dans l'estuaire du Mahury grâce aux techniques SBSE.

-

RECOMMANDATIONS 3.1: En Guyane, seuls l'EDTA et les cyanures libres, dont la présence dans l'environnement sous cette forme est improbable, peuvent être écartés (sans que ce soit une spécificité de la Guyane). En l'absence de données solides, il n'y a pas lieu d'écartier a priori les autres substances d'origine industrielle, domestique ou agricole de la liste de l'annexe III.

3. 2 Ajout de substances spécifiques à la Guyane

Contrairement aux singularités antillaises provoquées par l'usage et la rémanence de la chlordécone, il ne semble pas qu'il y ait en Guyane des substances spécifiques qui justifieraient une inscription sur la liste des SP ou SPD,

hors celles déjà prises en compte sur la liste de l'annexe X.

Le rapide turn-over de ces substances, du pour partie à la révision à l'échelle européenne de la liste positive des pesticides, induit un décalage entre la surveillance des milieux et les usages, ce décalage est renforcé par l'accès aux données, lui même en retard sur l'actualité d'aujourd'hui (au mieux les données disponibles sont celles de 2006 – 2007). En revanche, on peut penser raisonnablement que les évolutions observées dans le comportement des nouvelles molécules de phytosanitaires (moins de rémanence, plus grande solubilité dans l'eau, peu de bioaccumulation) vont sensiblement diminuer le risque écotoxique associé à ces usages. L'acquisition de données plus actualisées et les données de la mise en place du contrôle de surveillance devraient permettre de mieux « fixer » les nouvelles substances à risque.

RECOMMANDATIONS 3.2: Aujourd'hui en Guyane aucune autre substance que celles déjà listées comme SP ou SPD ne peut justifier son intégration à la liste de l'annexe III.

4. CHOIX DES MATRICES DE CONTROLE ADEQUATES POUR LES SUBSTANCES SELECTIONNEES

4.1 Les matrices naturelles

Concernant le choix des matrices de contrôle et de surveillance, la Directive 2008/105/CE apporte des modifications au contexte réglementaire de la surveillance chimique, notamment en précisant qu'il convient de rechercher la ou les matrices les plus adaptées au suivi. Ce positionnement, nouveau, ouvre clairement la porte à une alternative à la surveillance exclusive dans l'eau (qui était jusqu'à présent la règle), en autorisant le contrôle dans les deux autres matrices, sédiment et/ou biote, si elles s'avèrent plus pertinentes ou le contrôle grâce à des systèmes d'échantillonnage passifs en développement.

La particularité de l'hydrodynamique sédimentaire du littoral Guyanais ne permet pas d'envisager un contrôle de surveillance dans les sédiments, comme recommandé en métropole dans le cadre de la DCE La possibilité d'utilisation d'organismes marins comme bioindicateurs quantitatifs de contamination a été explorée. Pour les MET, l'espèce pouvant être choisie comme la plus pertinente semblerait être l'huître de palétuvier (*Crassostrea rhizophorae*). A défaut d'huîtres de palétuvier, l'étude réalisée par HYDRECO en 2002 montre qu'une espèce de moules (*Mytilus guyanensis*) est également présente sur le littoral guyanais. Pour ce qui concerne la MEC, totalement dépendante de la direction du panache du fleuve Amazone, les différences de salinités sur l'année sont extrêmes et empêchent tout développement de bivalves utilisables comme bioindicateurs de la contamination. Le caging, alternative intéressante à l'absence d'espèces indigènes, n'est pas pertinent pour les mêmes raisons de salinité. Il semble dans ces conditions que la solution au suivi passe par l'implantation d'échantillonneurs passifs.

En 2008, une étude pilote sur l'opérationnalité de techniques d'échantillonnage passif et sur une évaluation préliminaire de la contamination chimique de différentes masses d'eaux guyanaises a été lancée (2 sites en eau de transition et 1 site en eau côtière). Les données issues de ces échantillonneurs ont été intégrées dans ce travail de sélection de substances

et les techniques d'échantillonneurs passifs sont proposées comme technique alternative à l'indisponibilité de sédiment ou de biote comme matrices à la surveillance.

4.2 Les échantillonneurs passifs

Certaines matrices d'échantillonnage ne présentent pas les qualités exigées par la surveillance (capacité de bioconcentration ou bioaccumulation pour le biote ou taux élevé de particules fines pour le sédiment). 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 liés à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et traitement de l'échantillon avant analyse, contaminations possibles lors de ces différentes opérations). Les concentrations mesurées grâce à ces dispositifs sont représentatives de la concentration dans l'eau du contaminant sous forme dissoute, concentration plus ou moins intégrée dans le temps en fonction du temps de séjour des échantillonneurs.

Par rapport aux techniques classiques, 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. Les opérations de mise en place et de récupération de ces systèmes nécessitent une intervention physique limitée par du personnel formé pour ces opérations et la suppression des besoins en sources d'énergie extérieure (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration) en font des techniques d'échantillonnage tout terrain. *Il faut aussi noter l'intérêt environnemental de ces techniques qui permettent de réduire de façon importante (voire d'éliminer) les volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes classiques.*

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

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

4. 2. 1. Les échantillonneurs DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*) pour la mesure des métaux

Les DGT sont des dispositifs simples à mettre en œuvre. Les cations métalliques dissous les plus labiles (ions hydratés, complexes minéraux, petits complexes organiques) sont accumulés sur une résine Chelex100 en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion qui peut être court (quelques heures à quelques jours). Ces échantillonneurs ont été développés

par l'Université de Lancaster en collaboration avec l'Agence de l'Environnement du Royaume Uni et leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation ISO 17 025.

Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être contrôlée 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.

4. 2. 2. Les échantillonneurs POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) pour la mesure des contaminants hydrophiles.

Les échantillonneurs POCIS ont été conçus pour l'échantillonnage intégratif des composés organiques hydrophiles. Ils permettent de détecter leur présence (analyse qualitative) et permettent, après calibration en laboratoire, et quand les quantités détectées le permettent, d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition de 3 à 5 semaines (analyse quantitative). Ils sont constitués d'une phase solide adsorbante (phase Oasis HLB : copolymère de divinylbenzène et n-pyrrolidone) emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi perméables en polyéthersulfone (PES). Les POCIS font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance d'autres pays, notamment par différentes agences fédérales: USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service, pour la surveillance de contaminants organiques hydrophiles et au Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides).

4.2.3. Les échantillonneurs SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*) pour la mesure des contaminants hydrophobes

La technologie SBSE permet d'extraire et concentrer des composés organiques hydrophobes. Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur recouvre un barreau d'agitation aimanté plongé dans l'échantillon d'eau à analyser. Après la phase d'extraction qui dure quelques heures, l'analyse des composés est faite directement à partir du barreau par thermo-désorption et analyse par GC-MS. La SBSE, utilisée de façon conventionnelle, permet d'extraire des composés de polarité moyenne ($\log Kow > 3$) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection inférieures au ng/l. Les composés ciblés sont les polluants organiques persistants (HAP, substances prioritaires de la DCE ainsi que les PCB) et les dix pesticides de l'Annexe X de la DCE. En ce qui concerne son application pour les eaux marines, cette approche a déjà été validée et publiée par l'Ifremer et le CEDRE.

4.3 Matrices des substances de l'état chimique

Ce point concerne les 41 substances SP et SPD de l'annexe X (annexe II de la directive fille 2008/105/CE).

Deux options sont proposées, toutes deux fondées sur le Kow de la substance considérée.

- option 1 optimale : il est admis généralement la classification présentée dans le tableau 12, qui spécifie la matrice de surveillance en fonction de la valeur du

Kow :

Substances hydrophiles	organiques	Log Kow < 3	Eau
Substances intermédiaires	organiques	Log Kow : 3 - 5	Eau, sédiment, biote
Substances hydrophobes	organiques	Log Kow > 5	Sédiment, biote

- option 2, moins pertinente mais plus simple, considère deux classes :
Kow < 3 (eau) et Kow > 3 (sédiment et biote).

Tableau 12 : Choix de la matrice optimale en fonction du Log de Kow de la substance.

RECOMMANDATIONS 4.1: Les matrices indiquées dans le tableau 13 sont recommandées pour le suivi en Guyane des 41 substances de l'état chimique en fonction de l'option choisie. Elles sont accompagnées de propositions alternatives concernant l'usage d'échantillonneurs passifs.

Substance	Log Kow	Matrice optimale Option 1	Matrice optimale Option 2	Alternative échantillonneur passif
Alachlore	2,8	eau	eau	POCIS/SBSE
Anthracène	4,4	eau- sédiment biote	. sédiment biote	POCIS/SBSE
Atrazine	2,6	eau	eau	POCIS
Benzène	2,1	volatile	volatile	
Pentabromodiphényléther PBDE	6,6	sédiment biote	sédiment biote	
Cadmium	-	Eau filtrée en eau douce, biote en milieu marin	Eau filtrée en eau douce, biote en milieu marin	DGT
C10-13 Chloroalcanes	4.4 - 8.7	eau-, sédiment - biote	sédiment biote	
Chlorfenvinphos	4,1	eau, sédiment - biote	. sédiment biote	POCIS
Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	4,7	eau-, sédiment - biote	sédiment biote	POCIS
1,2 Dichloroéthane	1,4	volatile	volatile	
Dichlorométhane	1,2	volatile	volatile	
Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	7,5	sédiment biote	sédiment biote	
Diuron	2,7	eau	eau	POCIS
Endosulfan	4,7 (α)	eau sédiment - biote	sédiment biote	SBSE
Fluoranthène	5,3	. sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Hexachlorobenzène	5,5	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Hexachlorobutadiène	4,8	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Hexachlorocyclohexane α β γ δ	3,7	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Isoproturon	2,5	eau	eau	POCIS
Plomb	-	eau filtrée	eau filtrée	DGT
Mercure et MeHg	-	sédiment biote	sédiment biote	
Naphtalène	3,7	eau sédiment - biote	sédiment biote	SBSE
Nickel	-	eau filtrée	eau filtrée	DGT
Nonylphénol (4-nonylphénol)	4,5	eau sédiment -biote	sédiment biote	POCIS
Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	3-5	eau- sédiment biote	sédiment biote	POCIS
Pentachlorobenzène	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Pentachlorophénol	5	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Hydrocarbures aromatiques	-			
Benzo(a)Pyrène	6	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(b)Fluoranthène	6,1	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(g,h,i)Pérylène	7,1	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(k)Fluoranthène	6,8	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Indéno(1,2,3cd)Pyrène	6,6	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Simazine	2,2	eau	eau	POCIS
Tributylétain-cation	3,5	eau sédiment -biote	. sédiment biote	
Trichlorobenzène	4	eau- sédiment biote	. sédiment biote	
Trichlorométhane(chloroforme)	2	volatile	volatile	
Trifluraline	5,3	sédiment. biote	. sédiment biote	POCIS
Tétrachlorure de carbone	5,4	volatile	volatile	
Aldrine	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Dieldrine	6,5	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Endrine	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Isodrine	6,91	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Total DDT Para para DDT	5,5 – 6,1	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Tétrachloroéthylène	2,7	volatile	volatile	
Trichloroéthylène	2,4	volatile	volatile	
eau filtrée	eau non filtrée	sédiment - biote	eau - sédiment - biote	sans objet

Tableau 13 : Choix des matrices pour la surveillance des 41 substances SP et SPD pour l'évaluation de l'état chimique des eaux de Guyane.

4. 4 Matrices des substances en soutien à l'état écologique

Substance	Log Kow	Matrice optimale Option 1	Matrice Option 2	Alternative échantillonneur passif*
imidachlopride	0.57	eau	eau	POCIS Développé calibration à faire
therbutylazine	3.2	eau sédiment biote	sédiment biote	POCIS
irgarol		eau	eau	POCIS
prométryne		eau	eau	POCIS SBSE
diméthoate	0.7	eau	eau	POCIS
chlorsulfuron	-0.99 < kow < 1.1	eau	eau	POCIS
bifenthrine	> 6	sédiment biote	sédiment biote	Nouveau type de POCIS en cours de développement
perméthrine	2.9 < kow < 6.5	eau sédiment biote	sédiment biote	Idem
deltaméthrine	4.6	eau sédiment biote	sédiment biote	Idem
acétochlor	4.1	eau sédiment biote	sédiment biote	En limite avec POCIS SBSE
arsenic	-	eau	eau	DGT
chrome	-	eau	eau	DGT
cuivre	-	eau	eau	DGT
zinc	-	eau	eau	DGT
chlortoluron	2.5	eau	eau	POCIS*
oxadiazon	5.3	eau sédiment biote	sédiment biote	SBS*E
linuron	3	eau	eau	POCIS*
2,4 D	2.8	eau	eau	POCIS*
2,4 MCPA	- 0,7	eau	eau	POCIS*

Tableau 14 : matrices de contrôle du suivi des substances de l'état écologique (* se référer au § 4.2), **en rouge les substances spécifiques à la Guyane.**

RECOMMANDATIONS 4.4: Les matrices indiquées dans le tableau 14 sont recommandées pour le suivi en Guyane des substances en soutien à l'estimation de l'état écologique. Elles sont accompagnées de propositions alternatives concernant l'usage d'échantillonneurs passifs.

Remarques concernant les échantillonneurs passifs :

Imidachlopride : L'analyse dans les POCIS est validée, il reste à calibrer les POCIS pour avoir un Rs valide. **therbutylazine, irgarol, prométryne, diméthoate, chlorsulfuron, métoxuron** : échantillonnables par les POCIS et analysables sans problème.

Bifenthrine, perméthrine, deltaméthrine : On sait extraire les pyrèthrinoides des POCIS, mais ils s'accumulent mal dans les POCIS classiques. La membrane en PES limite énormément leur accumulation dans le POCIS. Le LPTC est en train de tester d'autres types de membranes pour palier au problème, les premiers résultats obtenus sont prometteurs.

Acétochlor : Ce composé est en limite de la gamme de Kow échantillonné par les POCIS classiques.

4.5 Matrices des substances candidates à la liste des SP et SPD (annexe III de la directive CE/2008/105).

En se référant aux choix proposés au paragraphe 4.3, les matrices optimales de surveillance pour ces substances sont listées dans le tableau 15.

RECOMMANDATIONS 4.5: les matrices indiquées dans le tableau 15 sont recommandées pour le suivi en Guyane des substances candidates aux SP et SPD de l'état chimique. Elles sont accompagnées de propositions alternatives concernant l'usage d'échantillonneurs passifs.

substance	Log Kow	Matrice option 1	Matrice option 2	échantillonneur passif*
AMPA	- 2,17	eau	eau	A voir
bentazon(e)	- 0,46	eau	eau	SBSE possible
bisphénol A	2,2 – 3,3	eau sédiment biote	sédiment biote	POCIS
dicofol	4,3	eau sédiment biote	sédiment biote	A voir
glyphosate	- 3,2	eau	eau	A voir
mecoprop	2,8	eau	eau	SBSE possible
musc xylene	4,9	eau sédiment biote	sédiment biote	SBSE possible
sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	ND	eau sédiment biote	sédiment biote	A voir
quinoxifène	4,7	eau sédiment biote	sédiment biote	SBSE possible
dioxines	4,7 – 8,2	eau sédiment biote	sédiment biote	SBSE possible
PCB	4,3 – 8,3	eau sédiment biote	sédiment biote	SBSE

Tableau 15 : Choix des matrices pour la surveillance des substances susceptibles d'être intégrées dans la liste des SP et SPD de la DCE pour l'évaluation de l'état chimique des eaux de la Guyane.

L'alternative des échantillonneurs passifs est présentée (* se référer au § 4.2)

5. CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT ET ORGANISATION DE L'ECHANTILLONNAGE

5.1 Choix des sites de prélèvement

Les intitulés et coordonnées des stations de prélèvement sont encore provisoires en 2010..

Sites de prélèvement en eau douce

Code station provisoire	Code station SANDRE	Bassin versant		Nom station	ouest	nord
3	12R01007	MANA	MANA	Mana Aval	53.6354	5.15384
5	12R01006	MANA	ACAROUANY	Acarouany	53.8161	5.62167
7	12R02002	IRACOUBO	IRACOUBO	Patagai	53.2708	5.41
15	12R04001	APPROUAGUE	APPROUAGUE	Machicou	52.7085	4.03323
16	12R04003	APPROUAGUE	APPROUAGUE	Athanase	52.3539	4.18972
17	12R04004	APPROUAGUE	MATARONI	Mataroni	52.1178	4.33195
18	12R04005	APPROUAGUE	APPROUAGUE	Regina	52.1819	4.23039
19	12R06002	KOUROU	KOUROU	Leodate	52.8218	4.82630
20	12R06003	KOUROU	KOUROU	Singe rouge	52.7	5.15056
22	12R09001	KAW	KAW	Kaw amont	52.0519	4.44639
24	12R08004	COMTE	COMTE AV	Orapu	52.4617	4.59167
32	12R05006	OYAPOCK	OYAPOCK	Maripa AV	51.8403	3.91417
33	12R05007	OYAPOCK	GABARET	Gabaret	51.9809	3.70731
35	12R08002	COMTE	BAGOT	Bagot	52.5408	4.53694
36	12R08003	COMTE	COMTE	Cacao AV	52.3239	4.61667
37	12R00012	MARONI	MARONI	AV St Laurent	54.28	5.26028
39	12R00008	MARONI	MARONI	Langatabiki	54.4179	4.97593
41	12R00010	MARONI	MARONI	AM Sparouine	54.2033	5.09445
42	12R03002	SINNAMARY	SINNAMARY	Saut Dalles	52.8965	4.55451
43	12R03004	SINNAMARY	SINNAMARY	Venus	52.9783	5.18445
44	12R01004	MANA	KOROSSIBO	Korossibo	53.8071	5.61244
45	12R06001	KOUROU	KAMPI	Crique Kampi	52.7931	4.83555
46	12R01001	MANA	MANA	Crique a l'Est	53.222	3.66264
47	12R00004	MARONI	GRAND ININI	Nouvelle France	54.1731	2.9391
48	12R03001	SINNAMARY	SAUL	Crique Saul	53.1483	4.74270
49	12R02003	SINNAMARY	CRIQUE TOUSSAINT	Crique Toussaint	-	-
50	12R06004	KOUROU	SINGES ROUGES	Singes Rouges PME	52.7	5.15056
51	12R04006	APPROUAGUE	CIPANAMA	Cipanama	52.0107	4.23072
52	12R06006	MACOURIA	MACOURIA	Macouria	52.6647	4.99485
53	12R03005	SINNAMARY	SAULNIER	Saulnier	52.9703	5.27242

Tableau 16 : Coordonnées des sites de prélèvement provisoires sur les masses d'eau douce de Guyane.

Sites de prélèvements dans les masses d'eau de transition

Station	Ouest	Nord
Rivière de Cayenne	53.7754	5.65954
Mahury	52.6713	5.14901
Kourou	52.3352	4.93455
Sinnamary		
Mana	52.2813	4.85384
Maroni		
Oyapock		

Tableau 17 : Coordonnées des sites de prélèvement provisoires dans les masses d'eau de transition de Guyane.

Sites de prélèvements dans la masse d'eau côtière

Station	Ouest	Nord
P. Behague	51 46 14	4 42 46
	51 48 20	4 43 40
	51 52 35	4 45 12
Ilet la Mère	52 09 02	4 53 36
	52 09 53	4 53 43
	52 10 33	4 53 59
Iles du Salut	52 35 58	5 17 24
	52 35 25	5 16 51
	52 34 36	5 16 13
Maroni	53 47 11	5 52 27
	53 45 10	5 50 58
	53 43 17	5 50 11

Tableau 18 : Coordonnées des sites de prélèvement provisoires dans la masse d'eau côtière de Guyane.

5.2 Echantillonnage

Cette partie est extraite du document « Surveillance chimique : guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques » Didier Claisse. Rapport Interne Ifremer R.INT.DCN-BE/2007.05/ Nantes, complété et adapté à l'échantillonnage en eau douce.

Les techniques sont en conformité avec le document guide européen du groupe CMA (*Chemical Monitoring Activity*) et les lignes directrices de la Convention OSPAR. Celles concernant les prélèvements d'eau sont extraites des fascicules méthodologiques publiés par le RNO à la demande du MEEDDM. Celles concernant le sédiment et les organismes proviennent des protocoles techniques du RNO. (RNO : <http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/rno.htm>)

5.2.1 Prélèvement d'eau

Les protocoles d'échantillonnage sont différents selon que les échantillons sont destinés au dosage des métaux ou des contaminants organiques.

5.2.1.1 Prélèvement d'eau destiné à la mesure des métaux

L'utilisation du verre ou du quartz est à proscrire. Les opérateurs portent des gants de polyéthylène ou nitrile. Le matériel, en polyéthylène, polypropylène et en Téflon, est décontaminé de toute trace de métaux par des solutions acides concentrées. Cependant, les échantillons destinés au dosage du mercure ne peuvent être conditionnés que dans des flacons en Téflon PFA ou FEP. Les échantillons destinés au dosage du TBT doivent être conditionnés dans des flacons en polycarbonate. Ce matériau ne supportant pas le traitement acide à chaud, il devra être traité différemment (cf. § 1.1).

- **Nettoyage du flaconage**

Le flaconage d'une contenance de 500 ml destiné aux analyses du mercure et des autres métaux est nettoyé par immersion prolongée dans une solution acide : immersion pendant 3 jours dans l'acide nitrique à 50% et à 40°C puis rinçage à l'eau désionisée puis immersion 3 jours dans l'acide nitrique à 10% et rinçage à l'eau désionisée en salle blanche. Les flacons sont ensuite remplis d'eau acidulée (0,1% d'acide chlorhydrique ou nitrique) et emballés dans 2 sacs polyéthylène superposés et clos individuellement.

Les flacons en polycarbonate destinés à l'analyse du TBT doivent être traités par une solution à 10% d'acide chlorhydrique, à froid et pendant 5 jours. Ils sont ensuite rincés abondamment à l'eau désionisée, puis emballés vides dans 2 sacs polyéthylène superposés et clos individuellement. La contenance de ces flacons doit être d'au moins 250 ml.

- **Préparation du matériel à prélèvement**

Le matériel à prélèvement (bouteille, pompe et tuyaux) est en général de grande taille et ne peut être immergé dans des bacs d'acide. Les bouteilles Niskin ou Go-Flo sont remplies d'acide nitrique dilué à 10 % pendant 1 à 2 semaines puis rincées à l'eau désionisée. Dans le système complet de pompage, faire circuler de l'eau acidulée pendant plusieurs jours, puis rincer longuement à l'eau désionisée. Ces matériels sont conservés humide dans un sac de plastique épais.

- **Matériel de filtration**

Les ampoules à décanter en Téflon sont lavées selon la même procédure que le flaconage, puis emballées humides, mais vides, dans 2 sacs plastique fermés individuellement. Les porte-filtres qui supportent beaucoup moins bien les acides concentrés sont immergés pendant une semaine dans un bac d'acide à 10%, puis rincés à l'eau désionisée, séchés à l'étuve et emballés dans 2 sacs plastique fermés individuellement. Les membranes filtrantes sont immergées pendant 2 semaines dans de l'acide nitrique à 10%, puis rincées

abondamment jusqu'à pH neutre, séchées (pesées le cas échéant), puis conservées individuellement dans des boîtes de Pétri propres elles-mêmes emballées dans un sac plastique.

- Réactifs

Les réactifs utilisés pour le nettoyage du matériel sont de qualité analytique. Les réactifs utilisés pour le conditionnement des flacons et l'acidification des échantillons sont de haute pureté. L'eau utilisée doit être fraîchement désionisée.

- Locaux

Toutes les manipulations et filtrations ont lieu sous une atmosphère exempte de poussières, soit sous hotte à flux laminaire équipée d'un filtre à particules (classe 100), soit en salle blanche. L'opérateur revêt la tenue requise (blouse, charlotte, couvre-chaussures).

Le prélèvement

Prélèvement à la main

Ce type de prélèvement a l'avantage de mettre en oeuvre peu de matériel. De plus le prélèvement s'effectue directement avec le flacon destiné à l'analyse, évitant ainsi les manipulations intermédiaires. L'agent préleveur porte des gants manchettes en polyéthylène et le prélèvement s'effectue en plongeant le flacon sous la surface, le plus loin possible du support nautique ou du ponton. Depuis une embarcation légère, on prélève "au vent" à l'avant du bateau, celui-ci étant si possible orienté à contre-courant et moteur arrêté. A l'état initial, le flacon de prélèvement est rempli d'eau acidulée. Vider le flacon dans un endroit assez éloigné du lieu de prélèvement pour ne pas souiller l'eau à prélever, puis le refermer. Plonger le flacon sous la surface, puis l'ouvrir. Le refermer sous la surface, le sortir de l'eau, l'agiter et le vider comme précédemment. Recommencer cette procédure de rinçage deux fois. Remplir le flacon complètement (sans bulle d'air), le refermer, puis l'emballer dès sa sortie de l'eau dans 2 sacs de polyéthylène (ou polypropylène) fermés individuellement. Conserver le flacon ainsi conditionné à l'obscurité et à faible température.

Prélèvement à la pompe

Ce type de prélèvement nécessite plus de matériel mais permet le prélèvement de grands volumes et, surtout, une meilleure maîtrise de la non contamination. Le système (pompe et tuyaux) est entièrement en Téflon. On utilise une pompe pneumatique (ASTI, fig. 3) actionnée par une pression de gaz extérieure à son corps. L'extrémité amont de la pompe est plongée sous la surface de l'eau alors que l'extrémité aval est située sous hotte à flux laminaire ou mieux dans une salle blanche.

Filtration de l'échantillon

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction doit être faite entre métaux totaux et métaux dissous et que la teneur en matières en suspension risque de fausser les résultats.

La filtration a lieu par passage de l'échantillon à travers une membrane sous une faible pression. Par convention, on considère que la phase particulaire correspond aux matières solides retenues sur une membrane de porosité nominale de 0,45 µm. Le matériel de filtration et les membranes sont nettoyés suivant le protocole décrit plus haut. Le gaz vecteur est en général de l'azote de pureté convenable. Ce gaz est filtré sur filtre sec pré-nettoyé de 0,45 µm avant son entrée dans l'ampoule contenant l'échantillon. Rincer la membrane avec de l'eau désionisée, puis fermer le porte filtre. Rincer l'ampoule avec de l'eau désionisée, puis lui adjoindre le porte-filtre chargé. Vider le flacon récupérateur et le positionner sous le système. Remplir l'ampoule avec un peu de l'échantillon et le filtrer pour rincer la membrane. Cette eau constitue un premier rinçage du flacon récupérateur. Renouveler 2 fois l'opération et vider ainsi l'ampoule. Remplir l'ampoule avec l'échantillon, puis filtrer en remplissant le flacon récupérateur. L'échantillon filtré est acidifié par ajout de 0,15% (v/v) d'acide nitrique concentré de haute pureté pour les échantillons destinés aux dosages des métaux (sauf le mercure) ou par 0,4 % d'acide chlorhydrique concentré de haute pureté pour les flacons Téflon destinés à recevoir les échantillons pour le dosage du mercure. Les flacons sont fermés (hermétiquement pour éviter les échanges gazeux), agités et emballés à nouveau dans ses 2 sacs en polyéthylène.

N.B. Dans le cas où l'on souhaite évaluer la charge en particules de l'échantillon, peser la membrane avant filtration après séchage à l'étuve. La quantité d'eau filtrée correspond aux eaux de rinçage du filtre et du flacon plus l'échantillon et plus éventuellement le reliquat de l'ampoule que l'on filtre également. Rincer la membrane avec de l'eau désionisée (ou une solution isotonique à l'eau de mer si les particules sont riches en phytoplancton, par exemple une solution de formiate d'ammonium qui présente l'avantage d'être volatile et donc d'être éliminée complètement au séchage), la sécher à l'étuve et la peser à nouveau.

5.2.1.2. Prélèvement d'eau destiné à la mesure des contaminants organiques

Préparation du matériel

Dans le cas des contaminants organiques, tout le matériel de prélèvement, de traitement et de manipulation est en Téflon, en acier inoxydable ou en verre. Le nettoyage du matériel est effectué en utilisant de l'eau et du détergent, puis en rinçant abondamment avec de l'eau de qualité MilliQ-UV des alcools ou d'autres solvants organiques. La verrerie est passée au four à 450°C pendant une nuit (sauf la verrerie volumétrique). Pour la verrerie volumétrique, le passage au four est remplacé par un trempage dans un mélange acide (200 g de persulfate d'ammonium dans 20 litres d'acide sulfurique) pendant 24 heures puis rinçage plusieurs fois à l'eau MilliQ-UV, suivi de plusieurs rinçages au méthanol (qualité Atrasol) puis séchage à l'étuve à 80°C. Le matériel est ensuite conservé bouché par du papier aluminium, passé également au four à 450°C.

Des gants en coton sont utilisés pour toutes les manipulations. Les manipulations sont réalisées sous hotte aspirante. Le matériel de prélèvement et de filtration inclut : une pompe et des tuyaux de prélèvement en Téflon (ASTI, France), une bouteille d'air comprimé, un manomètre, des tuyaux pour la connexion manomètre/pompe, un support de filtre en acier inoxydable (pour des filtres de 293 mm), et des filtres en fibres de verre GF/F Whatman de 0.7 µm de porosité nominale. La pompe et les tuyaux en Téflon sont nettoyés en faisant circuler successivement de l'eau Milli-Ro, une solution d'acide chlorhydrique (10 %), de l'eau MilliQ-UV, de l'alcool (méthanol, éthanol) et encore une fois de l'eau MilliQ-UV. Le support de filtre en acier inoxydable est lavé à l'eau avec un détergent, abondamment rincé avec de l'eau courante puis de l'eau MilliQ-UV. Après le branchement du support (sans filtre) avec la pompe, le système en circuit fermé est rincé, successivement avec de l'eau MilliQ-UV, du méthanol (pendant 20 min.) et de l'eau MilliQ-UV à la fin. Les filtres en fibre de verre (GF/F, Whatman) de 293 mm de diamètre sont emballés individuellement dans du papier d'aluminium et passés au four à 450°C pendant 8 h. Ces filtres sont utilisés pour récolter les matières en suspensions pour les analyses des contaminants organiques particuliers.

Technique d'échantillonnage

L'équipement doit être constitué de matériaux appropriés et doit permettre la collecte de grands volumes. Selon les besoins, l'échantillonnage peut être réalisé par pompage ou à l'aide d'une bouteille à prélèvement en inox. Les échantillons sont collectés dans des récipients en inox ou dans des bonbonnes en verre d'environ 25 litres.

Prélèvement à la pompe

Les prélèvements de sub-surface sont effectués par pompage au moyen de pompes en Téflon fonctionnant à l'air comprimé. Pour bien équilibrer le système avec l'eau de l'échantillon, le pompage est effectué pendant une dizaine de minutes avant le prélèvement effectif. Les récipients sont ensuite abondamment rincés (au moins 3 fois) avec l'échantillon avant de commencer le prélèvement proprement dit.

Volume de l'échantillon

Il s'agit de choisir le volume d'eau permettant la détection et la quantification des composés recherchés avec les techniques analytiques disponibles. Le volume de l'échantillon varie donc en fonction du domaine marin étudié, des contaminants recherchés et de la technique analytique utilisée. Les volumes d'eau nécessaires aux analyses des contaminants dissous sont de l'ordre de 10/15 litres.

Filtration

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction doit être faite entre contaminants dissous, totaux, ou particuliers selon le comportement spécifique dans l'eau du contaminant considéré.

On utilise des filtres en fibre de verre (Whatman GF/F) d'une porosité nominale

de 0,7 μm et d'un diamètre de 293 mm. La filtration est effectuée avec une pompe et un support de filtre en acier inoxydable. Le système de filtration propre, déjà muni d'un filtre en fibre de verre, est rincé avec l'eau de l'échantillon avant la collecte effective du filtrat. L'eau filtrée est utilisée aussi pour rincer le récipient (2 à 3 fois) dans lequel l'échantillon filtré est récupéré. Pendant la filtration, on doit agiter souvent l'échantillon pour éviter le dépôt des particules sur les parois du récipient, et s'assurer à la fin de récupérer la totalité de l'échantillon. Pour les échantillons fortement chargés en matières en suspension (MES), il faut éviter le colmatage des filtres. En règle générale, on peut filtrer environ 20 litres d'eau avec un seul filtre de 293 mm si la charge en MES est égale ou inférieure à 250 mg/L. Les échantillons plus chargés sont filtrés avec plusieurs filtres. Le

colmatage d'un filtre se manifeste par la diminution du débit de filtration. Par contre, lorsque la charge en MES est assez faible, la filtration des échantillons peut s'effectuer directement en ligne avec le prélèvement (le système de prélèvement est alors connecté directement au support de filtre). Le support de filtre est rincé à l'eau Milli-Q-UV avant de placer un nouveau filtre.

5.2.2. Prélèvement de sédiments

La capacité des sédiments à adsorber les contaminants présents dans le milieu dépend de certaines caractéristiques dont les principales sont la finesse des particules (exprimée par la granulométrie), la teneur en carbone organique, en carbonates, en aluminium, etc. On recherche donc en priorité des sédiments fins (vase ou vase sableuse). Il convient également de prélever sur chaque façade maritime quelques échantillons à granulométrie grossière (sable) à fins de normalisation des résultats. En matière de surveillance, l'échantillonnage concerne la couche sédimentaire superficielle, généralement le premier centimètre. Il convient d'utiliser un engin de prélèvement qui préserve la structure sédimentaire, sans mélanger les couches. Il existe de nombreux matériels répondant à cette exigence, en particulier les carottiers-boîtes ou tubes. Selon le contexte du prélèvement, en particulier la profondeur, différents engins pourront être utilisés. La benne Eckman est idéale pour un usage en rivière et dans les zones littorales marines où l'eau fait moins de deux mètres de profondeur.

Traitement du matériel et du flaconnage

. Type	destination	Traitement
<p>Piluliers en polystyrène cristal</p> <p>Spatules en polyéthylène ou Téflon</p>	<p>Métaux</p>	<p>Lavage au Teepol, rinçage.</p> <p>Immersion 3 jours dans HNO₃ pour analyse à 10% (à 40°C ou 5 jours à froid)</p> <p>Rinçage à l'eau Milli-Q.</p> <p>Mise en sacs polyéthylène, par petites quantités.</p> <p>Ranger les spatules individuellement en sac polyéthylène.</p>
<p>Autres piluliers en polystyrène cristal</p>	<p>Granulom étrie</p>	<p>Aucun traitement spécial. Les piluliers sont neufs et ne servent qu'une fois.</p> <p>Pour éviter les confusions sur le terrain, les bouchons de ces piluliers sont d'une couleur différente de ceux des métaux.</p>
<p>Piluliers en polystyrène cristal 40 ml</p>	<p>% H₂O densité</p>	<p>Tarage au 1/10ème de milligramme.</p> <p>Ils doivent être tarés SANS les bouchons, étiquette collée.</p> <p>La tare doit être inscrite sur l'étiquette.</p>
<p>bocaux en verre</p> <p>spatules inox</p> <p>feuilles d'aluminium</p>	<p>Contaminants organiques carbonates carbone organique</p>	<p>Calcination au four à 450°C pendant 8 heures.</p> <p>Fermeture des bocaux avec une feuille d'aluminium calcinée.</p> <p>Travailler avec les gants en coton et sur une feuille d'aluminium calcinée.</p> <p>Stockage des bocaux enveloppés dans une grande feuille d'aluminium calcinée par petites quantités.</p> <p>Lavage en machine des couvercles des bocaux, rinçage, séchage. Emballage par petites quantités dans une grande feuille d'aluminium non calcinée.</p> <p>Emballer les spatules calcinées dans une feuille d'aluminium calcinée, individuellement.</p>

Prélèvement

En rivière et en mer sur zone découvrante, les prélèvements pourront être faits à pied sur directement avec les spatules. Par des fonds inférieurs à 3 mètres, on peut utiliser une benne de type Eckman avec son manche et une embarcation légère. Dans ce cas le moteur devra être arrêté lors des opérations de prélèvement et de conditionnement. Entre chaque utilisation la benne devra être enfilée dans un grand sac en polyéthylène et le bac contenant le flaconnage refermé. Par fonds de plus de 3 mètres il est nécessaire d'utiliser un navire hauturier capable de mettre à l'eau un carottier-boîte (par exemple de type Reineck). Le port des gants en polyéthylène ou nitrile est obligatoire lors des opérations de manipulation des échantillons. Ne pas manipuler la benne ou le carottier avec les gants qui serviront à manipuler le flaconnage. Les gants doivent être changés pour chaque prélèvement.

Dans tous les cas le prélèvement est effectué dans la couche superficielle du sédiment, généralement le premier centimètre. Le sédiment destiné à la mesure de la granulométrie et de la teneur en eau doit être prélevé dans la partie la plus périphérique de la carotte, qui a été en contact avec les parois de la boîte. Le matériel destiné à l'analyse des métaux doit être prélevé dans la partie centrale. Enfin, la partie intermédiaire doit être prélevée pour l'analyse des contaminants organiques. Pour les contaminants organiques, la couche superficielle est prélevée à l'aide d'une spatule en acier inoxydable calcinée. L'échantillon est conditionné en bocaux de verre calcinés. Après chaque prélèvement, la spatule est rincée avec du méthanol et enveloppée dans une feuille d'aluminium calcinée.

Pour les métaux, la couche superficielle est prélevée à l'aide d'une spatule en polyéthylène, polypropylène ou Téflon et conditionnée dans un pilulier en polystyrène cristal traité comme indiqué au paragraphe 1. Le pilulier est emballé individuellement dans un sac polyéthylène fermé par un lien ou un noeud. Après chaque prélèvement, la spatule est rincée avec de l'eau milli-Q et rangée individuellement dans un sachet en polyéthylène neuf. Les spatules ne doivent jamais être manipulées sans gant.

Les piluliers et bocaux destinés à l'analyse des métaux et contaminants organiques sont congelés immédiatement à -20°C. Les autres piluliers sont conservés au réfrigérateur.

5.2.3. Prélèvements d'organismes

Le protocole décrit ci-dessous est applicable aux espèces les plus largement utilisées dans les réseaux de surveillance : bivalve et poisson.

5.2.3.1 Prélèvement de bivalves :

Ils sont effectués en dehors de la période de reproduction des espèces cibles (lignes directrices OSPAR). Pour un point de prélèvement donné, les coquillages sont chaque fois collectés au même endroit. Pour chaque point, les individus prélevés doivent constituer un lot homogène en taille et reproductible d'un prélèvement à l'autre. Le nombre d'individus collectés dépend des contaminants à mesurer et de la quantité de chair fournie par les mollusques. En milieu marin, un échantillon doit comprendre un minimum de 50 moules ou 10 huîtres (lignes directrices OSPAR). Cependant, pour garantir la possibilité d'analyser de nombreux contaminants organiques, les échantillons devront en

général être composés d'un nombre d'individus très supérieur à ces minima. Les coquillages sont rincés extérieurement à l'eau sur le lieu du prélèvement. Le délai entre le prélèvement et l'épuration doit être le plus court possible. Le transport des bivalves vivants se fait en caisse isotherme. Afin d'éliminer les fèces et pseudo-fèces, les coquillages vivants sont épurés le plus rapidement possible après le prélèvement. Pour cela ils sont placés pendant environ 24 heures dans de l'eau (ou eau de mer) provenant de la région de prélèvement et préalablement décantée

5.2.3.2 Prélèvements de poissons

Les poissons peuvent être prélevés par toutes les méthodes de pêche : chalutage, pose de nasses, pêche électrique, pêche à la ligne etc...Les poissons, de taille homogène, sont emballés individuellement dans des sacs hermétiques et conservés au froid, éventuellement ils seront congelés si la dissection des échantillons est différée.

6. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE DES SUBSTANCES SELECTIONNEES

Selon la DCE, la NQE est définie comme la « *concentration d'un polluant dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement* ». Les critères de protection concernent les organismes pélagiques, les organismes benthiques, les organismes supérieurs susceptibles d'être contaminés par l'absorption d'organismes déjà contaminés (empoisonnement secondaire) et la santé humaine par la consommation de produits de la mer. Cette NQE est élaborée pour assurer la protection de l'environnement aquatique et de la santé humaine.

La Norme de Qualité Environnementale d'une substance est une valeur issue ou dérivée de la PNEC (Predicted No Effects Concentration) de cette substance. La PNEC représente la concentration calculée la plus forte n'entraînant pas d'effets sur l'écosystème et la santé humaine.

La NQE protège l'ensemble de l'écosystème et la santé humaine, la PNEC est une valeur d'écotoxicité aquatique.

Il arrive qu'on dispose de la PNEC sans que la NQE soit disponible. Dans ce cas, c'est la PNEC qui est présentée.

6.1 Normes de qualité des substances de l'état chimique des eaux de la Guyane

Les normes du tableau 19 sont issues de la Directive 2008/105.

Annexe X Annexe IX	Substance	NQE Moyenne annuelle Eaux douces de surface	NQE Moyenne annuelle Eaux marines
1	Alachlore	0.3	0.3
2	Anthracène	0.1	0.1
3	Atrazine	0.6	0.6
4	Benzène	10	8
5	Pentabromodiphényléther PBDE	0.0005	0.0002
6	Cadmium	0.08* <cd< 0.25*	0.2
7	C10-13 Chloroalcanes	0.4	0.4
8	Chlorfenvinphos	0.1	0.1
9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	0.03	0.03
10	1,2 Dichloroéthane	10	10
11	Dichlorométhane	20	20
12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	1.3	1.3
13	Diuron	0.2	0.2
14	Endosulfan	0.05	0.005
15	Fluoranthène	0.1	0.1
16	Hexachlorobenzène	0.01	0.01
17	Hexachlorobutadiène	0.1	0.1
18	Hexachlorocyclohexane α β γ δ	0.02	0.002
19	Isoproturon	0.3	0.3
20	Plomb	7.2	7.2
21	Mercure et MeHg	0.05	0.05
22	Naphtalène	2.4	1.2
23	Nickel	20	20
24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	0.3	0.3
25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	0.1	0.01
26	Pentachlorobenzène	0.007	0.0007
27	Pentachlorophénol	0.4	0.4
28	Hydrocarbures aromatiques		
28	Benzo(a)Pyrène	0.05	0.05
28	Benzo(b)Fluoranthène	$\Sigma = 0.03$	$\Sigma = 0.03$
28	Benzo(k)Fluoranthène		
	Benzo(g,h,i)Pérylène	$\Sigma = 0.002$	$\Sigma = 0.002$
28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène		
29	Simazine	1	1
30	Tributylétain-cation	0.0002	0.0002
31	Trichlorobenzène	0.4	0.4
32	Trichlorométhane(chloroforme)	2.5	2.5
33	Trifluraline	0.03	0.03
6 bis	Tétrachlorure de carbone	12	12
9 bis	Aldrine	$\Sigma = 0.005$	$\Sigma = 0.0005$
9 bis	Dieldrine		
9 bis	Endrine		
9 bis	Isodrine		
9 ter	Total DDT Para para DDT	0.025 0.01	0.025 0.01
29 bis	Tétrachloroéthylène	10	10
29 ter	Trichloroéthylène	10	10

* en fonction de la dureté de l'eau

Tableau 19 : NQE des substances de l'état chimique en $\mu\text{g L}^{-1}$ issues de la Directive 2008/105.

6.2 Normes de qualité des substances de l'état écologique

6.2.1 NQE des substances de la liste métropolitaine

Les normes du tableau 20 sont provisoires elles sont issues de l'arrêté du 25 janvier 2010.

	substance	NQE provisoires
Eaux douces	Arsenic dissous	4.2
	Cuivre dissous	3.4
Eaux marines	Chrome dissous	1.4
	Zinc dissous	CaCO ₃ < 24 mg L ⁻¹ NQE = 3.1
		CaCO ₃ > 24 mg L ⁻¹ NQE = 7.8
	chlortoluron	5 µg L ⁻¹
	oxadiazon	0.75
	linuron	1
	2,4 D	1.5
	2,4 MCPA	0.1

Tableau 20 : NQE provisoires des substances de l'état écologique de la liste métropolitaine en µg L⁻¹

6.2.2 PNEC des substances spécifiques à la Guyane

Il arrive qu'on dispose de la PNEC sans que la **NQE** soit disponible. Dans ce cas, c'est la PNEC qui est présentée. La plupart des valeurs affichées ne sont pas encore validées.

	substance	NQE / PNEC
Eaux douces	imidachlopride	PNEC = 0.07*
	irgarol	NQE = 0.024**
Eaux marines	therbutylazine	PNEC = 0.021***
	prométryne	ND
	diméthoate	PNEC = 0.48****
	chlorsulfuron	ND
	bifenthrine	PNEC = 0.001*****
	perméthrine	ND
	deltaméthrine	PNEC = 0.0105*****
	acétochlore	PNEC = 0.35*****

Sources : * Ineris, **RIVM Pays
Agriculture, **** Environment Agency UK, ***** Agritox INRA, *

Bas*** Norwegian Ministry of

Tableau 21 : Normes (en µg L⁻¹) des substances spécifiques à la Guyane en soutien à l'état écologique

6.3 Normes de qualité des substances susceptibles de rejoindre les substances prioritaires de l'état chimique (liste III)

Aucune substance spécifique de la Guyane n'est proposée dans cette rubrique.

Eaux douces

substance	NQE /PNEC
AMPA	80
bentazon(e)	NQE = 0.1
bisphénol A	1.6
dicofol	nd
EDTA	nd
cyanure libre	nd
glyphosate	20
mecoprop	NQE = 22
musc xylene	1.1
sulfonate de perflurooctane (SPFO)	nd
quinoxylène	nd
dioxines	nd
PCB	nd

Sources Ineris

Tableau 22 : Normes (en $\mu\text{g L}^{-1}$) concernant les substances susceptibles de rejoindre la liste des substances prioritaires de l'état chimique (annexe III de la Directive CE 2008/105). **NQE en gras**, PNEC en italique.

**Recommandations pour l'adaptation de la surveillance
chimique de la DCE
au contexte de la Martinique**

Avec la contribution de la DREAL Martinique, de l'Office de l'Eau Martiniquais et du Dpt Biogéochimie et Ecotoxicologie de l'Ifremer.

La Martinique

1. CHOIX DES SUBSTANCES A CONSIDERER EN SOUTIEN A L' EVALUATION DE L' ETAT CHIMIQUE

1.1 Cas des métaux SP et SPD

1.2 Cas des pesticides SP et SPD

1.3 Cas des autres substances SP et SPD

1.4 Cas des substances volatiles

2. CHOIX DES SUBSTANCES SPECIFIQUES A CONSIDERER DANS L EVALUATION DE L ETAT ECOLOGIQUE

2.1 Pertinence des substances de la liste métropolitaine de l'état écologique en Martinique

2.1.1 Cas des métaux

2.1.2 Cas des pesticides

2.2 Choix des produits phytosanitaires spécifiques à la Martinique en soutien à l'état écologique

2.2.1 Données issues des campagnes de l'Office de l'Eau et d'Ifrémer

2.2.2 Discussion et propositions

3. CHOIX DES SUBSTANCES DE L ANNEXE III DE LA DIRECTIVE 2008/105 SUSCEPTIBLES D INTEGRER LA LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES

3.1 Pertinence des substances de la liste III en Martinique

3.2 Ajout de substances spécifiques en Martinique : cas de la chlordécone

4. CHOIX DES MATRICES DE CONTROLE POUR LES SUBSTANCES SELECTIONNEES

4.1 Les matrices naturelles

4.2 Les échantillonneurs passifs

4.3 Matrices des substances SP et SPD de l'évaluation de l'état chimique

4.4 Matrices des substances spécifiques en soutien à l'état écologique

4.5 Matrices des substances candidates à la liste des SP et SPD

5. CHOIX DES SITES ET ORGANISATION DE L'ECHANTILLONNAGE

5.1 Choix des sites de prélèvement

5.2 Echantillonnage

5.2.1 Prélèvement d'eau

5.2.1.1 Prélèvement d'eau destiné à la mesure des métaux

5.2.1.2. Prélèvement d'eau destiné à la mesure des contaminants organiques

5.2.2 Prélèvement de sédiments

5.2.3. Prélèvements d'organismes

5.2.3.1 Prélèvement de bivalves

5.2.3.2 Prélèvements de poissons

6. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE 33

6.1 Normes de qualité des substances de l'état chimique

6.2 Normes de qualité des substances de l'état écologique

6.2.1 NQE des substances de la liste métropolitaine

6.2.2 NQE des substances spécifiques à la Martinique

6.3 Normes de qualité des substances susceptibles de rejoindre les substances prioritaires de l'état chimique

Substance N°	Annexe X Annexe IX	Substance	Famille et/ou usage
1	1	Alachlore	herbicides
2	2	Anthracène	HAP
3	3	Atrazine	herbicides
4	4	Benzène	solvant, intermédiaire de synthèse
5	5	Pentabromodiphényléther PBDE	retardateur de flamme
6	6	Cadmium	métaux
7	7	C10-13 Chloroalcanes	hydrocarbures halogénés
8	8	Chlorfenvinphos	insecticides
9	9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	insecticides
10	10	1,2 Dichloroéthane	solvants
11	11	Dichlorométhane	solvants
12	12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	plastifiants
13	13	Diuron	herbicides
14	14	Endosulfan	insecticides
15	15	Fluoranthène	HAP
16	16	Hexachlorobenzène	pesticides
17	17	Hexachlorobutadiène	solvant bioaccumulable
18	18	Hexachlorocyclohexane $\alpha \beta \gamma \delta$	insecticides
19	19	Isoproturon	herbicides
20	20	Plomb	métaux
21	21	Mercure	métaux
22	22	Naphtalène	HAP
23	23	Nickel	métaux
24	24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	tensio actifs
25	25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	tensio actifs
26	26	Pentachlorobenzène	fongicide - intermédiaire de synthèse
27	27	Pentachlorophénol	biocides
28	28	Hydrocarbures aromatiques	
	28	Benzo(a)Pyrène	HAP
	28	Benzo(b)Fluoranthène	HAP
	28	Benzo(g,h,i)Pérylène	HAP
	28	Benzo(k)Fluoranthène	HAP
	28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène	HAP
29	29	Simazine	herbicides
30	30	Composés du Tributylétain	biocides
30	30	Tributylétain-cation	biocides
31	31	Trichlorobenzène	solvants
32	32	Trichlorométhane(chloroforme)	solvant, intermédiaire de synthèse
33	33	Trifluraline	herbicides
34	6 bis	Tétrachlorure de carbone	solvant, intermédiaire de synthèse
35	9 bis	Aldrine	insecticides
36	9 bis	Dieldrine	insecticides
37	9 bis	Endrine	insecticides
38	9 bis	Isodrine	insecticides
39	9 ter	Total DDT Para para DDT	insecticides
40	29 bis	Tétrachloroéthylène	solvants
41	29 ter	Trichloroéthylène	solvants

Tableau 1 : Liste des 41 substances prioritaires de l'Annexe II de la Directive 2008/105/CE .

La Martinique:

La Martinique est une île des petites Antilles, bordée à l'Est par l'Océan Atlantique et à l'Ouest par la Mer des Caraïbes. Elle est située par 14°36 Nord et 62°34 Ouest. Le territoire couvre 1128 km² et mesure 33 km de large et 65 km de long dans ses plus grandes distances. La mer n'est jamais à plus de 12 km des points les plus intérieurs. La Martinique présente un relief volcanique et montagneux très accidenté, les plaines ne représentent que 10% du territoire. La Martinique bénéficie d'un climat tropical maritime soumis à l'influence des alizés avec de fortes disparités malgré l'exiguïté du territoire. Les températures sont douces et les précipitations sont abondantes. Il existe une forte dissymétrie entre les versants Atlantique et Caraïbes, due aux massifs volcaniques qui constituent une barrière provoquant l'élévation des masses d'air humide, leur condensation et leur précipitation. Le versant Atlantique profite de précipitations supérieures à celles du versant Caraïbes. La pluviométrie augmente aussi avec l'altitude.

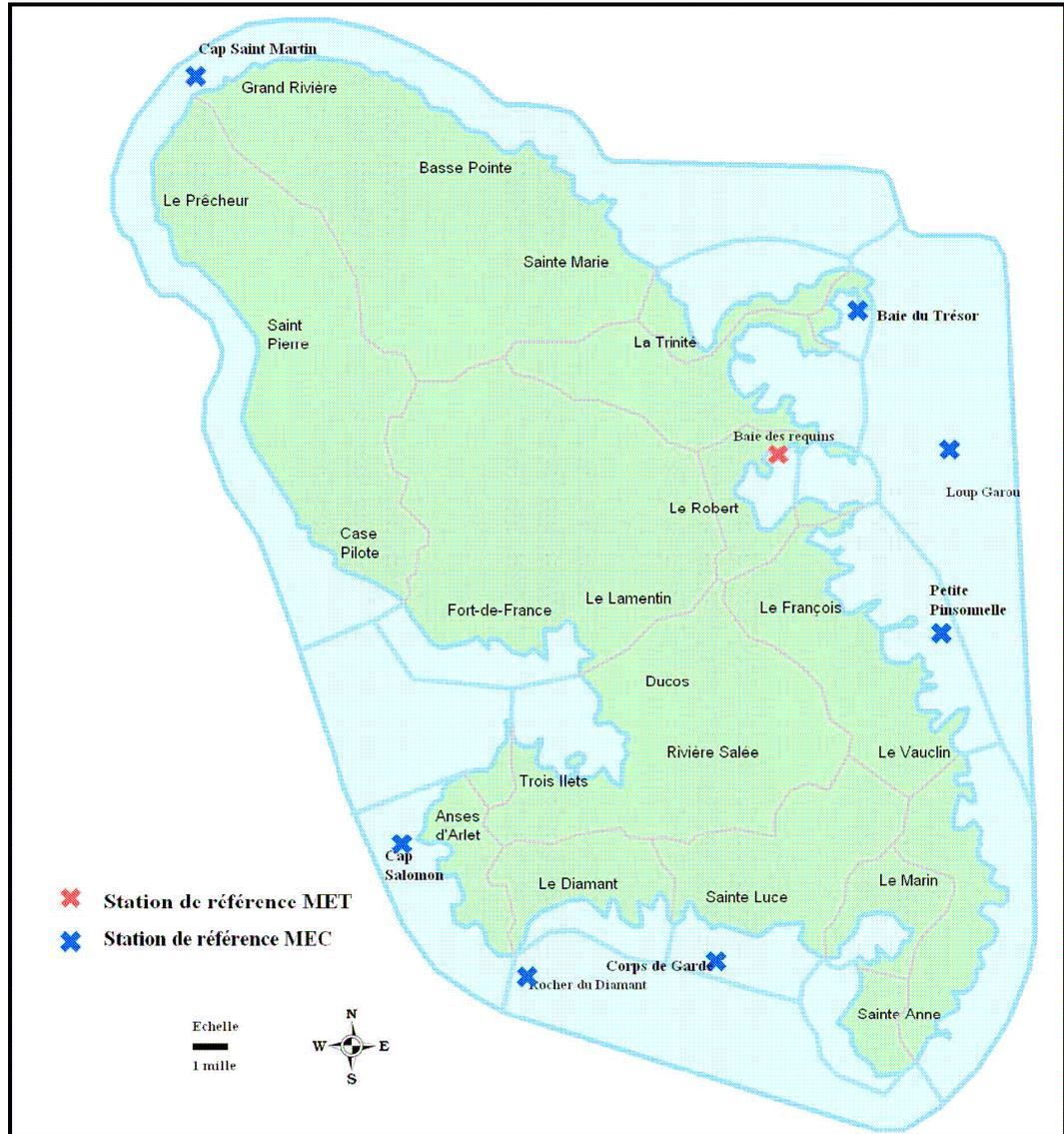
La Martinique est le département d'outre-mer le plus peuplé, la densité atteignant plus de 3 fois celle de l'hexagone avec 353 habitants au km² en 2006 et 401 000 habitants en 2007.

Les ressources économiques sont essentiellement le tourisme et l'agriculture. La banane est le premier produit agricole d'exportation (57,8 % de la production agricole de l'île) en occupant 27,1 % de la surface agricole utile. La canne à sucre occupe 13,7 % des surfaces agricoles. Le climat tropical favorable à la croissance des cultures agricoles sur l'île est aussi propice au développement massif des ravageurs parasites, entraînant la propagation permanente de maladies parasitaires. Durant les décennies 70-90, la lutte contre les nématodes et le charançon du bananier a été à l'origine d'une contamination généralisée de l'île par un insecticide organochloré, la chlordécone.

D'un point de vue DCE, la Martinique compte 31 masses d'eau douce, 4 masses d'eau de transition et 19 masses d'eau littorales.

Principaux documents et données consultés pour cette étude :

- Inventaire et échantillonnage en mer en 2006. Données DIREN.
- Résultats du suivi 2006 des pesticides dans les eaux de surface et souterraines. DIREN/GREPHY.2007. - Programmes de surveillance des eaux de la Martinique pour 2007, 2008 et 2009. Données. Office de l'Eau.
- Détermination de la contamination des milieux aquatiques par la chlordécone et les organochlorés. Rapport final. ODE/DIREN/ONEMA/Asconit Consultants. 2009. 90 p.
- Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises. Campagne 2008 en Martinique et Guadeloupe. Bertrand J, Abarnou A, Bocquené G, Chiffolleau J.F, Reynal L. Rapport ONEMA/Ifremer 2009. 123 p.



D'un point de vue DCE, la Martinique compte 31 masses d'eau douce, 4 masses d'eau de transition et 19 masses d'eau littorales.

1 CHOIX DES SUBSTANCES A CONSIDERER EN SOUTIEN A L'EVALUATION DE L'ETAT CHIMIQUE :

Dans un souci de cohérence dans l'application de la DCE sur le territoire national (incluant les DOM), il a été suggéré d'identifier, notamment à partir des données d'importation, d'utilisation et d'identification dans le milieu, les substances qui ne seraient pas présentes en Martinique et dont le suivi ne serait donc pas pertinent.

Plusieurs difficultés se présentent :

1. il est très probable que nous ne disposons pas des données exhaustives d'importation notamment pour les molécules les plus anciennes et qui concernent des usages anciens tels que les insecticides organochlorés,
2. par ailleurs, les substances intégrées dans des produits industriels telles que les phtalates, les PBDE, les octylphénols ou les solvants, qui ne font pas l'objet d'importation en tant que telles, ne sont pas renseignées par les statistiques,
3. les campagnes de contrôle de surveillance n'ont pas été menées de la même manière en métropole et dans les DOM et la qualité des données n'est pas homogène.
4. quand des campagnes d'inventaire sont disponibles, se pose très souvent le problème de certains seuils de détection analytique très élevés et qui ne permettent pas de statuer sur la présence ou non de la molécule.

1.1 Cas des métaux SP et SPD

Les quatre métaux prioritaires Hg, Ni, Cd et Pb ont été mesurés dans le sédiment de l'estuaire de 23 rivières couvrant le littoral martiniquais (figure 1).

	Hg	Ni	Cd	Pb
1 Gd Riviere	0,003	7,1	0,13	3,5
1a Gd Riviere II	0,016	6,0	0,13	8,3
2 Macouba	0,011	6,1	0,15	5,8
4 Basse-Pointe	0,039	6,2	0,29	95
3 Capot	0,004	6,9	0,14	5,1
5 Lorrain	0,029	12	0,19	7,9
6 Gallion	0,038	14	0,18	36
8 Gaschette	0,046	11	0,09	18
9 Cacao	0,043	4,5	0,16	14
7 Mansarde	0,039	13	0,32	33
10 Francois	0,051	9,3	0,17	14
11 Simon	0,027	8,1	0,17	10
12 Vauclin	0,025	9,7	0,16	12
13 Ebichets	0,003	5,2	0,04	1,1
14 Marin	0,049	12	0,25	64
15 Riviere Pilote	0,041	13	0,15	27
16 Oman	0,072	9,8	0,16	22
17 Lezarde	0,058	12	0,21	16
18 Case Pilote	0,035	7,7	0,15	12
19 Carbet	0,046	6,8	0,17	13
20 Roxelane	0,018	7,6	0,16	12

21 Pères	0,003	3,4	0,12	13
22 Prêcheur	0,001	4,9	0,11	4,1
23 Ceron	0,027	7,0	0,14	6,8

Tableau 2 : Concentrations des 4 métaux de la liste prioritaire de la DCE dans les sédiments estuariens de 23 rivières martiniquaises (en mg kg⁻¹, données Ifremer, 2008).

	Bruit de fond sédiment métropolitain
Mercuré (Hg)	0.010 – 0.070 mg kg ⁻¹
Nickel (Ni)	30 – 55 mg kg ⁻¹
Cadmium (Cd)	0.200 – 0.350 mg kg ⁻¹
Plomb (Pb)	13 – 50 mg kg ⁻¹

Tableau 3: Concentrations de fond géochimique dans les sédiments du littoral métropolitain pour les 4 métaux inscrits sur la liste prioritaire de la DCE (annexe X) (données AESN, Ifremer RNO).

En l'absence de données de référence sur les fonds géochimiques naturels en Martinique, les valeurs mesurées sur l'île ont été comparées aux valeurs de références rencontrées en Europe. Cette comparaison peut induire un biais particulier lié au caractère volcanique de l'île qui est susceptible de modifier sensiblement les niveaux de référence naturels.

Les données mesurées sur le littoral martiniquais montrent que la plupart des valeurs se situent dans la gamme des concentrations considérées comme fond naturel géochimique en métropole (tableau 3).

Le mercure montre des valeurs sensiblement plus élevées mais qui restent très en dessous de zones contaminées telles que le sédiment marin de l'estuaire de Seine où les concentrations se situent entre 0.1 et 10 mg kg⁻¹.

Le nickel montre des concentrations très inférieures aux niveaux de fond biogéochimique connus en métropole et inférieures même aux valeurs moyennes de la croûte terrestre.

Le cadmium se situe aussi dans les concentrations de fond européennes, mais la normalisation par rapport au paramètre fer permet de mettre en évidence une fraction non naturelle de cadmium sur les rivières Basse Pointe et Mansarde.

Le plomb est retrouvé à des concentrations plus élevées que le fond géochimique dans les rivières de Basse Pointe, Galion, Mansarde et celle du Marin. Dans ces régions non industrialisées, la présence de ce métal est très probablement liée au rejet de batteries d'automobile dans les rivières.

Après normalisation, aucun spot de contamination n'a été relevé dans les sédiments étudiés pour le mercure. En revanche, la rivière Mansarde, la rivière du Marin et la rivière Basse-Pointe sont contaminées par le cadmium et le plomb et, dans une moindre mesure, la rivière du Galion par le plomb.

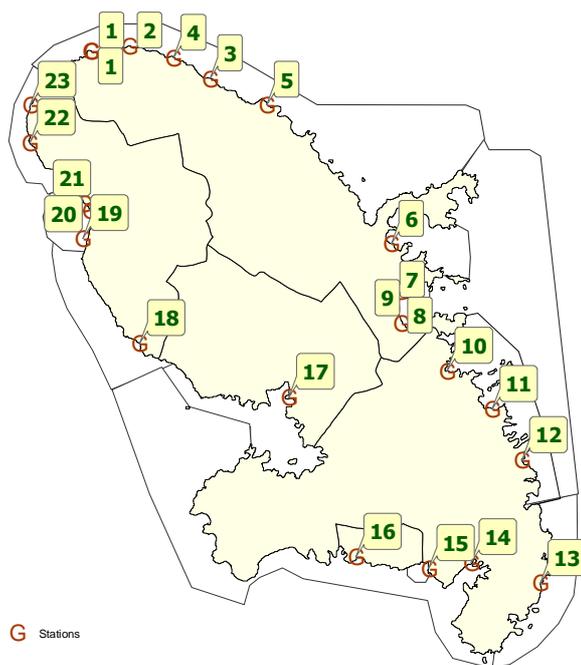


Figure n°1 : localisation des prélèvements sur les estuaires de 23 rivières en Martinique (voir aussi tableau 2).

1.2 Cas des pesticides SP et SPD

Les données sont issues de la campagne de l'ODE réalisée en saison des pluies 2008. Elles concernent l'eau de 18 stations prélevée sur eaux souterraines. Les données sont en $\mu\text{g L}^{-1}$ (tableau 4).

	dieldrine	Beta HCH	Delta HCH	diuron	atrazine + métabolites
Macouba Nord Plage	0.38	0.06	0.01		
Basse Pointe Socco Gradis		1.4		0.03	0.03
Basse Pointe Rivière Falaise	0.28	0.09		0.08	0.04
Basse Pointe Chalvet	0.12	0.06		0.19	
Le Lorrain Fonds brûlé	0.02	6.3			
Marigot Anse Charpentier		0.33			
Trinité Morne Figue	0.01	0.01			
Gros Morne Le Borelli		0.12			
François La Victoire				0.04	
Rivière Pilote Fougainville		0.03			

Le Diamant Dizac		0.03			
Lamentin Habitation Ressource		0.03			
Carbet Fond Canal	0.01				
St Pierre CDST					
Rivière du Prêcheur					

Tableau 4 : Concentrations en pesticides prioritaires de l'annexe X dans les principales eaux souterraines de la Martinique (en $\mu\text{g L}^{-1}$) en saison des pluies .

Le tableau 4 montre une imprégnation élevée des rivières du nord est de l'île (certainement à travers la contamination des matières particulaires) par les insecticides organochlorés ou leurs métabolites, interdits pourtant depuis une quinzaine d'années. La dieldrine, insecticide cyclodiène, est encore identifiée et mesurée à des concentrations atteignant plusieurs centaines de nanogrammes par litre d'eau sur Macouba et Basse Pointe. Le B HCH et le D HCH résultent de l'utilisation de mélanges techniques de HCH. Des concentrations importantes du B HCH sont encore détectées notamment sur la rivière du Lorrain ($6.3 \mu\text{g L}^{-1}$).

On retrouve trace des herbicides diuron et atrazine malgré les interdictions récentes de l'usage de ces deux substances.

En 2009, les données acquises par l'Office de l'Eau sur ces pesticides prioritaires sont regroupées dans le tableau 5 :

	Nombre de détectés dans l'année	Médiane des valeurs	Valeurs extrêmes
B HCH	101	0.02	[0.01 – 18]
diuron + métabolites	100	0.02	[0.01 – 0.53]
atrazine + métabolites	50	0.02	[0,02 – 0.13]
chlorpyrifos	10	0.02	0.02
dieldrine	10	0.07	[0.01 – 0.09]

Tableau 5 : Fréquence de détection et concentrations en pesticides prioritaires de l'annexe X dans les principales rivières de la Martinique (en $\mu\text{g L}^{-1}$), campagne de détection DIREN 2009.

Cette campagne 2009 confirme les observations de 2008. Des concentrations fortes sont enregistrés pour le B HCH en termes de fréquence de détection et en terme de valeurs extrêmes ($18 \mu\text{g L}^{-1}$ sur la rivière de Grand Anse).

1.3 Cas des autres substances SP et SPD

Les valeurs mesurées pour plusieurs substances prioritaires lors de la campagne 2006 sur les sédiments marins (DIREN) sont regroupées dans le tableau 6 :

	Médiane des valeurs ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	[min – max]
nonylphénols NP	910	[8 – 1890]
HAP benzo (a) pyrène	3.75	[1 – 8.3]
HAP benzo (k) fluoranthène	2.75	[1.1 – 4.9]
HAP indéno 1,2,3,cd pyrène	2.89	[1 - 5]
HAP benzo (g,h,i) pérylène	3.97	[1.2 - 10]
fluoranthène	5.35	[1.1 - 12]
décabromodiphényléther	< 25	-
octabromodiphényléther	< 25	-
pentabromodiphényléther	< 10	-
phtalates et dérivés	312* – 1141* (2 sites)	-

Tableau 6 : Concentrations moyennes dans le sédiment pour quelques familles de composés prioritaires (DIREN, 2006. *ODE, 2009).

	Médiane des valeurs ($\mu\text{g l}^{-1}$)	[min – max]
nonylphénols NP	0.1	[0.04 – 0.2]
HAP benzo (a) pyrène	0.03	[0.01 – 0.19]
HAP benzo (k) fluoranthène	0.01	[0.01 – 0.08]
HAP indéno 1,2,3,cd pyrène	0.03	[0.02 – 0.04]
HAP benzo (g,h,i) pérylène	0.014*	[0.006 – 0.15]
décabromodiphényléther	< 0.1	-
octabromodiphényléther	< 0.1	-
pentabromodiphényléther	< 0.1	-
phtalates et dérivés	2,3	[1 – 7.9]

- données du suivi 2008

Tableau 7 : concentrations moyennes dans le sédiment pour quelques familles de composés prioritaires (ODE, 2009).

Par ailleurs les données acquises par l'Ifremer lors du diagnostic de la contamination chimique de la Martinique en 2008 montrent que les concentrations en PBDE ($\leq 100 \mu\text{g kg}^{-1}$ dans les organismes marins) peuvent être considérées comme faibles.

1.4 Cas des substances volatiles

La présence de substances très volatiles (dont la constante de Henry est très supérieure à 1 Pa m⁻³ mol⁻¹ et la pression de vapeur est supérieure à 100 Pa ⁴) à des concentrations mesurables est très peu probable dans l'eau. Des 7 substances concernées (benzène, 1,2 dichloroéthane, dichlorométhane, trichlorométhane (chloroforme), tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène) seul le chloroforme a été identifié aux limites de détection (0.2 µg L⁻¹) sur quatre échantillons en 2009.

Compte tenu des données disponibles et qui montrent notamment la présence de pesticides anciens prioritaires dans l'environnement martiniquais et compte tenu du mode de vie consumériste sur l'île, susceptible d'être responsable de la dispersion de molécules domestiques plus récentes (PBDE, phtalates, solvants divers), il n'y a pas d'argument solide en faveur du retrait de substances de la liste des 41 substances prioritaires de l'annexe II de la Directive 2008/105/CE avant un inventaire plus complet.

RECOMMANDATIONS 1: Il n'y a pas d'argument en faveur du retrait de certaines substances de la liste II est proposé de suivre l'ensemble des 41 substances, au moins le temps d'un plan de gestion.

2. CHOIX DES SUBSTANCES SPECIFIQUES A CONSIDERER DANS L'EVALUATION DE L'ETAT ECOLOGIQUE

La DCE fait intervenir les paramètres physico-chimiques et les polluants spécifiques en soutien à la biologie dans la définition de l'état écologique d'une masse d'eau. Il y a donc obligation à identifier les substances autres que les substances prioritaires à considérer dans l'évaluation de l'état écologique des masses d'eau.

2.1 Pertinence des substances de la liste métropolitaine de l'état écologique en Martinique :

En métropole, 9 substances ont été sélectionnées qui contribuent à l'évaluation de l'état écologique : 4 substances non synthétiques et 5 substances organiques de synthèse (tab. 8).

Arsenic*
Cuivre*
Chrome*
Zinc*
chlortoluron
oxadiazon
linuron
2,4 D
2,4 MCPA

Tableau 8 : liste des substances du bon état écologique des eaux de surface intérieures métropolitaines.

**arsenic, cuivre, chrome et zinc sous leurs formes dissoutes (dans l'eau filtrée)*

La circulaire de Juillet 2006 n'ayant pas été appliquée dans les DOM, le choix des substances sera construit sur la pertinence des choix métropolitains au regard de la situation de ces substances en Martinique et à partir des bases de données de contrôle disponibles de la DRASS, de la DRAF, de la DIREN et de certaines études ponctuelles.

2.1.1 : Cas des métaux

Le tableau 9 présente les concentrations en Cr, Cu et Zn mesurées sur les sédiments estuariens de 23 rivières couvrant le littoral martiniquais (cf figure 1).

Les valeurs du Cr se situent dans la fourchette basse des teneurs en chrome des sédiments marins (60 – 100 mg Kg⁻¹ selon Chiffolleau, 1994).

Les concentrations en cuivre sont élevées, elles correspondent à des niveaux rencontrés dans certains étangs littoraux méditerranéens. Les niveaux de référence pour le cuivre dans les sédiments marins européens se situent entre 15 et 30 mg Kg⁻¹.

Les niveaux de présence du zinc sont aussi élevés, les valeurs européennes de référence sont entre 50 et 110 mg Kg⁻¹.

Les mesures d'arsenic ne sont disponibles que dans les organismes marins et pas dans le sédiment. Dans les poissons et les crustacés du littoral martiniquais, les niveaux de présence d'arsenic sont comparables à ceux mesurés ailleurs en métropole.

	Cr	Cu	Zn
1 Gd Riviere	7	31	132
1a Gd Riviere II	7	40	96
2 Macouba	5	43	94
4 Basse-Pointe	6	63	244
3 Capot	7	30	169
5 Lorrain	16	47	224
6 Gallion	20	83	262
8 Gaschette	20	105	176
9 Cacao	8	113	151
7 Mansarde	25	107	312
10 Francois	18	123	155
11 Simon	17	134	120
12 Vauclin	14	179	121
13 Ebichets	10	4	11
14 Marin	21	180	236
15 Riviere Pilote	22	210	164
16 Oman	29	83	122
17 Lezarde	26	96	290
18 Case Pilote	16	44	115
19 Carbet	11	54	88
20 Roxelane	10	48	173
21 Pères	3	48	81
22 Prêcheur	5	45	95
23 Ceron	11	39	102

Tableau 9 : Concentrations en chrome, cuivre et zinc (3 des 4 métaux des substances de la liste de l'état écologique métropolitaine) en $\mu\text{g Kg}^{-1}$, mesurées dans les sédiments estuariens de 23 rivières martiniquaises (données Ifremer, 2008).

2.1.2. Cas des pesticides

Des 5 pesticides sélectionnés en métropole, l'herbicide 2-4 D est identifié dans 1.6% des détections de pesticides de 2009 tandis que le 2,4 MCPA est identifié dans 0.3% des analyses positives de 2008.

RECOMMANDATIONS 2.1 : Les concentrations en cuivre et zinc sont élevées dans les sédiments de rivière, il conviendrait de maintenir As, Cr, Cu et Zn dans les substances suivies pour la caractérisation de l'état écologique. Le chlortuluron, l'oxadiazon, le linuron n'apparaissent pas dans les mesures d'inventaires et le 2,4 D et le 2,4 MCPA sont peu identifiés. Compte tenu de l'identification massive d'autres substances spécifiques à la Martinique (cf recommandations 2.2), ces substances ne semblent pas prioritaires.

NB : Les pourcentages ou les fréquences cités dans le texte ou indiqués dans les tableaux 10 et 11 représentent le nombre de détections pour une molécule donnée, ramené à l'ensemble des détections de pesticides (toutes substances confondues) pour lesquels une quantification de la substance a été possible. Compte tenu du caractère très hétérogène de la collecte des échantillons, à la fois sur le plan géographique et qualitatif (toutes les substances n'ont pas été recherchées partout dans les mêmes conditions) cet exercice n'a pour objectif que la priorisation relative des substances dans le cadre de ce travail.

2.2 Choix des produits phytosanitaires spécifiques à la Martinique en soutien à l'état écologique

Les substances ont été sélectionnées sur évaluation du score de risque environnemental en confrontant les données d'exposition (concentrations dans le milieu) les données de danger (paramètres du comportement géochimique et seuils d'écotoxicité).

Les éléments pris en compte sont (*parfois indépendamment les uns des autres*):

1. les substances sont quantifiées dans le milieu : eau, sédiment ou biote
2. leur comportement biogéochimique induit un risque d'accumulation dans le sédiment ou de bioaccumulation dans la chaîne trophique ($K_{ow} > 3$).
3. les seuils d'écotoxicité sont faibles,
4. les substances ne sont pas radiées de la liste positive (*produits phytosanitaires*), exceptées celles qui présente un risque de bioaccumulation ou d'accumulation dans le sédiment.

Compte tenu de la faible disponibilité de données environnementales dans les DOM, l'ensemble des critères n'est pas strictement respecté (le risque d'éliminer trop d'information étant fort) et le dire d'expert a été pris en compte.

2.2.1 Données issues des campagnes de l'Office de l'Eau (2008 – 2009) et de l'Ifremer (2008).

Les principales données sur présence et les niveaux de pesticides dans les eaux douces, issues de l'inventaire réalisé par l'Office de l'Eau en 2009, apparaissent dans le tableau 10. 982 données de présence effective de pesticides dans l'eau ont été recueillies. Sont écartées de cet inventaire les substances prioritaires de l'annexe X présentées dans le tableau 5.

	Nombre de détections dans l'année	Médiane des valeurs en µg L ⁻¹	Valeurs extrêmes en µg L ⁻¹	PNEC eau ou NQE en µg L ⁻¹
chlordecone (I) (hydroxy)	118 (14%)	0,025	0.010 – 0.330	-
chlordécone (I) interdit 1993	165 (19%)	0,64	0.01 - 116	0.000005* PNEC
imazalil (F)	44	0,14	0.02 – 7.1	14,8**
biteranol (F)	41	0,07	0.01 – 1.6	0.3***
AMPA (H)	39	0,17	0.05 – 1.4	80*
thiabendazole	34	0,03	0.02 – 2.4	1.2**
bromacil (H, interdit)	29	0,08	0.05 – 1.4	0.01*
glyphosate	24	0.16	0.10 – 1.5	64 *
butoxyde de piperonyl (I)	18	0,04	0.04 – 0.05	-
métolachlore (H, interdit)	15	0,03	0.02 – 0.32	0.2****
2 4 D (H)	14	0,02	0.02 – 0.23	58**
carbendazime (F)	10	0,025	0.02 – 0.08	0.15**
fosthiazate (I)	9	0,02	0.02 – 0.04	2.8**
terbutylazine (H) (hydroxy) (interdit)	8	0,02	0.02 – 0.04	0.06*****
oxamyl (I)	7	0,1	0.02 – 0.32	2.7**
Propiconazole (F)	7	0.1	0.1	5.1**
paraquat (H)	1	0,2	-	-

* INERIS ** INRA Agritox ***Swedish Chemical Agency **** INERIS GEIDE ***** CET/DGAL ***** non validée

Tableau 10 : Nombre de détections, valeurs médiane, valeurs extrêmes et PNEC (ou NQE) de pesticides détectés en 2009 dans les eaux de surface martiniquaises (hors substances prioritaires de l'annexe X), données ODE 2009. (cf NB page 14).

Le tableau 10 confirme la contamination des milieux aquatiques par la chlordécone. La chlordécone est identifiée dans environ 20% des échantillons. En 2009, en recherchant aussi la chlordécone 5b hydro (qui serait un sous-produit de synthèse de fabrication et non un métabolite de dégradation dans l'environnement) la fréquence monte à 32.8 % de détection dans les échantillons. Le tableau 11 indique les pourcentages de détection des pesticides pour les années 2007, 2008 et 2009. Les tendances sont difficiles à évaluer car les campagnes ne sont pas strictement comparables entre elles, en termes de substances recherchées et en termes de fréquence d'échantillonnage. On peut constater la progression de plusieurs substances (imazalil, butertanol, asulame) et la disparition d'autres (propoxur) mais pour la plupart des substances la tendance n'est pas observable sur cette période de temps.

	Pourcentage de détections en 2009	Pourcentage de détections en 2008	Pourcentage de détections en 2007
chlordécone (I) interdit 1993	19.1	19.9	20,6
chlordecone (I) (5b hydro)	13.7	-	-
glyphosate + AMPA (H)	6,2	7,5	9,1
imazalil (F)	5.1	3.8	0.7
bitertanol (F)	4.8	4.3	0.7
thiabendazole (F)	3,7	6,5	3,2
bromacil (H) interdit 2003	3,4	3,8	5,0
butoxyde de piperonyl (I)	2,1	4,9	-
metolachlore (H) interdit 2003	1,7	1,7	1,8
2 4 D (H)	1,6	2,2	0,7
asulame (H)	1,5	-	-
carbendazime (F)	1,2	1,1	1,4
fosthiazate (I)	1,0	1,4	1,4
therbuthylazine (H) interdit 2003	1	1,4	0,7

oxamyl (I)	0,8	2.4	1.4
propiconazole	0.8	3.3	3.2
propoxur (I) <i>interdit 2003</i>	0.2	1.7	14.4

Tableau 11 : fréquences de détection (en % des détections positives) des principaux pesticides dans les rivières martiniquaises pour les années 2009, 2008 et 2007 (données Office de l'Eau). (cf NB page 14).

Le tableau 12 donne les concentrations en chlordécone mesurées dans les sédiments des 23 rivières échantillonnées lors de la campagne Ifremer de 2008.

	Chlordécone en $\mu\text{g Kg}^{-1}$ de sédiment poids sec
1 Gd Riviere	0.5 < 1
1a Gd Riviere II	8
2 Macouba	143
3 Capot	26
4 Basse-Pointe	549
5 Lorrain	54
6 Gallion	47
8 Gaschette	5
9 Cacao	23
7 Mansarde	143
10 Francois	92
11 Simon	62
12 Vauclin	5
13 Ebichets	0.5 < 1
14 Marin	11
15 Riviere Pilote	38
16 Oman	3
17 Lezarde	552
18 Case Pilote	0.5 < 1
19 Carbet	0.5 < 1
20 Roxelane	69
21 Pères	0.5 < 1
22 Prêcheur	0.5 < 1
23 Ceron	9

Tableau 12 : Concentrations en chlordécone, en $\mu\text{g Kg}^{-1}$, mesurées dans les sédiments estuariens de 23 rivières martiniquaises (données Ifremer, 2008).

2.2.2 : Discussion et propositions

La chlordécone, par la fréquence de sa détection et par les niveaux auxquels elle est mesurée est le pesticide le plus problématique de la Martinique. Les données confirment la contamination d'une partie importante du système

aquatique martiniquais par cet insecticide organochloré persistant, bioaccumulable et toxique (PBT). Il apparaît que 300 tonnes de l'insecticide Curlone® ont été utilisés entre 1972 et 1993. La chlordécone est détectée dans 80 à 97% de l'eau superficielle de la région Nord Atlantique et Centre (Etude Asconit pour l'ODE, 2009). En revanche la partie nord ouest de l'île est moins touchée avec 14 à 21% des eaux dépassant le seuil de quantification. Chez certaines espèces d'eau douce, les niveaux de bioconcentration dans la chair atteignent 32 000 µg Kg⁻¹ chez la crevette *Macrobrachium acanthurus* dans la rivière de Ste Marie et 31 000 µg Kg⁻¹ chez l'anguille *Anguilla rostrata* dans la rivière de Grande Anse (Asconit, 2009). Une expertise de l'Afssa réalisée sur les échantillons concernés dans cette étude, a montré qu'au delà de 1500µg/kg les valeurs absolues ne pouvaient pas être confirmées mais que l'ordre de grandeur restait tout de même valable (communication ODE).

- . Chez les espèces marines la contamination est sensiblement plus faible mais elle peut atteindre 1000 µg Kg⁻¹ chez certains individus tels le crabe *Callinectes larvatus* ou la langouste *Panilurus argus* (Ifremer 2009, 2008). Dans l'environnement, la chlordécone est stable et persistante dans les sédiments qui jouent un rôle de réservoir pour la chlordécone. C'est une substance extrêmement persistante dans les sols et les sédiments (le temps de demi-vie est attendu à environ 10 ans). Un facteur de bioconcentration de 60200 a été observé chez un poisson estuarien (*Menidia menidiu*) qui suggère un fort potentiel de bioconcentration de la chlordécone chez les organismes aquatiques confirmé par les analyses réalisées dans le milieu naturel.
- **L'imazalil est un fongicide identifié dans 5% des résultats de 2009** et dont la consommation semble être en hausse constante. Avec un Kow de 3.72 cette substance est aussi mesurée dans la matière vivante notamment dans la crevette d'eau douce *Atya innocous* (30 µg Kg⁻¹).
- **Le bitertanol est un fongicide également identifié dans 5%** des échantillons. Le Kow du bitertanol est de 4.4 signifiant une capacité de bioaccumulation dans la chaîne trophique. La PNEC de cette substance est plus faible que celle de l'imazalil (respectivement 0.3 contre 14.8 µg L⁻¹).

RECOMMANDATIONS CONCERNANT LA CHLORDECONE :

Cette substance est mesurée dans de nombreux échantillons d'eau et d'organismes à des niveaux parfois élevés.

Les positions défendues par les DIREN Martinique et Guadeloupe et les instances Universitaires Antilles Guyane (à noter que cet avis est aussi soutenu par la préfecture de Guadeloupe) sont celles d'une inscription de la chlordécone comme substance prioritaire dangereuse de l'état chimique de la DCE. A ce titre la chlordécone a vocation à être ajoutée à la liste III de la directive fille européen 2008/105 des substances susceptibles d'intégrer la liste des SPD de la DCE pour la caractérisation de l'état chimique.

L'argument avancé est que cette substance a été aussi utilisée en Europe et que de ce fait, l'ensemble des Etats-Membres européens est concerné par cette substance et pas seulement certains départements français d'outre-mer. La bibliographie réalisée par D. Monti et M. Stockhausen (UAG) sur les usages de cette molécule en Europe montre que la substance a été utilisée sous le

nom de « Kelevan » jusqu'au milieu des années 1970 en Pologne, en ex. URSS, en Allemagne de l'Est, en Roumanie, mais aussi en Irlande, en Espagne et en Allemagne Fédérale. En Allemagne fédérale, la substance a été interdite d'usage en 1980 et en 1975 en Espagne.

Le Kelevan®. est produit par la condensation de chlordécone et d'éthyl levulinate. La chlordécone est le métabolite majeur produit lors de la dégradation du Kelevan®, (nom commercial Despirol®). En Europe, le Kelevan®. a été utilisé dans la lutte contre le doryphore de la pomme de terre et de la betterave. Selon l'Observatoire des Résidus de Pesticides (ORP : <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/index.php>), il semble qu'une part importante des 1800 tonnes de chlordécone fabriquées aux Etats-Unis a été exportée vers la République Fédérale d'Allemagne où la substance a servi de base pour la fabrication du Kelevan®.

Depuis Juin 2009, la chlordécone fait partie des polluants organiques persistants (POP) inscrits dans la convention de Stockholm ce qui implique de nouvelles obligations pour les EM de l'Europe, l'objectif de la convention étant de protéger la santé humaine et l'environnement des effets des pollutant organiques persistants.

Des informations sur la coexistence systématique de la chlordécone et de la chlordécone 5B hydro sont souhaitables.

RECOMMANDATIONS 2.2 : Le suivi de l'imazalil et du bitertanol, à cause de leur fréquence de détection et de leurs caractéristiques biogéochimiques, est conseillé. La chlordécone est proposée dans la liste des substances susceptibles de rejoindre les substances prioritaires dans l'évaluation de l'état chimique (voir 3.2).

3. CHOIX DES SUBSTANCES DE ANNEXE III DIRECTIVE 2008/105 CANDIDATES A LA LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES .

3.1 Pertinences des substances de la liste III en Martinique

Ces substances sont à l'annexe III de la Directive fille, elles sont susceptibles d'intégrer à terme la liste des substances prioritaires. La question de la pertinence du suivi de ces molécules en Martinique est posée.

substance	Famille ou usage
AMPA	métabolite de l'herbicide glyphosate
bentazon(e)	herbicide
bisphénol A	ingrédient plastique
dicofol	acaricide
EDTA	complexant industriel
cyanure libre	complexant industriel
glyphosate	herbicide

mecoprop	herbicide
musc xylene	ingrédient cosmétique
sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	ingrédient textile
quinoxylène	fongicide
dioxines	intermédiaire industriel
PCB	ingrédient industriel

Tableau 13 : annexe III de la directive 2008/12/205 des substances soumises à révision pour possible identification comme SP ou SPD.

En l'absence de production industrielle en Martinique, la présence dans l'environnement de ces substances d'origines et d'usages hétérogènes est majoritairement due à la dispersion par la consommation, les usages et la destruction de ces produits.

- La présence de bisphénol A, de musc xylènes et des SPFO dans les milieux aquatiques résulte majoritairement de la consommation domestique, ces substances ne font pas encore l'objet de campagnes solides d'inventaire ou de surveillance et les données dans le milieu sont rares.
- L'EDTA, et les cyanures sont des produits complexant (chélateurs) dont la présence dans le milieu sous forme non complexée est improbable.
- La présence de PCB relève plutôt de la destruction d'installations industrielles. Les dioxines sont produites majoritairement lors de la combustion de déchets plastiques en incinérateur. Les données relevées par Ifremer (2008). Pour les PCB, les dioxines, les teneurs mesurées dans les poissons et les crustacés du littoral de la Martinique sont très faibles, à des niveaux bien inférieurs à ceux mesurés dans les poissons et les crustacés provenant du littoral métropolitain et souvent proches des seuils de détection ou en dessous.
- Parmi les pesticides listés à l'annexe III, l'AMPA et le glyphosate sont retrouvés très régulièrement dans les eaux martiniquaises (tableau 11) dans 6% des échantillons en 2009 (plus encore dans les années précédentes : 2007 : AMPA 9% - glyphosate 8%, 2008 : AMPA 14% - glyphosate 3%, 2009 : AMPA 18% - glyphosate 8%, données DIREN).

Leur présence sur cette liste est tout à fait justifiée en Martinique. En revanche aucune des autres substances n'est signalée dans les contrôles récents.

3. 2 Ajout de substances spécifiques à la Martinique : cas de la chlordécone

Le rapide turn-over des produits pesticides, du pour partie à la révision à l'échelle européenne de la liste positive des pesticides, induit un décalage entre les usages et la surveillance des milieux. Ce décalage est renforcé par l'accès aux données, lui même en retard sur l'actualité. En revanche, on peut penser raisonnablement que les évolutions observées dans le comportement des nouvelles molécules de phytosanitaires (moins de rémanence, plus grande solubilité dans l'eau, peu de bioaccumulation) vont sensiblement diminuer le

risque écotoxique associé à ces usages. L'acquisition de données plus actualisées et les données de la mise en place du contrôle de surveillance devraient permettre de mieux « fixer » les nouvelles substances à risque.

RECOMMANDATIONS 3:

Conformément aux souhaits exprimés par les partenaires de Guadeloupe et de Martinique, la proposition d'ajouter la chlordécone à la liste des substances prioritaires est cohérente compte tenu des usages qui ont été faits de cette substance en Europe continentale et de son inscription à la liste POP de la convention de Stockholm. (cf argumentaire au § Recommandations 2.2). L'EDTA et les cyanures libres, dont la présence dans l'environnement sous cette forme est improbable, peuvent être écartés de la liste III de la directive 2008/105/CE.

4. CHOIX DES MATRICES DE CONTROLE ADEQUATES POUR LES SUBSTANCES SELECTIONNEES

4.1 Les matrices naturelles

Concernant le choix des matrices de contrôle et de surveillance, la Directive 2008/105/CE apporte des modifications au contexte réglementaire de la surveillance chimique, notamment en précisant qu'il convient de rechercher la ou les matrices les plus adaptées au suivi. Ce positionnement, nouveau, ouvre clairement la porte à une alternative à la surveillance exclusive dans l'eau (qui était jusqu'à présent la règle), en autorisant le contrôle dans les deux autres matrices, sédiment et/ou biote, si elles s'avèrent plus pertinentes ou le contrôle grâce à des systèmes d'échantillonnage passifs (en développement).

Lors de la mise en place du RNO aux Antilles une étude préalable a déterminé deux espèces de bivalves comme organismes bioindicateurs quantitatifs de contamination. La prospection des gisements naturels de ces deux espèces a montré que seule l'huître de palétuvier *Isognomon alatus* montre un potentiel suffisant en terme d'effectifs pour être durablement exploitée. Après 3 années d'exploitation du RNO, les sites de prélèvements sur l'île sont réduits au nombre de 4 pour la Martinique.

La présence de mangroves sur une partie importante du littoral de l'île assure de la disponibilité de sédiments fins pour des objectifs de surveillance des substances hydrophobes.

En revanche les côtes à récifs coralliens (SE de l'île) ou les côtes à galets (NE et NO de l'île) ne disposent ni de sédiments fins ni de bivalves. Sur ces zones des tests de caging pourraient être envisagés.

4.2 Les échantillonneurs passifs

Certaines matrices naturelles ne présentent pas les qualités exigées par la surveillance (capacité de bioconcentration ou bioaccumulation pour le biote ou taux élevé de particules fines pour le sédiment voire absence totale de sédiments). 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 liés à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et traitement de l'échantillon avant analyse, contaminations possibles lors de ces différentes opérations). Les concentrations mesurées grâce à ces dispositifs sont

représentatives de la concentration dans l'eau du contaminant sous forme dissoute, concentration plus ou moins intégrée dans le temps en fonction du temps de séjour des échantillonneurs.

Par rapport aux techniques classiques, 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. Les opérations de mise en place et de récupération de ces systèmes nécessitent une intervention physique limitée par du personnel formé pour ces opérations et la suppression des besoins en sources d'énergie extérieure (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration) en font des techniques d'échantillonnage tout terrain. *Il faut aussi noter l'intérêt environnemental de ces techniques qui permettent de réduire de façon importante (voire d'éliminer) les volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes classiques.*

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

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

4. 2. 1. Les échantillonneurs DGT (Diffusive Gradient in Thin film) pour la mesure des métaux

Les DGT sont des dispositifs simples à mettre en œuvre. Les cations métalliques dissous les plus labiles (ions hydratés, complexes minéraux, petits complexes organiques) sont accumulés sur une résine Chelex100 en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion qui peut être court (quelques heures à quelques jours). 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 et leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation ISO 17 025.

Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être contrôlée 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.

4. 2. 2. Les échantillonneurs POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) pour la mesure des contaminants hydrophiles.

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

sont constitués d'une phase solide adsorbante (phase Oasis HLB : copolymère de divinylbenzène et n-pyrrolidone) emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi perméables en polyéthersulfone (PES). Les POCIS font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance d'autres pays, notamment par différentes agences fédérales: USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service, pour la surveillance de contaminants organiques hydrophiles et au Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides).

4.2.3. Les échantillonneurs SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) pour la mesure des contaminants hydrophobes

La technologie SBSE permet d'extraire et concentrer des composés organiques hydrophobes. Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur recouvre un barreau d'agitation aimanté plongé dans l'échantillon d'eau à analyser. Après la phase d'extraction qui dure quelques heures, l'analyse des composés est faite directement à partir du barreau par thermo-désorption et analyse par GC-MS. La SBSE, utilisée de façon conventionnelle, permet d'extraire des composés de polarité moyenne ($\log Kow > 3$) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection inférieures au ng/l. Les composés ciblés sont les polluants organiques persistants (HAP, substances prioritaires de la DCE ainsi que les PCB) et les dix pesticides de l'Annexe X de la DCE. En ce qui concerne son application pour les eaux marines, cette approche a déjà été validée et publiée par l'Ifremer et le CEDRE (Roy *et al*, 2005).

4.3 Les matrices des substances de l'évaluation de l'état chimique

Ce point concerne les 41 substances SP et SPD de l'annexe X (annexe II de la directive fille 2008/105/CE).

Deux options sont proposées, toutes deux fondées sur le Kow de la substance considérée.

- option 1, il est admis généralement la classification présentée dans le tableau 11, qui spécifie la matrice de surveillance en fonction de la valeur du Kow:

Substances hydrophiles	organiques	Log Kow < 3	Eau
Substances intermédiaires	organiques	Log Kow : 3 - 5	Eau, sédiment, biote
Substances hydrophobes	organiques	Log Kow > 5	Sédiment, biote

Tableau 14 : Choix de la matrice optimale en fonction du Log de Kow de la substance.

- option 2, moins pertinente mais plus simple, considère deux classes :
Kow < 3 (eau) et Kow > 3 (sédiment et biote).

RECOMMANDATIONS 4.3: les matrices indiquées dans le tableau 15 sont recommandées pour le suivi en Martinique des 41 substances de l'état chimique en fonction de l'option choisie.

Substance	Log Kow	Matrice optimale Option 1	Matrice optimale Option 2	Alternative échantillonneur passif
Alachlore	2,8	eau	eau	POCIS/SBSE
Anthracène	4,4	eau- sédiment biote	. sédiment biote	POCIS/SBSE
Atrazine	2,6	eau	eau	POCIS
Benzène	2,1	volatile	volatile	
Pentabromodiphényléther PBDE	6,6	sédiment biote	sédiment biote	
Cadmium	-	Eau filtrée en eau douce, . biote en milieu marin	Eau filtrée en eau douce, biote en milieu marin	DGT
C10-13 Chloroalcanes	4.4 - 8.7	eau- sédiment - biote	sédiment biote	
Chlorfenvinphos	4,1	eau. sédiment - biote	. sédiment biote	POCIS
Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	4,7	eau- sédiment - biote	sédiment biote	POCIS
1,2 Dichloroéthane	1,4	volatile	volatile	
Dichlorométhane	1,2	volatile	volatile	
Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	7,5	sédiment biote	sédiment biote	
Diuron	2,7	eau	eau	POCIS
Endosulfan	4,7 (α)	eau sédiment - biote	sédiment biote	SBSE
Fluoranthène	5,3	. sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Hexachlorobenzène	5,5	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Hexachlorobutadiène	4, 8	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Hexachlorocyclohexane α β γ δ	3,7	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Isoproturon	2,5	eau	eau	POCIS
Plomb	-	eau filtrée	eau filtrée	DGT
Mercuré et MeHg	-	sédiment biote	sédiment biote	
Naphtalène	3,7	eau sédiment - biote	sédiment biote	SBSE
Nickel	-	eau filtrée	eau filtrée	DGT
Nonylphénol (4-nonylphénol)	4,5	eau sédiment -biote	sédiment biote	POCIS
Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	3-5	eau- sédiment biote	sédiment biote	POCIS
Pentachlorobenzène	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Pentachlorophénol	5	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Hydrocarbures aromatiques	-			
Benzo(a)Pyrène	6	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(b)Fluoranthène	6,1	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(g,h,i)Pérylène	7,1	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(k)Fluoranthène	6,8	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Indéno(1,2,3cd)Pyrène	6,6	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Simazine	2,2	eau	eau	POCIS
Tributylétain-cation	3,5	eau sédiment -biote	. sédiment biote	
Trichlorobenzène	4	eau- sédiment biote	. sédiment biote	
Trichlorométhane(chloroforme)	2	volatile	volatile	
Trifluraline	5,3	sédiment. biote	. sédiment biote	POCIS
Tétrachlorure de carbone	5,4	volatile	volatile	
Aldrine	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Dieldrine	6,5	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Endrine	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Isodrine	6,91	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Total DDT Para para DDT	5,5 – 6,1	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Tétrachloroéthylène	2,7	volatile	volatile	
Trichloroéthylène	2,4	volatile	volatile	
eau filtrée	eau non filtrée	sédiment - biote	eau - sédiment - biote	sans objet

Tableau 15 : Choix des matrices pour la surveillance des 41 substances SP et SPD pour l'évaluation de l'état chimique. Les alternatives d'échantillonneurs passifs sont présentées.

4. 4 Les matrices des substances spécifiques en soutien à l'état écologique

Sur la base des choix suggérés en 4.3 :

RECOMMANDATIONS 4.4: les matrices indiquées dans le tableau 16 sont recommandées pour le suivi en Martinique des substances spécifiques de l'état écologique en fonction de l'option choisie.

Substance	Log Kow	Matrice optimale option 1	Matrice optimale option 2	échantillonneur passif*
imazalil	3,7	eau sédiment biote	sédiment biote	SBSE
bitertanol	4,4	eau sédiment biote	sédiment biote	SBSE
arsenic	-	eau	eau	DGT
chrome	-	eau	eau	DGT
cuivre	-	eau	eau	DGT
zinc	-	eau	eau	DGT
chlortoluron	2,5	eau	eau	POCIS*
oxadiazon	5,3	eau sédiment biote	sédiment biote	SBS*E
linuron	3	eau	eau	POCIS*
2,4 D	2,8	eau	eau	POCIS*
2,4 MCPA	-0,7	eau	eau	POCIS*

* se référer au § 4.2

Tableau 16 : Choix des matrices pour la surveillance des substances en soutien à l'évaluation de l'état écologique des masses d'eau de l'île de la Martinique. **En rouge les substances spécifiques à la Martinique.**

4. 5 Les matrices des substances candidates à la liste des SP et SPD (annexe III de la directive CE/2008/105).

En se référant aux choix proposés au paragraphe 4.3, les matrices optimales de surveillance pour ces substances sont listées dans le tableau 12.

RECOMMANDATIONS 4.5: les matrices indiquées dans le tableau 17 sont recommandées pour le suivi en Martinique des substances candidates aux SP et SPD de l'état chimique incluant la chlordécone et la chlordécone 5 b hydro (en fonction de l'option choisie).

substance	Log Kow	Matrice optimale option 1	Matrice optimale option 2
chlordécone	4,5 - 6	eau sédiment biote	sédiment biote
chlordécone 5 b hydro	-	eau sédiment biote ?	sédiment biote ?
AMPA	- 2,17	eau	eau
bentazon(e)	- 0,46	eau	eau
bisphénol A	2,2 – 3,3	eau sédiment biote	sédiment biote
dicofol	4,3	eau sédiment biote	sédiment biote
glyphosate	- 3,2	eau	eau
mecoprop	2,8	eau	eau
musc xylene	4,9	eau sédiment biote	sédiment biote
sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	ND	eau sédiment biote	sédiment biote
quinoxifène	4,7	eau sédiment biote	sédiment biote
dioxines	4,7 – 8,2	eau sédiment biote	sédiment biote
PCB	4,3 – 8,3	eau sédiment biote	sédiment biote

Tableau 17 : Choix des matrices pour la surveillance des substances susceptibles d'être intégrées dans la liste des SP et SPD de la DCE pour l'évaluation de l'état chimique .

5. CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT ET ORGANISATION DE L'ECHANTILLONNAGE

5.1 Choix des sites de prélèvement

Les informations ne sont pas disponibles pour la Martinique au moment du bouclage de ce rapport..

5.2 Echantillonnage

Cette partie est extraite du document « Surveillance chimique : guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques » Didier Claisse. Rapport Interne Ifremer R.INT.DCN-BE/2007.05/ Nantes, complété et adapté à l'échantillonnage en eau douce.

Les techniques sont en conformité avec le document guide européen du groupe CMA (*Chemical Monitoring Activity*) et les lignes directrices de la Convention OSPAR. Celles concernant les prélèvements d'eau sont extraites des fascicules méthodologiques publiés par le RNO à la demande du MEEDDM. Celles concernant le sédiment et les organismes proviennent des protocoles techniques du RNO. (RNO : <http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/rno.htm>)

5.2.1 Prélèvements d'eau

Les protocoles d'échantillonnage sont différents selon que les échantillons sont destinés au dosage des métaux ou des contaminants organiques.

5.2.1.1 Prélèvements d'eau destiné à la mesure des métaux

L'utilisation du verre ou du quartz est à proscrire. Les opérateurs portent des gants de polyéthylène ou nitrile. Le matériel, en polyéthylène, polypropylène et en Téflon, est décontaminé de toute trace de métaux par des solutions acides concentrées. Cependant, les échantillons destinés au dosage du mercure ne peuvent être conditionnés que dans des flacons en Téflon PFA ou FEP. Les échantillons destinés au dosage du TBT doivent être conditionnés dans des flacons en polycarbonate. Ce matériau ne supportant pas le traitement acide à chaud, il devra être traité différemment (cf. § 1.1).

- **Nettoyage du flaconage**

Le flaconnage d'une contenance de 500 ml destiné aux analyses du mercure et des autres métaux est nettoyé par immersion prolongée dans une solution acide : immersion pendant 3 jours dans l'acide nitrique à 50% et à 40°C puis rinçage à l'eau désionisée puis immersion 3 jours dans l'acide nitrique à 10% et rinçage à l'eau désionisée en salle blanche. Les flacons sont ensuite remplis d'eau acidulée (0,1% d'acide chlorhydrique ou nitrique) et emballés dans 2 sacs polyéthylène superposés et clos individuellement.

Les flacons en polycarbonate destinés à l'analyse du TBT doivent être traités par une solution à 10% d'acide chlorhydrique, à froid et pendant 5 jours. Ils sont ensuite rincés abondamment à l'eau désionisée, puis emballés vides dans 2 sacs polyéthylène superposés et clos individuellement. La contenance de ces flacons doit être d'au moins 250 ml.

- **Préparation du matériel à prélèvement**

Le matériel à prélèvement (bouteille, pompe et tuyaux) est en général de grande taille et ne peut être immergé dans des bacs d'acide. Les bouteilles Niskin ou Go-Flo sont remplies d'acide nitrique dilué à 10 % pendant 1 à 2 semaines puis rincées à l'eau désionisée. Dans le système complet de pompage, faire circuler de l'eau acidulée pendant plusieurs jours, puis rincer longuement à l'eau désionisée. Ces matériels sont conservés humide dans un sac de plastique épais.

- **Matériel de filtration**

Les ampoules à décanter en Téflon sont lavées selon la même procédure que le flaconage, puis emballées humides, mais vides, dans 2 sacs plastique fermés individuellement. Les porte-filtres qui supportent beaucoup moins bien les acides concentrés sont immergés pendant une semaine dans un bac d'acide à 10%, puis rincés à l'eau désionisée, séchés à l'étuve et emballés dans 2 sacs plastique fermés individuellement. Les membranes filtrantes sont immergées pendant 2 semaines dans de l'acide nitrique à 10%, puis rincées abondamment jusqu'à pH neutre, séchées (pesées le cas échéant), puis

conservées individuellement dans des boîtes de Pétri propres elles-mêmes emballées dans un sac plastique.

- Réactifs

Les réactifs utilisés pour le nettoyage du matériel sont de qualité analytique. Les réactifs utilisés pour le conditionnement des flacons et l'acidification des échantillons sont de haute pureté. L'eau utilisée doit être fraîchement désionisée.

- Locaux

Toutes les manipulations et filtrations ont lieu sous une atmosphère exempte de poussières, soit sous hotte à flux laminaire équipée d'un filtre à particules (classe 100), soit en salle blanche. L'opérateur revêt la tenue requise (blouse, charlotte, couvre-chaussures).

Le prélèvement

Prélèvement à la main

Ce type de prélèvement a l'avantage de mettre en oeuvre peu de matériel. De plus le prélèvement s'effectue directement avec le flacon destiné à l'analyse, évitant ainsi les manipulations intermédiaires. L'agent préleveur porte des gants manchettes en polyéthylène et le prélèvement s'effectue en plongeant le flacon sous la surface, le plus loin possible du support nautique ou du ponton. Depuis une embarcation légère, on prélève "au vent" à l'avant du bateau, celui-ci étant si possible orienté à contre-courant et moteur arrêté. A l'état initial, le flacon de prélèvement est rempli d'eau acidulée. Vider le flacon dans un endroit assez éloigné du lieu de prélèvement pour ne pas souiller l'eau à prélever, puis le refermer. Plonger le flacon sous la surface, puis l'ouvrir. Le refermer sous la surface, le sortir de l'eau, l'agiter et le vider comme précédemment. Recommencer cette procédure de rinçage deux fois. Remplir le flacon complètement (sans bulle d'air), le refermer, puis l'emballer dès sa sortie de l'eau dans 2 sacs de polyéthylène (ou polypropylène) fermés individuellement. Conserver le flacon ainsi conditionné à l'obscurité et à faible température.

Prélèvement à la pompe

Ce type de prélèvement nécessite plus de matériel mais permet le prélèvement de grands volumes et, surtout, une meilleure maîtrise de la non contamination. Le système (pompe et tuyaux) est entièrement en Téflon. On utilise une pompe pneumatique (ASTI, fig. 3) actionnée par une pression de gaz extérieure à son corps. L'extrémité amont de la pompe est plongée sous la surface de l'eau alors que l'extrémité aval est située sous hotte à flux laminaire ou mieux dans une salle blanche.

Filtration de l'échantillon

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction doit être faite entre métaux totaux et métaux dissous et que la teneur en matières en suspension risque de fausser les résultats.

La filtration a lieu par passage de l'échantillon à travers une membrane sous

une faible pression. Par convention, on considère que la phase particulaire correspond aux matières solides retenues sur une membrane de porosité nominale de 0,45 µm. Le matériel de filtration et les membranes sont nettoyés suivant le protocole décrit plus haut. Le gaz vecteur est en général de l'azote de pureté convenable. Ce gaz est filtré sur filtre sec pré-nettoyé de 0,45 µm avant son entrée dans l'ampoule contenant l'échantillon. Rincer la membrane avec de l'eau désionisée, puis fermer le porte filtre. Rincer l'ampoule avec de l'eau désionisée, puis lui adjoindre le porte-filtre chargé. Vider le flacon récupérateur et le positionner sous le système. Remplir l'ampoule avec un peu de l'échantillon et le filtrer pour rincer la membrane. Cette eau constitue un premier rinçage du flacon récupérateur. Renouveler 2 fois l'opération et vider ainsi l'ampoule. Remplir l'ampoule avec l'échantillon, puis filtrer en remplissant le flacon récupérateur. L'échantillon filtré est acidifié par ajout de 0,15% (v/v) d'acide nitrique concentré de haute pureté pour les échantillons destinés aux dosages des métaux (sauf le mercure) ou par 0,4 % d'acide chlorhydrique concentré de haute pureté pour les flacons Téflon destinés à recevoir les échantillons pour le dosage du mercure. Les flacons sont fermés (hermétiquement pour éviter les échanges gazeux), agités et emballés à nouveau dans ses 2 sacs en polyéthylène.

N.B. Dans le cas où l'on souhaite évaluer la charge en particules de l'échantillon, peser la membrane avant filtration après séchage à l'étuve. La quantité d'eau filtrée correspond aux eaux de rinçage du filtre et du flacon plus l'échantillon et plus éventuellement le reliquat de l'ampoule que l'on filtre également. Rincer la membrane avec de l'eau désionisée (ou une solution isotonique à l'eau de mer si les particules sont riches en phytoplancton, par exemple une solution de formiate d'ammonium qui présente l'avantage d'être volatile et donc d'être éliminée complètement au séchage), la sécher à l'étuve et la peser à nouveau.

5.2.1.2. Prélèvement d'eau destiné à la mesure des contaminants organiques

Préparation du matériel

Dans le cas des contaminants organiques, tout le matériel de prélèvement, de traitement et de manipulation est en Téflon, en acier inoxydable ou en verre. Le nettoyage du matériel est effectué en utilisant de l'eau et du détergent, puis en rinçant abondamment avec de l'eau de qualité MilliQ-UV des alcools ou d'autres solvants organiques. La verrerie est passée au four à 450°C pendant une nuit (sauf la verrerie volumétrique). Pour la verrerie volumétrique, le passage au four est remplacé par un trempage dans un mélange acide (200 g de persulfate d'ammonium dans 20 litres d'acide sulfurique) pendant 24 heures puis rinçage plusieurs fois à l'eau MilliQ-UV, suivi de plusieurs rinçages au méthanol (qualité Atrasol) puis séchage à l'étuve à 80°C. Le matériel est ensuite conservé bouché par du papier aluminium, passé également au four à 450°C.

Des gants en coton sont utilisés pour toutes les manipulations. Les manipulations sont réalisées sous hotte aspirante. Le matériel de prélèvement et de filtration inclut : une pompe et des tuyaux de prélèvement en Téflon (ASTI, France), une bouteille d'air comprimé, un manomètre, des tuyaux pour la connexion manomètre/pompe, un support de filtre en acier inoxydable (pour des filtres de

293 mm), et des filtres en fibres de verre GF/F Whatman de 0.7 µm de porosité nominale. La pompe et les tuyaux en Téflon sont nettoyés en faisant circuler successivement de l'eau Milli-Ro, une solution d'acide chlorhydrique (10 %), de l'eau MilliQ-UV, de l'alcool (méthanol, éthanol) et encore une fois de l'eau MilliQ-UV. Le support de filtre en acier inoxydable est lavé à l'eau avec un détergent, abondamment rincé avec de l'eau courante puis de l'eau MilliQ-UV. Après le branchement du support (sans filtre) avec la pompe, le système en circuit fermé est rincé, successivement avec de l'eau MilliQ-UV, du méthanol (pendant 20 min.) et de l'eau MilliQ-UV à la fin. Les filtres en fibre de verre (GF/F, Whatman) de 293 mm de diamètre sont emballés individuellement dans du papier d'aluminium et passés au four à 450°C pendant 8 h. Ces filtres sont utilisés pour récolter les matières en suspensions pour les analyses des contaminants organiques particulaires.

Technique d'échantillonnage

L'équipement doit être constitué de matériaux appropriés et doit permettre la collecte de grands volumes. Selon les besoins, l'échantillonnage peut être réalisé par pompage ou à l'aide d'une bouteille à prélèvement en inox. Les échantillons sont collectés dans des récipients en inox ou dans des bonbonnes en verre d'environ 25 litres.

Prélèvement à la pompe

Les prélèvements de sub-surface sont effectués par pompage au moyen de pompes en Téflon fonctionnant à l'air comprimé. Pour bien équilibrer le système avec l'eau de l'échantillon, le pompage est effectué pendant une dizaine de minutes avant le prélèvement effectif. Les récipients sont ensuite abondamment rincés (au moins 3 fois) avec l'échantillon avant de commencer le prélèvement proprement dit.

Volume de l'échantillon

Il s'agit de choisir le volume d'eau permettant la détection et la quantification des composés

recherchés avec les techniques analytiques disponibles. Le volume de l'échantillon varie donc en fonction du domaine marin étudié, des contaminants recherchés et de la technique analytique utilisée. Les volumes d'eau nécessaires aux analyses des contaminants dissous sont de l'ordre de 10/15 litres.

Filtration

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction doit être faite entre contaminants dissous, totaux, ou particulaires selon le comportement spécifique dans l'eau du contaminant considéré.

On utilise des filtres en fibre de verre (Whatman GF/F) d'une porosité nominale de 0,7 µm et d'un diamètre de 293 mm. La filtration est effectuée avec une pompe et un support de filtre en acier inoxydable. Le système de filtration propre, déjà muni d'un filtre en fibre de verre, est rincé avec l'eau de l'échantillon avant la collecte effective du filtrat. L'eau filtrée est utilisée aussi pour rincer le récipient (2 à 3 fois) dans lequel l'échantillon filtré est récupéré.

Pendant la filtration, on doit agiter souvent l'échantillon pour éviter le dépôt des particules sur les parois du récipient, et s'assurer à la fin de récupérer la totalité de l'échantillon. Pour les échantillons fortement chargés en matières en suspension (MES), il faut éviter le colmatage des filtres. En règle générale, on peut filtrer environ 20 litres d'eau avec un seul filtre de 293 mm si la charge en MES est égale ou inférieure à 250 mg/L. Les échantillons plus chargés sont filtrés avec plusieurs filtres. Le

colmatage d'un filtre se manifeste par la diminution du débit de filtration. Par contre, lorsque la charge en MES est assez faible, la filtration des échantillons peut s'effectuer directement en ligne avec le prélèvement (le système de prélèvement est alors connecté directement au support de filtre). Le support de filtre est rincé à l'eau Milli-Q-UV avant de placer un nouveau filtre.

5.2.2. Prélèvement de sédiments

La capacité des sédiments à adsorber les contaminants présents dans le milieu dépend de certaines caractéristiques dont les principales sont la finesse des particules (exprimée par la granulométrie), la teneur en carbone organique, en carbonates, en aluminium, etc. On recherche donc en priorité des sédiments fins (vase ou vase sableuse). Il convient également de prélever sur chaque façade maritime quelques échantillons à granulométrie grossière (sable) à fins de normalisation des résultats. En matière de surveillance, l'échantillonnage concerne la couche sédimentaire superficielle, généralement le premier centimètre. Il convient d'utiliser un engin de prélèvement qui préserve la structure sédimentaire, sans mélanger les couches. Il existe de nombreux matériels répondant à cette exigence, en particulier les carottiers-boîtes ou tubes. Selon le contexte du prélèvement, en particulier la profondeur, différents engins pourront être utilisés. La benne Eckman est idéale pour un usage en rivière et dans les zones littorales marines où l'eau fait moins de deux mètres de profondeur.

Traitement du matériel et du flaconnage

Type	destination	Traitement
Piluliers en polystyrène cristal Spatules en polyéthylène ou Téflon	Métaux	Lavage au Teepol, rinçage. Immersion 3 jours dans HNO ₃ pour analyse à 10% (à 40°C ou 5 jours à froid) Rinçage à l'eau Milli-Q. Mise en sacs polyéthylène, par petites quantités. Ranger les spatules individuellement en sac polyéthylène.
Autres piluliers en polystyrène cristal	Granulométrie	Aucun traitement spécial. Les piluliers sont neufs et ne servent qu'une fois. Pour éviter les confusions sur le terrain, les bouchons de ces piluliers sont d'une couleur différente de ceux des métaux.
Piluliers en polystyrène cristal 40 ml	% H ₂ O densité	Tarage au 1/10ème de milligramme. Ils doivent être tarés SANS les bouchons, étiquette collée. La tare doit être inscrite sur l'étiquette.

bocaux en verre spatules inox feuilles d'aluminium	Contaminants organiques carbonates carbone organique	Calcination au four à 450°C pendant 8 heures. Fermeture des bocaux avec une feuille d'aluminium calcinée. Travailler avec les gants en coton et sur une feuille d'aluminium calcinée. Stockage des bocaux enveloppés dans une grande feuille d'aluminium calcinée par petites quantités. Lavage en machine des couvercles des bocaux, rinçage, séchage. Emballage par petites quantités dans une grande feuille d'aluminium non calcinée. Emballer les spatules calcinées dans une feuille d'aluminium calcinée, individuellement.
--	---	--

Prélèvement

En rivière et en mer sur zone découvrante, les prélèvements pourront être faits à pied sur directement avec les spatules. Par des fonds inférieurs à 3 mètres, on peut utiliser une benne de type Eckman avec son manche et une embarcation légère. Dans ce cas le moteur devra être arrêté lors des opérations de prélèvement et de conditionnement. Entre chaque utilisation la benne devra être enfilée dans un grand sac en polyéthylène et le bac contenant le flaconnage refermé. Par fonds de plus de 3 mètres il est nécessaire d'utiliser un navire hauturier capable de mettre à l'eau un carottier-boîte (par exemple de type Reineck). Le port des gants en polyéthylène ou nitrile est obligatoire lors des opérations de manipulation des échantillons. Ne pas manipuler la benne ou le carottier avec les gants qui serviront à manipuler le flaconnage. Les gants doivent être changés pour chaque prélèvement.

Dans tous les cas le prélèvement est effectué dans la couche superficielle du sédiment, généralement le premier centimètre. Le sédiment destiné à la mesure de la granulométrie et de la teneur en eau doit être prélevé dans la partie la plus périphérique de la carotte, qui a été en contact avec les parois de la boîte. Le matériel destiné à l'analyse des métaux doit être prélevé dans la partie centrale. Enfin, la partie intermédiaire doit être prélevée pour l'analyse des contaminants organiques. Pour les contaminants organiques, la couche superficielle est prélevée à l'aide d'une spatule en acier inoxydable calcinée. L'échantillon est conditionné en bocaux de verre calcinés. Après chaque prélèvement, la spatule est rincée avec du méthanol et enveloppée dans une feuille d'aluminium calcinée.

Pour les métaux, la couche superficielle est prélevée à l'aide d'une spatule en polyéthylène, polypropylène ou Téflon et conditionnée dans un pilulier en polystyrène cristal traité comme indiqué au paragraphe 1. Le pilulier est emballé individuellement dans un sac polyéthylène fermé par un lien ou un noeud. Après chaque prélèvement, la spatule est rincée avec de l'eau milli-Q et rangée individuellement dans un sachet en polyéthylène neuf. Les spatules ne doivent jamais être manipulées sans gant.

Les piluliers et bocaux destinés à l'analyse des métaux et contaminants organiques sont congelés immédiatement à -20°C. Les autres piluliers sont conservés au réfrigérateur.

5.2.3. Prélèvements d'organismes

Le protocole décrit ci-dessous est applicable aux espèces les plus largement utilisées dans les réseaux de surveillance : bivalve et poisson.

5.2.3.1 Prélèvement de bivalves

Ils sont effectués en dehors de la période de reproduction des espèces cibles (lignes directrices OSPAR). Pour un point de prélèvement donné, les coquillages sont chaque fois collectés au même endroit. Pour chaque point, les individus prélevés doivent constituer un lot homogène en taille et reproductible d'un prélèvement à l'autre. Le nombre d'individus collectés dépend des contaminants à mesurer et de la quantité de chair fournie par les mollusques. En milieu marin, un échantillon doit comprendre un minimum de 50 moules ou 10 huîtres (lignes directrices OSPAR). Cependant, pour garantir la possibilité d'analyser de nombreux contaminants organiques, les échantillons devront en général être composés d'un nombre d'individus très supérieur à ces minima. Les coquillages sont rincés extérieurement à l'eau sur le lieu du prélèvement. Le délai entre le prélèvement et l'épuration doit être le plus court possible. Le transport des bivalves vivants se fait en caisse isotherme. Afin d'éliminer les fèces et pseudo-fèces, les coquillages vivants sont épurés le plus rapidement possible après le prélèvement. Pour cela ils sont placés pendant environ 24 heures dans de l'eau (ou eau de mer) provenant de la région de prélèvement et préalablement décantée

5.2.3.2 Prélèvements de poissons :

Les poissons peuvent être prélevés par toutes les méthodes de pêche : chalutage, pose de nasses, pêche électrique, pêche à la ligne etc... Les poissons, de taille homogène, sont emballés individuellement dans des sacs hermétiques et conservés au froid, éventuellement ils seront congelés si la dissection des échantillons est différée.

6. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE DES SUBSTANCES SELECTIONNEES

Selon la DCE, la NQE est définie comme la « *concentration d'un polluant dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement* ». Les critères de protection concernent les organismes pélagiques, les organismes benthiques, les organismes supérieurs susceptibles d'être contaminés par l'absorption d'organismes déjà contaminés (empoisonnement secondaire) et la santé humaine par la consommation de produits de la mer. Cette NQE est élaborée pour assurer la protection de l'environnement aquatique et de la santé humaine.

La Norme de Qualité Environnementale d'une substance est une valeur issue ou dérivée de la PNEC (Predicted No Effects Concentration) de cette substance. La PNEC représente la concentration calculée la plus forte n'entraînant pas d'effets sur l'écosystème et la santé humaine.

La NQE protège l'ensemble de l'écosystème et la santé humaine, la PNEC est une valeur d'écotoxicité aquatique.

Il arrive qu'on dispose de la PNEC sans que la NQE soit disponible. Dans ce cas, c'est la PNEC qui est présentée.

6.1 Normes de qualité des substances de l'état chimique

Annexe X Annexe IX	Substance	NQE Moyenne annuelle Eaux douces de surface	NQE Moyenne annuelle Eaux marines
1	Alachlore	0.3	0.3
2	Anthracène	0.1	0.1
3	Atrazine	0.6	0.6
4	Benzène	10	8
5	Pentabromodiphényléther PBDE	0.0005	0.0002
6	Cadmium	0.08* <cd< 0.25*	0.2
7	C10-13 Chloroalcanes	0.4	0.4
8	Chlorfenvinphos	0.1	0.1
9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	0.03	0.03
10	1,2 Dichloroéthane	10	10
11	Dichlorométhane	20	20
12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	1.3	1.3
13	Diuron	0.2	0.2
14	Endosulfan	0.05	0.005
15	Fluoranthène	0.1	0.1
16	Hexachlorobenzène	0.01	0.01
17	Hexachlorobutadiène	0.1	0.1
18	Hexachlorocyclohexane α β γ δ	0.02	0.002
19	Isoproturon	0.3	0.3
20	Plomb	7.2	7.2
21	Mercure et MeHg	0.05	0.05
22	Naphtalène	2.4	1.2
23	Nickel	20	20
24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	0.3	0.3
25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	0.1	0.01
26	Pentachlorobenzène	0.007	0.0007
27	Pentachlorophénol	0.4	0.4
28	Hydrocarbures aromatiques		
28	Benzo(a)Pyrène	0.05	0.05
28	Benzo(b)Fluoranthène		
28	Benzo(k)Fluoranthène	$\Sigma = 0.03$	$\Sigma = 0.03$
	Benzo(g,h,i)Pérylène		
28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène	$\Sigma = 0.002$	$\Sigma = 0.002$
29	Simazine	1	1
30	Tributylétain-cation	0.0002	0.0002
31	Trichlorobenzène	0.4	0.4
32	Trichlorométhane(chloroforme)	2.5	2.5
33	Trifluraline	0.03	0.03
6 bis	Tétrachlorure de carbone	12	12
9 bis	Aldrine		
9 bis	Dieldrine		
9 bis	Endrine		
9 bis	Isodrine	$\Sigma = 0.005$	$\Sigma = 0.0005$
9 ter	Total DDT Para para DDT	0.025 0.01	0.025 0.01
29 bis	Tétrachloroéthylène	10	10
29 ter	Trichloroéthylène	10	10

Tableau 18 : NQE des substances de l'état chimique en $\mu\text{g L}^{-1}$ issues de la Directive 2008/105.

* en fonction de la dureté de l'eau

6.2 Normes de qualité des substances de l'état écologique

6.2.1 NQE provisoires des substances de la liste métropolitaine

Les normes du tableau 19 sont provisoires elles sont issues de l'arrêté du 25 janvier 2010.

substance	NQE provisoires
arsenic dissous	4.2
cuivre dissous	3.4
chrome dissous	1.4
zinc dissous	CaCO ₃ < 24 mg L ⁻¹ NQE = 3.1
	CaCO ₃ > 24 mg L ⁻¹ NQE = 7.8
chlortoluron	5 µg L ⁻¹
oxadiazon	0.75
linuron	1
2,4 D	1.5
2,4 MCPA	0.1

Tableau 19 : NQE (en µg L-1) provisoires des substances de l'état écologique de la liste métropolitaine source INRA Agritox))

6.2.2 NQE et PNEC des substances spécifiques à La Martinique

Il arrive qu'on dispose de la PNEC sans que la NQE soit disponible. Dans ce cas, c'est la PNEC qui est présentée. Les valeurs affichées ne sont pas encore validées.

substance	PNEC
imazalil	14,8*
bitertanol	0.3**

Tableau 20 : Normes (en µg L-1) des substances spécifiques à la Martinique en soutien à l'état écologique (source *INRA Agritox et **Swedish Chemical Agency))

6.3 Normes de qualité des substances susceptibles de rejoindre les substances prioritaires de l'état chimique

La chlordécone est proposée comme substance susceptible d'intégrer les substances prioritaires de l'état chimique.

	substance	NQE /PNEC
Eaux douces	Chlordécone	NQE = 0.1
	Chlordecone 5 hydroxy	<i>nd</i>
	AMPA	80
	bentazon(e)	NQE = 0.1
	bisphénol A	1.6
	dicofol	nd
	EDTA	nd
	cyanure libre	nd
	glyphosate	20
	mecoprop	NQE = 22
	musc xylene	1.1
	sulfonate de perflurooctane (SPFO)	nd
	quinoxylène	nd
	dioxines	nd
	PCB	nd

Sources Ineris

A noter que la NQE biote de la chlordécone est établie à 20 µg kg⁻¹

Tableau 21 : Normes (en µg L⁻¹) concernant les substances susceptibles de rejoindre la liste des substances prioritaires de l'état chimique (annexe III de la Directive CE 2008/105). **NQE en gras**, PNEC en italique.

Recommandations pour l'adaptation de la surveillance chimique de la DCE au contexte de la Guadeloupe

Avec la contribution Sophie Glépin (DIREN Guadeloupe), Sophie Kanor (Office de l'Eau Guadeloupéen OE971) et de l'Université Antilles-Guyane.

LA GUADELOUPE

1. CHOIX DES SUBSTANCES A CONSIDERER EN SOUTIEN A L' EVALUATION DE L' ETAT CHIMIQUE EN GUADELOUPE

- 1.1 Cas des métaux prioritaires**
- 1.2 Cas des pesticides prioritaires**
- 1.3 Cas des autres substances prioritaires**
- 1.4 Cas des substances volatiles**

2. CHOIX DES SUBSTANCES SPECIFIQUES A LA GUADELOUPE A CONSIDERER DANS L EVALUATION DE L ETAT ECOLOGIQUE

2.1 Pertinence des substances de la liste métropolitaine de l'état écologique en Guadeloupe

2.1.1 Cas des métaux

2.2.2 Cas des pesticides

2.2 Choix des produits phytosanitaires de la liste des substances en soutien à l'état écologique en Guadeloupe

2. 2. 1 Données issues des campagnes de l'Office de l'Eau et de la Diren

2. 2. 2 Discussion et propositions

3. CHOIX DES SUBSTANCES DE L ANNEXE III DE LA DIRECTIVE 2008/105 SUSCEPTIBLES D INTEGRER LA LISTE DES SUBSTANCES PRIORITAIRES

3.1 Pertinence des substances de la liste III en Guadeloupe

3.2 Ajout de substances spécifiques en Guadeloupe : cas de la chlordécone

4. CHOIX DES MATRICES DE CONTROLE ADEQUATES POUR LES SUBSTANCES SELECTIONNEES

- 4. 1 Les matrices des substances SP et SPD de l'évaluation de l'état chimique en Guadeloupe**
- 4. 2 Les matrices des substances en soutien à l'état écologique**
- 4.3 Les matrices des substances candidates à la liste des SP et SPD (annexe III de la directive CE/2008/105).**

5. CHOIX DES SITES ET ORGANISATION DE L'ECHANTILLONNAGE

5.1 Choix des sites de prélèvement

5.2 Echantillonnage

5.2.1 Prélèvement d'eau

5.2.1.1 Prélèvement d'eau destiné à la mesure des métaux

5.2.1.2. Prélèvement d'eau destiné à la mesure des contaminants organiques

5.2.2 Prélèvement de sédiments

5.2.3. Prélèvements d'organismes

5.2.3.1 Prélèvement de bivalves

5.2.3.2 Prélèvements de poissons

6. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE 33

6.2 Normes de qualité des substances de l'état chimique

6.2 Normes de qualité des substances de l'état écologique

6.2.1 NQE des substances de la liste métropolitaine

6.3 Normes de qualité des substances susceptibles de rejoindre les substances prioritaires de l'état chimique

Substance N°	Annexe X Annexe IX	Substance	Famille et/ou usage
1	1	Alachlore	herbicides
2	2	Anthracène	HAP
3	3	Atrazine	herbicides
4	4	Benzène	solvant, intermédiaire de synthèse
5	5	Pentabromodiphényléther PBDE	retardateur de flamme
6	6	Cadmium	métaux
7	7	C10-13 Chloroalcanes	hydrocarbures halogénés
8	8	Chlorfenvinphos	insecticides
9	9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	insecticides
10	10	1,2 Dichloroéthane	solvants
11	11	Dichlorométhane	solvants
12	12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	plastifiants
13	13	Diuron	herbicides
14	14	Endosulfan	insecticides
15	15	Fluoranthène	HAP
16	16	Hexachlorobenzène	pesticides
17	17	Hexachlorobutadiène	solvant bioaccumulable
18	18	Hexachlorocyclohexane $\alpha \beta \gamma \delta$	insecticides
19	19	Isoproturon	herbicides
20	20	Plomb	métaux
21	21	Mercure	métaux
22	22	Naphtalène	HAP
23	23	Nickel	métaux
24	24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	tensio actifs
25	25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	tensio actifs
26	26	Pentachlorobenzène	fongicide - intermédiaire de synthèse
27	27	Pentachlorophénol	biocides
28	28	Hydrocarbures aromatiques	
	28	Benzo(a)Pyrène	HAP
	28	Benzo(b)Fluoranthène	HAP
	28	Benzo(g,h,i)Pérylène	HAP
	28	Benzo(k)Fluoranthène	HAP
	28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène	HAP
29	29	Simazine	herbicides
30	30	Composés du Tributylétain	biocides
30	30	Tributylétain-cation	biocides
31	31	Trichlorobenzène	solvants
32	32	Trichlorométhane(chloroforme)	solvant, intermédiaire de synthèse
33	33	Trifluraline	herbicides
34	6 bis	Tétrachlorure de carbone	solvant, intermédiaire de synthèse
35	9 bis	Aldrine	insecticides
36	9 bis	Dieldrine	insecticides
37	9 bis	Endrine	insecticides
38	9 bis	Isodrine	insecticides
39	9 ter	Total DDT Para para DDT	insecticides
40	29 bis	Tétrachloroéthylène	solvants
41	29 ter	Trichloroéthylène	solvants

Tableau 1 : Liste des 41 substances prioritaires de l'Annexe II de la Directive 2008/105/CE .

La Guadeloupe (D'après Buchet, 2009. Bertrand et al., 2009)

La Guadeloupe est une île pour partie volcanique (Basse Terre) à relief marqué (la Soufrière, 1467 m) et pour partie d'origine corallienne (Grande Terre), dont les sols sont facilement érodables. Les deux parties couvrent 1434 km². L'archipel compte également quatre ensembles d'îles : l'archipel des Saintes, 14 km², au sud de la Basse-Terre, composé des îles de Terre-de-Haut et de Terre-de-Bas, la Désirade, 22 km², à l'est de la Grande-Terre, Marie-Galante, 158 km², au sud de la Grande-Terre, et les « îles du Nord », Saint-Martin, 56 km², et Saint-Barthélemy, 21 km². L'île est soumise à un climat tropical humide, à une incidence marquée de l'océan et d'évènements météorologiques violents (cyclones), favorisant une érosion marquée des sols et l'arrivée de volumes importants de matériaux terrigènes sur la frange littorale. L'île présente un plateau insulaire peu étendu, essentiellement vers l'Est et le Sud-Est. La densité de la population (238 hab/km²) est hétérogène en fonction des îles, elle est fortement concentrée sur la côte et notamment entre les communes de Lamentin/Pointe à Pitre/Baie Mahault/Les Abymes d'une part et de Basse Terre d'autre part. L'industrie est peu développée, elle concerne deux sucreries, une dizaine de distilleries, deux centrales thermiques (rejets de DCO, de MES et d'hydrocarbures) et des carrières implantées dans les cours d'eau (rejets de matières fines). Les rejets d'assainissement sont également concentrés sur les communes de Lamentin/Pointe à Pitre/Baie Mahault/Les Abymes d'une part et de Basse Terre d'autre part. Il existe de nombreuses décharges sur le trait de côte, à l'origine de lixiviats pollués qui constituent des sources de pollution pour les eaux côtières. De la même manière qu'en Martinique, la **chlordécone** a été utilisée comme pesticide de 1972 à 1993 dans les bananeraies de la Guadeloupe. La molécule aurait également pu être épandue, plus ponctuellement, sur certaines cultures maraîchères

Les documents consultés pour cette étude :

Bilan de la contamination par les produits phytosanitaires des eaux superficielles et souterraines de Guadeloupe : données de 1996 à 2008. 2009. Rapport final du BRGM pour la DIREN. 179 p.

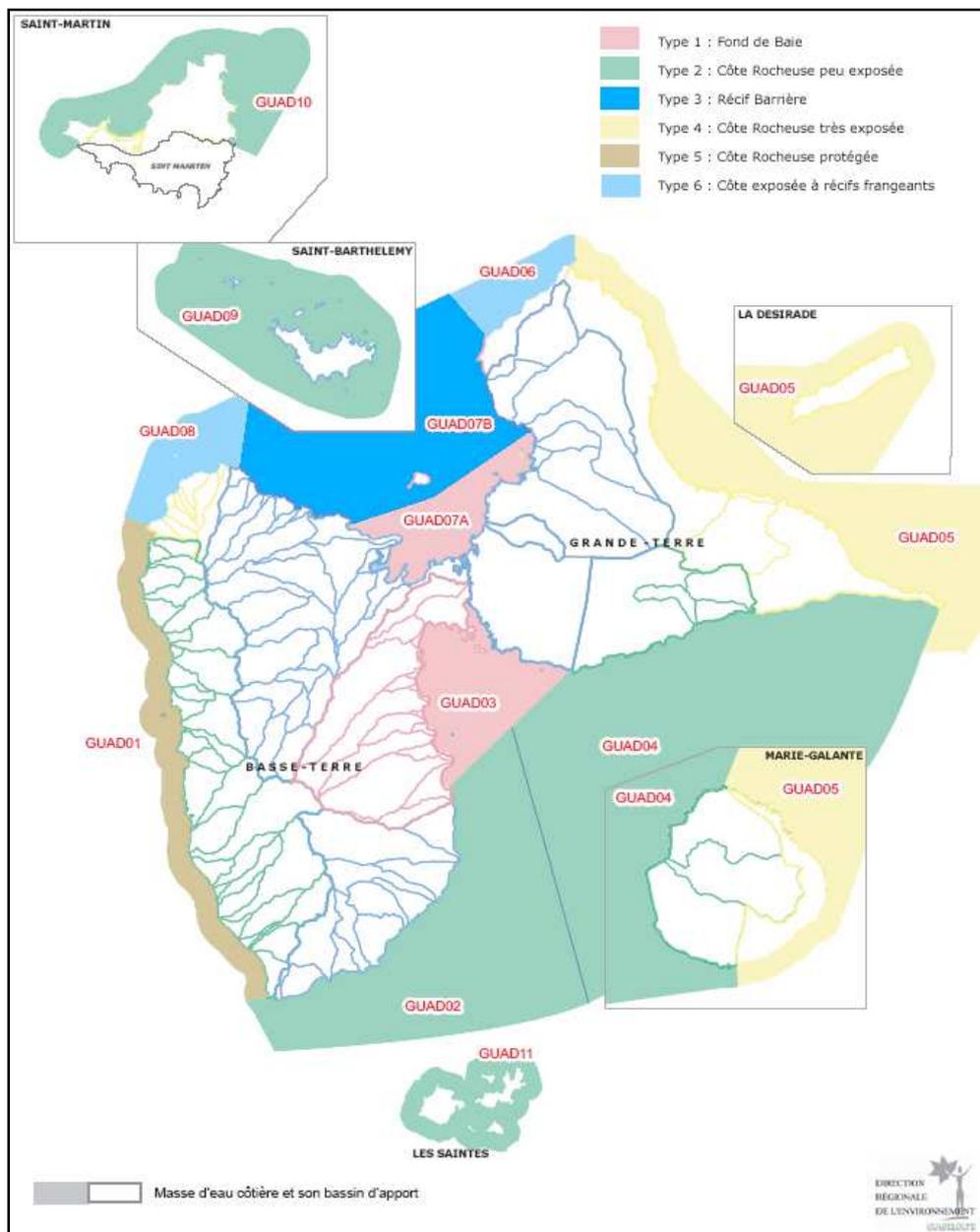
Buchet R. DCE : Etat des lieux des travaux DCE relatifs aux masses d'eau littorales dans les départements d'Outre-Mer. 2009. Ifremer Nantes. 98 p.

Bertrand J, Abarnou A, Bocquené G, Chiffolleau J.F, Reynal Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises. Campagne 2008 en Martinique et Guadeloupe. L. Rapport ONEMA/Ifremer 2009. 123 p.

Données du programme de surveillance de l'état chimique des masses d'eau (réseau de contrôle de surveillance). 2009. Office de l'Eau E971.

Le Déaut J.Y (député) et Procaccia C. (sénateur). Juin 2009. Rapport sur les impacts de l'utilisation de la chlordécone et des pesticides aux Antilles : bilan et perspectives d'évolution. Office Parlementaire d'Evaluation des Choix scientifiques et technologiques.. Assemblée Nationale (1778) et Sénat (487). 220 p.

Monti D. et Stockhausen M. 2010. Etude bibliographique sur la chlordécone en Europe. Université Antilles Guyane/DIREN Guadeloupe. 2010.



Du point de vue de la DCE, la Guadeloupe compte 20 masses d'eau superficielles et 12 masses d'eau côtière.

1 CHOIX DES SUBSTANCES A CONSIDERER EN SOUTIEN A L EVALUATION DE L ETAT CHIMIQUE EN GUADELOUPE:

Dans un souci de cohérence dans l'application de la DCE sur le territoire national (incluant les DOM), il a été suggéré d' identifier, notamment à partir des données d'importation, d'utilisation et d'identification dans le milieu, les substances qui ne seraient pas présentes en Guadeloupe et dont le suivi ne serait donc pas pertinent.

Plusieurs difficultés se présentent :

- il est probable que nous ne disposons pas des données exhaustives notamment pour les molécules les plus anciennes et qui concernent des usages anciens tels que les insecticides organochlorés,
- par ailleurs, les substances intégrées dans des produits industriels telles que les phtalates, les PBDE, les octylphénols ou les solvants, qui ne font pas l'objet d'importation en tant que telles, ne sont pas renseignées,
- enfin, les campagnes de contrôle de surveillance n'ont pas été menées de la même manière en métropole et dans les DOM.

1.1 Cas des métaux SP et SPD :

Les métaux SP et SPD sont le cadmium (Cd), le mercure (Hg), le nickel (Ni) et le plomb (Pb). Les données 2009 du réseau de suivi DCE dans l'eau donnent des informations peu utilisables compte tenu des mauvaises performances du laboratoire analytique dont les limites de quantification sont trop élevées. Le tableau 2 compare les limites de quantification du laboratoire sous traitant avec les capacités du laboratoire de biogéochimie de l'Ifremer. Même si l'exigence n'est pas la même, on peut constater le faible niveau d'information fournie par le prestataire puisque la plupart des données se situe en dessous de leur seuil de quantification.

	Ifremer LBCM	Prestataire	Niveaux environnementaux
Cd	0.0001	1	0 - 7
Hg	0.0001	0.1	0.001 – 0.020
Ni	0.001	5	2 – 3
Pb	0.0004	2	1 - 10

Tableau 2 : comparaison entre les seuils de quantification dans l'eau d'un laboratoire de recherche (Ifremer LBCM), du laboratoire prestataire et les valeurs environnementales (en $\mu\text{g L}^{-1}$).

Compte tenu des limites analytiques seul le plomb a été détecté à des valeurs comprises entre 2.66 et 12.3 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Les données du suivi DCE ne permettent pas d'écarter ces métaux prioritaires de la liste de l'annexe X.

1.2 Cas des pesticides SP et SPD:

Pour rappel, les pesticides SP et SPD de l'annexe II sont listés dans le tableau 3

Substance N°	Annexe X Annexe IX	Substance	Famille et/ou usage
1	1	alachlore	herbicide
3	3	atrazine	herbicide
8	8	chlorfenvinphos	insecticide
9	9	chlorpyrifos Ethylchlorpyrifos	/ insecticide
13	13	diuron	herbicide
14	14	endosulfan	insecticide
16	16	hexachlorobenzène	pesticide
18	18	hexachlorocyclohexane α β γ δ	insecticide
19	19	isoproturon	herbicide
26	26	pentachlorobenzène	fongicide - Intermédiaire de synthèse
29	29	simazine	herbicide
33	33	trifluraline	herbicide
35	9 bis	aldrine	insecticide
36	9 bis	dieldrine	insecticide
37	9 bis	endrine	insecticide
38	9 bis	isodrine	insecticide
39	9 ter	total DDT Para para DDT	insecticide

Tableau 3 : Substances pesticides inscrites comme SP ou SPD à l'annexe X de la DCE.

Les données collectées par le BRGM sur les eaux de surface et les eaux souterraines sur la période 1996 – 2008 sont regroupées dans le tableau 4 qui ne reprend que les substances inscrites sur l'annexe II des substances prioritaires et des substances prioritaires dangereuses (d'autres molécules ont été identifiées lors de ce suivi, elles sont listées dans le tableau 7).

	Nombre de détections sur la période 1996 - 2008
HCH beta	307
dieldrine	138
diuron	45
simazine	35
atrazine déséthyl	26
HCH alpha	24
atrazine	12

Tableau 4 : Nombre de détection des pesticides SP ou SPD de l'annexe II dans les eaux guadeloupéennes sur la période 1996 – 2008.

En complément les données 2009 issues du réseau de suivi DCE permettent d'identifier l' HCH beta, la dieldrine et le diuron aux concentrations reprises dans le tableau 5.

	médiane	valeurs extrêmes
HCH beta	0.073	0.021 – 0.307
dieldrine	0.026	0.022 – 0.030
diuron	0.036	0.012 – 0.276

Tableau 5 : Concentrations en pesticides SP ou SPD de l'annexe X dans les eaux superficielles de Guadeloupe (en $\mu\text{g L}^{-1}$), données OE971.

Le tableau 5 et le tableau 7 montrent une imprégnation des eaux superficielles (certainement à travers la contamination des matières particulaires) par les insecticides organochlorés ou leurs métabolites, interdits pourtant depuis une quinzaine d'années. La dieldrine, insecticide cyclodiène, est encore identifiée ainsi que le B HCH. L'HCH bêta résulte de l'utilisation de mélanges techniques de HCH (lindane). Les niveaux de présence restent assez faibles.

On retrouve trace de l'herbicide diuron. L'atrazine et ses dérivés ne semblent pas détectés dans le suivi DCE 2009 mais là encore les performances analytiques du laboratoire prestataire peuvent être mises en cause dans l'absence de quantification. En revanche l'atrazine et ses métabolites ainsi que la simazine ont été quantifiées lors de suivis entre 2003 et 2008 sur plusieurs captage AEP de Guadeloupe de même que l'HCH alpha .

1.3 Cas des substances volatiles :

La présence de substances très volatiles (dont la constante de Henry est très supérieure à $1 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$ et la pression de vapeur est supérieure à 100 Pa ⁶) à des concentrations mesurables est très peu probable dans l'eau. Selon les données disponible, aucune des 7 substances concernées (benzène, 1,2 dichloroéthane, dichlorométhane, trichlorométhane (chloroforme), tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène) n'a été quantifiée.

1.4 Cas des autres substances

Lors du suivi DCE 2009, la seule substances prioritaire quantifiée dans l'eau, autres que métaux et pesticides, est l'hydrocarbure aromatique naphthalène. La médiane des concentrations mesurées pour cette molécule est de $0.0165 \mu\text{g L}^{-1}$ ($0.012 - 0.028 \mu\text{g L}^{-1}$).

Aucune autre substance SP ou SPD n'a pu être quantifiée pour les mêmes raisons analytiques liées à ce prestataire, certaines n'ont pas été recherchées.

Néanmoins compte tenu de la forte densité de population sur l'île (notamment sur Basse Terre) et du mode de vie consumériste des guadeloupéens, les arguments vont pour un maintien de l'ensemble des substances industrielles et domestiques de l'annexe X.

RECOMMANDATION 1: Compte tenu des données disponibles et qui montrent notamment la présence de pesticides anciens prioritaires dans l'environnement guadeloupéen et compte tenu du mode de vie consumériste sur l'île, susceptible d'être responsable de la dispersion de molécules domestiques plus récentes (PBDE, phtalates, solvants divers), il n'y a pas d'argument solide en faveur du retrait de substances de la liste des 41 substances prioritaires de l'annexe II de la Directive 2008/105/CE avant un inventaire plus complet. Il est donc proposé de suivre l'ensemble des 41 substances, au moins le temps d'un plan de gestion. (un inventaire complet et des analyses de meilleure qualité devraient permettre un choix mieux argumenté).

2. CHOIX DES SUBSTANCES SPECIFIQUES A LA GUADELOUPE A CONSIDERER DANS L'EVALUATION DE L'ETAT ECOLOGIQUE

La DCE fait intervenir les paramètres physico-chimiques et les polluants spécifiques en soutien à la biologie dans la définition de l'état écologique d'une masse d'eau. Il y a donc obligation à identifier les substances autres que les substances prioritaires à considérer dans l'évaluation de l'état écologique des masses d'eau.

En métropole, les critères de choix ont été proposés par le groupe de travail substances du MEEDDTM à partir de la base créée suite à la circulaire surveillance du 13 juillet 2006 (qui n'a pas été appliquée dans les DOM). Les substances retenues dans cette circulaire correspondent aux résultats d'une campagne de recherche des substances dans les eaux douces métropolitaines établie dans le contexte de la transposition de la Directive 76/464/CEE du Conseil, du 4 mai 1976, concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté et dans le cadre du Programme National d'Action de Réduction des substances dangereuses (PNAR).

Les substances déjà identifiées comme candidates à la liste des substances prioritaires⁹ sont écartées de cette liste.

A l'issue de ce choix, 9 substances ont été sélectionnées qui contribuent à l'évaluation de l'état écologique : 4 substances non synthétiques et 5 substances organiques de synthèse (tab. 6) .

Arsenic*
Cuivre*
Chrome*
Zinc*
chlortoluron
oxadiazon
linuron
2,4 D
2,4 MCPA

Tableau 6 : Liste des substances du bon état écologique des eaux de surface intérieures métropolitaines. (Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface)

*arsenic, cuivre, chrome et zinc sous leurs formes dissoutes (dans l'eau filtrée)

2.1 Pertinence des substances de la liste de l'état écologique métropolitaine appliquée à la Guadeloupe :

Les substances ont été sélectionnées sur évaluation du score de risque environnemental en confrontant les données d'exposition (concentrations dans le milieu) les données de danger (paramètres du comportement géochimique et seuils d'écotoxicité).

Les éléments pris en compte sont (*parfois indépendamment les uns des autres*):

1. les substances sont quantifiées dans le milieu : eau, sédiment ou biote,
2. leur comportement biogéochimique induit un risque d'accumulation dans le sédiment ou de bioaccumulation dans la chaîne trophique ($Kow > 3$).
3. les seuils d'écotoxicité sont faibles,
4. les substances ne sont pas radiées de la liste positive (*produits phytosanitaires*), exceptées celles qui présente un risque de bioaccumulation ou d'accumulation dans le sédiment.

Compte tenu de la faible disponibilité de données environnementales dans les DOM, l'ensemble des critères n'est pas strictement respecté (le risque d'éliminer trop d'information étant fort) et le dire d'expert a été pris en compte.

La circulaire de Juillet 2006 n'ayant pas été appliquée dans les DOM, le choix des substances est construit sur la pertinence des choix métropolitains au regard de la situation de ces substances en Guadeloupe et à partir des bases de données de contrôle disponibles (DIREN – OE971) et de certaines études ponctuelles.

2.1.1 : Cas des métaux

Les quatre métaux/métalloïde Cr, Cu, Zn et As ont été recherchés. Compte tenu des capacités de quantification du laboratoire, seul le zinc a été mesuré dans les eaux de surface guadeloupéenne à des concentrations de 24,7 et 57,9 $\mu\text{g L}^{-1}$. Les données disponibles ne permettent pas de statuer sur la

pertinence ou non de retirer ces substances de l'état écologique en Guadeloupe.

2.1.2. Cas des pesticides

Des 5 pesticides sélectionnés en métropole, seul l'herbicide 2-4 D est identifié à une concentration de $0.482 \mu\text{g L}^{-1}$ 2009.

RECOMMANDATIONS 2.1 : Compte tenu de l'absence de données en Guadeloupe, le maintien des substances de l'état écologique, telles que proposées pour la métropole, est conseillé avant inventaire complet.

2.2 Choix des produits phytosanitaires de la liste des substances en soutien à l'état écologique en Guadeloupe

Sont écartées de cet exercice les SP et SPD de l'annexe II (tableau 3) et les substances candidates de la liste III (tableau XX). Les principales données sur présence et les niveaux de pesticides dans les eaux douces sont issues du suivi DCE réalisé par l'Office de l'Eau en 2009, du suivi des captages AEP sur la période 2003 – 2008 et du suivi de 12 rivières (RCS - GREPP – DIREN) regroupées dans la synthèse réalisée par le BRGM en 2009.

Le tableau 7 regroupe les fréquences de détection des principaux pesticides identifiés dans l'eau de 12 rivières sur la période 2000 – 2008. Les données font apparaître une large contamination des eaux de surface par la chlordécone. Les rivières les plus touchées sont Grande Rivière de Capesterre, Rivière Grande Anse, Rivière aux Herbes et Rivière Moustique où les fréquences de détection sont proches de 100% sur la période considérée. Les médianes de toutes les valeurs masquent les valeurs extrêmes, ainsi sur la Grande Rivière de Capesterre et celle de Grande Anse les médianes sur l'ensemble du suivi se situent respectivement à $1,04 \mu\text{g L}^{-1}$ et $2,03 \mu\text{g L}^{-1}$ avec des pics enregistrés à $6.60 \mu\text{g L}^{-1}$ et $8.60 \mu\text{g L}^{-1}$.

- La chlordécone, par sa fréquence de détection et par les niveaux auxquels elle est mesurée est le pesticide le plus problématique de la Guadeloupe. Les données confirment la contamination d'une partie importante du système aquatique guadeloupéen par cet insecticide organochloré persistant, bioaccumulable et toxique (PBT). En 2008 – 2009, une étude portant sur la contamination de la faune marine par la chlordécone a révélé que les zones les plus contaminées sont celle de Basse Terre, où des concentrations de $133 \mu\text{g kg}^{-1}$ et $79 \mu\text{g kg}^{-1}$ ont été mesurées dans le vivaneau (*Lutjanus synagris*) et celle du Grand Cul de sac marin avec des valeurs entre $60 \mu\text{g kg}^{-1}$ et $85 \mu\text{g kg}^{-1}$ chez la langouste (*Palinurus argus*) et le vivaneau. Il semble néanmoins que la contamination des espèces marines soit plus faible en Guadeloupe qu'en Martinique.
- le butoxyde de piperonyl est aussi retrouvé fréquemment lors de ce suivi dans des proportions plus faibles que la chlordécone mais de manière suffisamment stable pour qu'on suspecte un usage régulier de la substance. Cette molécule est utilisée en adjuvant de nombreuses

formulations insecticides, souvent associé aux pyréthrinés, en tant qu'inhibiteur des systèmes de détoxication des insectes. Il est probable que la molécule, seule dans l'environnement, est peu toxique.

- L'antraquinone (destiné à tuer les oiseaux) est observé dans 7 rivières à des fréquences comprises entre 11 et 25% des recherches mais la substance est interdite depuis juin 2010 et présente un Kow faible. Pour ces raisons cette substance n'est pas retenue.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
chlordécone	I	95	68	10	100	59	90	90	64	15	5	33	66
HCH bêta	I	80	26		100		50	90	10			8	3
dieldrine	I	30			35								
piperonyl butoxyde	I	18	6	22	19	21	41	24	16	12	28		
AMPA	H	12	31	39	29	21	47		16	12	11		
glyphosate	H			28	12	14	24		11				
anthraquinone	F	18		11	18	14	18		11	24			
benthiocarbe	I	6											
diocylstannane	I							25					
thiabendazole	F		7										
2,4 D	H		6	50									
2,4 MCPA	H			12									
hexazinone	H		6	58									
cadusaphos	I	6	5										
dichlorvos	I			18									
fipronil	I		5										
diuron + métabolite	H	6	6	91 + 89		47	17		10		26		
chlortoluron	H								13				
vinclozoline	F	6											
dimethenamide	H	6											
amétryne	H			29									
simazine	H			24									

- 1 Grande Rivière de Capesterre (pont RN 1)
- 2 Rivière du Grand Carbet (pont RN 1)
- 3 Ravine des Coudes (Plaine de Grippon)
- 4 Rivière Grande Anse (Ponte Batterie)
- 5 Grande Rivière à Goyaves (Boucan)
- 6 Rivière aux Herbes (marché)
- 7 Rivière Moustique (pont RD 2)
- 8 Rivière des Pères (pont RN 2)
- 9 Grande Rivière de Vieux Habitants (bourg)
- 10 Rivière Moustique Sainte Rose (pont RN 2)
- 11 Prise d'eau en rivière Beaugendre
- 12 Grande Rivière Irrigation

Tableau 7 : fréquence de détection des principales substances pesticides dans 12 rivières de Guadeloupe (rivières de Basse-Terre, exceptée la ravine des Coudes sur Grande-Terre). Bilan du suivi DIREN 2000 – 2008. En gris , les substances déjà prises en compte dans la surveillance DCE.

Les données traitées par le BRGM sont exprimées en moyenne sur la période 200-2008. Il conviendrait de traiter les années de ce suivi de manière individuelle de façon à déceler d'éventuelles tendances dans l'usage des pesticides.

RECOMMANDATIONS CONCERNANT LA CHLORDECONE :

Cette substance est mesurée dans de nombreux échantillons d'eau et d'organismes à des niveaux parfois élevés.

Les positions défendues par la DIREN Guadeloupe et les instances Universitaires Antilles Guyane (à noter que cet avis est aussi soutenu par la DIREN Martinique et la préfecture de Guadeloupe) sont celles d'une inscription de la chlordécone comme substance prioritaire dangereuse. A ce titre la chlordécone a vocation à être ajoutée à la liste III de la directive fille européen 2008/105 des substances susceptibles d'intégrer la liste des SPD de la DCE pour la caractérisation de l'état chimique (voir section 3).

L'argument avancé est que cette substance a été aussi utilisée en Europe et que de ce fait, l'ensemble des Etats-Membres européens est concerné par cette substance et pas seulement certains départements français d'outre-mer. La bibliographie réalisée par D. Monti et M. Stockhausen (UAG) sur les usages de cette molécule en Europe montre que la substance a été utilisée sous le nom de « Kelevan » jusqu'au milieu des années 1970 en Pologne, en ex. URSS, en Allemagne de l'Est, en Roumanie, mais aussi en Irlande, en Espagne et en Allemagne Fédérale. En Allemagne fédérale, la substance a été interdite d'usage en 1980 et en 1975 en Espagne.

Le Kelevan®. est produit par la condensation de chlordécone et d'éthyl levulinate. La chlordécone est le métabolite majeur produit lors de la dégradation du Kelevan®, (nom commercial Despirol®).

En Europe, le Kelevan®. a été utilisé dans la lutte contre le doryphore de la pomme de terre et de la betterave. Selon l'Observatoire des Résidus de Pesticides (ORP : <http://www.observatoire-pesticides.gouv.fr/index.php>), il semble qu'une part importante des 1800 tonnes de chlordécone fabriquées aux Etats-Unis a été exportée vers la République Fédérale d'Allemagne où la substance a servi de base pour la fabrication du Kelevan®.

Depuis Juin 2009, la chlordécone fait partie des polluants organiques persistants (POP) inscrits dans la convention de Stockholm ce qui implique de nouvelles obligations pour les EM de l'Europe, l'objectif de la convention étant de protéger la santé humaine et l'environnement des effets des pollutant organiques persistants.

Des informations sur la coexistence systématique de la chlordécone et de la chlordécone 5B hydro sont souhaitables.

3. PERTINENCE DES SUBSTANCES DE LA LISTE III EN GUADELOUPE

Ces substances sont à l'annexe III de la Directive fille, elles sont susceptibles d'intégrer à terme la liste des substances prioritaires. La question de la pertinence du suivi de ces molécules en Guadeloupe est posée notamment vis à vis de la chlordécone.

substance	Famille ou usage
AMPA	métabolite de l'herbicide glyphosate
bentazon(e)	herbicide
bisphénol A	ingrédient plastique
dicofol	acaricide
EDTA	complexant industriel
cyanure libre	complexant industriel
glyphosate	herbicide
mecoprop	herbicide
musc xylene	ingrédient cosmétique
sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	ingrédient textile
quinoxylène	fongicide
dioxines	intermédiaire industriel
PCB	ingrédient industriel

Tableau 8: annexe III de la directive 2008/12/205 des substances soumises à révision pour possible identification comme SP ou SPD .

En l'absence de production industrielle conséquente en Guadeloupe, la présence dans l'environnement de ces substances d'origines et d'usages hétérogènes est majoritairement due à la dispersion par la consommation, les usages et la destruction de ces produits.

- La présence de bisphénol A, de musc xylènes et des SPFO dans les milieux aquatiques résulte majoritairement de la consommation domestique, ces substances ne font pas encore l'objet de campagnes solides d'inventaire ou de surveillance et les données dans le milieu sont rares.
- L'EDTA, et les cyanures sont des produits complexant (chélateurs) dont la présence dans le milieu aquatique sous forme non complexée est improbable.
- La présence de PCB relève plutôt de la destruction d'installations industrielles. Les dioxines sont produites majoritairement lors de la combustion de déchets plastiques en incinérateur. Il n'y a pas d'incinérateur sur l'île (mais un projet).
- Parmi les pesticides listés à l'annexe III, l'AMPA et le glyphosate sont retrouvés

très régulièrement dans les eaux guadeloupéennes (tableau 7). Leur présence sur cette liste de potentielles SP ou SPD est tout à fait justifiée en Guadeloupe.

- La bentazone a été recherchée et détectée en rivière en 2009 à une concentration de 0.016 µg L⁻¹.
- le dicofol, importé, semble avoir été recherché sans données positives. Le mécoprop et le quinoxifène n'apparaissent ni sur les listes des substances recherchées ni sur les listes des substances actives importées sur l'île.

3. 2 Ajout de substances détectées en Guadeloupe à la liste III de la directive EU /2008/105 : cas de la chlordécone

Le rapide turn-over des produits pesticides, du pour partie à la révision à l'échelle européenne de la liste positive des pesticides, induit un décalage entre les usages et la surveillance des milieux. Ce décalage est renforcé par l'accès aux données, lui même en retard sur l'actualité d'aujourd'hui. En revanche, on peut penser raisonnablement que les évolutions observées dans le comportement des nouvelles molécules de phytosanitaires (moins de rémanence, plus grande solubilité dans l'eau, peu de bioaccumulation) vont sensiblement diminuer le risque écotoxique associé à ces usages. L'acquisition de données plus actualisées et les données de la mise en place du contrôle de surveillance devraient permettre de mieux « fixer » les nouvelles substances à risque.

En revanche et malgré leur interdiction quasi générale, les substances PBT telles que les insecticides organochlorés continuent de poser des problèmes vis à vis de l'environnement et la santé humaine. En Guadeloupe, la chlordécone est identifiée fréquemment et parfois à des niveaux élevés. Cette substance a longtemps été considérée comme spécifique à la contamination des Antilles par l'usage qui en a été fait contre le charançon du bananier. Ces paramètres, rémanence dans le milieu naturel et usages locaux, auraient justifié que la chlordécone soit proposée comme polluant spécifique dans la définition de l'état écologique. Des informations nouvelles font état d'un usage de cette molécule en Europe jusque dans les années 70/80, à travers l'utilisation du Kelevan®, sur des cultures de pommes de terre et de betteraves Malgré l'absence d'information sur le niveau de présence de la chlordécone dans l'environnement européen, l'argument d'un usage spécifique à la Guadeloupe et à la Martinique ne vaut plus. De plus l'inscription de la chlordécone sur la liste des substances POP de la convention de Stockholm et les obligations nouvelles que cette inscription entraîne peuvent justifier une demande d'inscription de la chlordécone sur la liste des SP et SPD de la DCE.

Cette proposition s'oppose à la note du MEEDDAT du 14/04/2010 n°2010 100 GR3 RD « Choix des substances à considérer pour évaluer l'état écologique dans les eaux douces de surface » qui retient la chlordécone dans la liste des substances en soutien à l'état écologique.

RECOMMANDATIONS 3: Conformément aux souhaits exprimés par les partenaires de Guadeloupe et de Martinique, la proposition d'ajouter la chlordécone à la liste III est cohérente compte tenu des usages qui ont été faits de cette substance en Europe continentale et de son inscription à la liste POP de la convention de Stockholm. (cf argumentaire au § Recommandations 2.2).

En Guadeloupe, seuls l'EDTA et les cyanures libres, dont la présence dans l'environnement sous cette forme est improbable, peuvent être écartés de la liste III de la directive 2008/105/CE (sans que ce soit une spécificité guadeloupéenne). L'absence du dicofol dans les eaux devrait être confirmée par des analyses spécifiques. Le mécoprop et le quinoxylène ne semblent pas avoir été importés. Il n'y a pas lieu d'écarter *a priori* les autres substances d'origine industrielle, domestique ou agricole de la liste de l'annexe III.

4. CHOIX DES MATRICES DE CONTROLE POUR LES SUBSTANCES SELECTIONNEES

4.1 Les matrices naturelles

Concernant le choix des matrices de contrôle et de surveillance, la Directive 2008/105/CE apporte des modifications au contexte réglementaire de la surveillance chimique, notamment en précisant qu'il convient de rechercher la ou les matrices les plus adaptées au suivi. Ce positionnement, nouveau, ouvre clairement la porte à une alternative à la surveillance exclusive dans l'eau (qui était jusqu'à présent la règle), en autorisant le contrôle dans les deux autres matrices, sédiment et/ou biote, si elles s'avèrent plus pertinentes ou le contrôle grâce à des systèmes d'échantillonnage passifs (en développement).

Lors de la mise en place du RNO aux Antilles une étude préalable a déterminé deux espèces de bivalves comme organismes bioindicateurs quantitatifs de contamination. La prospection des gisements naturels de ces deux espèces a montré que seule l'huître de palétuvier *Isognomon alatus* montre un potentiel suffisant en terme d'effectifs pour être durablement exploitée. Après 3 années d'exploitation du RNO, les sites de prélèvements sur l'île sont réduits au nombre de 3 pour la Guadeloupe.

La présence de mangroves sur une partie importante du littoral de l'île assure de la disponibilité de sédiments fins pour des objectifs de surveillance des substances hydrophobes.

En revanche les côtes à récifs coralliens (SE de l'île) ou les côtes à galets (NE et NO de l'île) ne disposent ni de sédiments fins ni de bivalves. Sur ces zones des tests de caging pourraient être envisagés.

4.2 Les échantillonneurs passifs

Certaines matrices naturelles ne présentent pas les qualités exigées par la surveillance (capacité de bioconcentration ou bioaccumulation pour le biote ou taux élevé de particules fines pour le sédiment voire absence totale de sédiments). 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 liés à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et

traitement de l'échantillon avant analyse, contaminations possibles lors de ces différentes opérations). Les concentrations mesurées grâce à ces dispositifs sont représentatives de la concentration dans l'eau du contaminant sous forme dissoute, concentration plus ou moins intégrée dans le temps en fonction du temps de séjour des échantillonneurs.

Par rapport aux techniques classiques, 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. Les opérations de mise en place et de récupération de ces systèmes nécessitent une intervention physique limitée par du personnel formé pour ces opérations et la suppression des besoins en sources d'énergie extérieure (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration) en font des techniques d'échantillonnage tout terrain. *Il faut aussi noter l'intérêt environnemental de ces techniques qui permettent de réduire de façon importante (voire d'éliminer) les volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes classiques.*

Certains des systèmes d'échantillonnage passif existants nécessitent encore une validation des données obtenues et une définition des limites et conditions d'utilisation. Mais pour de nombreux contaminants, leur utilisation permet déjà de fournir des éléments pour contribuer au développement des stratégies qui devraient être mises en place dans le cadre de la DCE. La finalité de ces outils est de pouvoir fournir une évaluation de la contamination des masses d'eau fiable, rapide et à moindre coût. Ils fournissent directement des concentrations de contaminants sous forme "dissoute" opérationnellement définies, ce qui est l'une des demandes fixées par la DCE, et peuvent être utilisés de manière identique pour les eaux souterraines et les eaux de surface continentales et marines

4. 2. 1. Les échantillonneurs DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*) pour la mesure des métaux

Les DGT sont des dispositifs simples à mettre en œuvre. Les cations métalliques dissous les plus labiles (ions hydratés, complexes minéraux, petits complexes organiques) sont accumulés sur une résine Chelex100 en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion qui peut être court (quelques heures à quelques jours). 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 et leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation ISO 17 025. Au cours de l'immersion, la température de l'eau doit être contrôlée 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.

4. 2. 2. Les échantillonneurs POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) pour la mesure des contaminants hydrophiles.

Les échantillonneurs POCIS ont été conçus pour l'échantillonnage intégratif des composés organiques hydrophiles. Ils permettent de détecter leur présence (analyse qualitative) et permettent, après calibration en laboratoire, et quand

les quantités détectées le permettent, d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition de 3 à 5 semaines (analyse quantitative). Ils sont constitués d'une phase solide adsorbante (phase Oasis HLB : copolymère de divinylbenzène et n-pyrrolidone) emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi perméables en polyéthersulfone (PES). Les POCIS font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance d'autres pays, notamment par différentes agences fédérales: USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service, pour la surveillance de contaminants organiques hydrophiles et au Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides).

4.2.3. Les échantillonneurs SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) pour la mesure des contaminants hydrophobes

La technologie SBSE permet d'extraire et concentrer des composés organiques hydrophobes. Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dissoutes sur un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur recouvre un barreau d'agitation aimanté plongé dans l'échantillon d'eau à analyser. Après la phase d'extraction qui dure quelques heures, l'analyse des composés est faite directement à partir du barreau par thermo-désorption et analyse par GC-MS. La SBSE, utilisée de façon conventionnelle, permet d'extraire des composés de polarité moyenne (log Kow >3) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection inférieures au ng/l. Les composés ciblés sont les polluants organiques persistants (HAP, substances prioritaires de la DCE ainsi que les PCB) et les dix pesticides de l'Annexe X de la DCE. En ce qui concerne son application pour les eaux marines, cette approche a déjà été validée et publiée par l'Ifremer et le CEDRE (Roy *et al*, 2005).

4.3 Les matrices des substances SP et SPD de l'évaluation de l'état chimique

Ce point concerne les 41 substances SP et SPD de l'annexe X (annexe II de la directive fille 2008/105/CE).

Deux options sont proposées, toutes deux fondées sur le Kow de la substance considérée.

- option 1, il est admis généralement la classification présentée dans le tableau 9 qui spécifie la matrice de surveillance en fonction de la valeur du Kow:

Substances organiques hydrophiles	Log Kow < 3	Eau
Substances organiques intermédiaires	Log Kow : 3 - 5	Eau, sédiment, biote
Substances organiques hydrophobes	Log Kow > 5	Sédiment, biote

Tableau 9 : Choix de la matrice optimale en fonction du Log de Kow de la substance.

- option 2, moins pertinente mais plus simple, considère deux classes :
 Kow < 3 (eau) et Kow > 3 (sédiment et biote).

RECOMMANDATIONS 4.1: les matrices indiquées dans le tableau 10 sont recommandées pour le suivi en Guadeloupe des 41 substances de l'état chimique (en fonction de l'option choisie).

Substance	Log Kow	Matrice optimale Option 1	Matrice optimale Option 2	Alternative échantillonneur passif
Alachlore	2,8	eau	eau	POCIS/SBSE
Anthracène	4,4	eau- sédiment biote	. sédiment biote	POCIS/SBSE
Atrazine	2,6	eau	eau	POCIS
Benzène	2,1	volatile	volatile	
Pentabromodiphényléther PBDE	6,6	sédiment biote	sédiment biote	
Cadmium	-	Eau filtrée en eau douce, biote en milieu marin	Eau filtrée en eau douce, biote en milieu marin	DGT
C10-13 Chloroalcanes	4.4 - 8.7	eau-. sédiment - biote	sédiment biote	
Chlorfenvinphos	4,1	eau. sédiment - biote	. sédiment biote	POCIS
Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	4,7	eau-. sédiment - biote	sédiment biote	POCIS
1,2 Dichloroéthane	1,4	volatile	volatile	
Dichlorométhane	1,2	volatile	volatile	
Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	7,5	sédiment biote	sédiment biote	
Diuron	2,7	eau	eau	POCIS
Endosulfan	4,7 (α)	eau sédiment - biote	sédiment biote	SBSE
Fluoranthène	5,3	. sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Hexachlorobenzène	5,5	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Hexachlorobutadiène	4,8	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Hexachlorocyclohexane α β γ δ	3,7	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Isoproturon	2,5	eau	eau	POCIS
Plomb	-	eau filtrée	eau filtrée	DGT
Mercure et MeHg	-	sédiment biote	sédiment biote	
Naphtalène	3,7	eau sédiment - biote	sédiment biote	SBSE
Nickel	-	eau filtrée	eau filtrée	DGT
Nonylphénol (4-nonylphénol)	4,5	eau sédiment -biote	sédiment biote	POCIS
Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	3-5	eau- sédiment biote	sédiment biote	POCIS
Pentachlorobenzène	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Pentachlorophénol	5	eau- sédiment biote	sédiment biote	
Hydrocarbures aromatiques	-			
Benzo(a)Pyrène	6	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(b)Fluoranthène	6,1	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(g,h,i)Pérylène	7,1	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Benzo(k)Fluoranthène	6,8	sédiment biote	. sédiment biote	SBSE
Indéno(1,2,3cd)Pyrène	6,6	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Simazine	2,2	eau	eau	POCIS
Tributylétain-cation	3,5	eau sédiment -biote	. sédiment biote	
Trichlorobenzène	4	eau- sédiment biote	. sédiment biote	
Trichlorométhane(chloroforme)	2	volatile	volatile	
Trifluraline	5,3	sédiment. biote	. sédiment biote	POCIS
Tétrachlorure de carbone	5,4	volatile	volatile	
Aldrine	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Dieldrine	6,5	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Endrine	5,2	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Isodrine	6,91	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Total DDT Para para DDT	5,5 – 6,1	sédiment biote	sédiment biote	SBSE
Tétrachloroéthylène	2,7	volatile	volatile	
Trichloroéthylène	2,4	volatile	volatile	
eau filtrée	eau non filtrée	sédiment - biote	eau - sédiment - biote	sans objet

Tableau 10 : Choix des matrices pour la surveillance des 41 substances SP et SPD pour l'évaluation de l'état chimique des eaux de l'île de la Guadeloupe.

4.2 Matrices des substances en soutien à l'état écologique

En se référant aux choix proposés dans le tableau 9, les matrices optimales de surveillance sont listées dans le tableau 11.

RECOMMANDATIONS 4.2: les matrices indiquées dans le tableau 11 sont recommandées pour le suivi en Guadeloupe des substances de l'état écologique (en fonction de l'option choisie).

Substance	Log Kow	Matrice optimale option 1	Matrice optimale option 2	Alternative échantillonneur passif
arsenic	-	eau	eau	DGT
chrome	-	eau	eau	DGT
cuiivre	-	eau	eau	DGT
zinc	-	eau	eau	DGT
chlortoluron	2,5	eau	eau	POCIS*
oxadiazon	5,3	eau sédiment biote	sédiment biote	SBS*E
linuron	3	eau	eau	POCIS*
2,4 D	2,8	eau	eau	POCIS*
2,4 MCPA	- 0,7	eau	eau	POCIS*

Tableau 11: Choix des matrices pour la surveillance des substances spécifiques en soutien à l'évaluation de l'état écologique des masses d'eau en Guadeloupe.

4.3 Matrices des substances candidates à la liste des SP et SPD (annexe III de la directive CE/2008/105).

En se référant aux choix proposés dans le tableau 9, les matrices optimales de surveillance pour ces substances sont listées dans le tableau 12

RECOMMANDATIONS 4.3: les matrices indiquées dans le tableau 12 sont recommandées pour le suivi en Guadeloupe des substances candidates aux SP et SPD de l'état chimique incluant la chlordécone et la chlordécone 5 b hydro (en fonction de l'option choisie).

substance	Log Kow	Matrice optimale option 1	Matrice optimale option 2	Alternative échantillonneur passif
chlordécone	4,5 - 6	eau sédiment biote	sédiment biote	
chlordécone 5 b hydro	-	eau sédiment biote ?	sédiment biote ?	
AMPA	- 2,17	eau	eau	
bentazon(e)	- 0,46	eau	eau	
bisphénol A	2,2 – 3,3	eau sédiment biote	sédiment biote	
dicofol	4,3	eau sédiment biote	sédiment biote	
glyphosate	- 3,2	eau	eau	
mecoprop	2,8	eau	eau	
musc xylene	4,9	eau sédiment biote	sédiment biote	
sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	ND	eau sédiment biote	sédiment biote	
quinoxylène	4,7	eau sédiment biote	sédiment biote	
dioxines	4,7 – 8,2	eau sédiment biote	sédiment biote	
PCB	4,3 – 8,3	eau sédiment biote	sédiment biote	

Tableau 12 : Choix des matrices pour la surveillance des substances susceptibles d'être intégrées dans la liste des SP et SPD de la DCE pour l'évaluation de l'état chimique en Guadeloupe. **En rouge la chlordécone et la chlordécone 5b hydro.**

5. CHOIX DES SITES DE PRELEVEMENT ET ORGANISATION DE L'ECHANTILLONNAGE

5.1 Choix des sites de prélèvement

Le tableau 13 donne la liste provisoire des stations

code SANDRE ou BSS	Code masse d'eau	Entité hydrographique	Station / Localisation	Commune
07008015	RIV16	Grande Rivière de Capesterre aval	Pont RN	CAPESTERRE-BE
07009010	RIV18	Rivière du Grand Carbet	Pont RN	CAPESTERRE-BE
07016001	RIV23	Rivière du Galion	Pont embouchure	BASSE-TERRE
07021016	RIV05	Grande Rivière à Goyaves aval 1	Amont SIS	SAINTE-ROSE
07022008	RIV32	Rivière Grande Plaine aval	Pont RN	POINTE-NOIRE
07023495	RIV24	Rivière aux Herbes	Choisy	ST-CLAUDE
07028005	RIV10	Rivière Moustique Petit-Bourg aval	Amont pont RD	PETIT-BOURG
07032002	RIV25	Rivière des Pères	Pont RN	BAILLIF
07044007	RIV28	Grande Rivière de Vieux-Habitants aval	Amont embouchure	VIEUX-HABITANTS
07046295	RIV26	Rivière du Plessis	Vanibel	VIEUX-HABITANTS
07047007	RIV36	Rivière Nogent aval	Pont RN	SAINTE-ROSE
07012120	RIV02	Rivière Bras David aval	Site INRA	PETIT BOURG
07012220	RIV01	Bassin amont de la Grande Rivière à Goyave - Rivière Bras David	Maison de la forêt	PETIT-BOURG
07017650	RIV22	Rivière Grande Anse aval	Moscou	TROIS-RIVIERES
07026037	RIV08	Rivière La Lézarde aval	Par la section Diane	PETIT BOURG
07028110	RIV09	Rivière Moustique Petit-Bourg amont	Trianon	PETIT-BOURG
07044250	RIV27	Bassins amont des Rivières des Vieux Habitants et de Beaugendre	Prise d'eau	VIEUX-HABITANTS
07048110	RIV04	Rivière du Premier Bras aval	Amont Séverin	SAINTE ROSE
07049040	RIV03	Rivière Bras de Sable aval	Ravine Chaude - radier avant confluence GRG	LAMENTIN
07050012	RIV12	Rivière La Rose aval	Jardins d'eau	GOYAVE
07011004		Ravine des Coudes	Plaine Grippon	MORNE-A-L'EAU
07045008	RIV40	Rivière Moustique Sainte Rose aval	Pont RN	SAINTE-ROSE
07023005	RIV24	Rivière aux Herbes	Marché	BASSE-TERRE
07021008	RIV06	Grande Rivière à Goyaves aval 2	Aval SIS	STE-ROSE
07017005	RIV22	Rivière Grande Anse aval	Pointe batterie	TROIS-RIVIERES

Tableau 13 : site d'échantillonnage et eau douce (liste provisoire fournie par l'Office de l'Eau)

5.2 Echantillonnage

Cette partie est extraite du document « Surveillance chimique : guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques » Didier Claisse. Rapport Interne Ifremer R.INT.DCN-BE/2007.05/ Nantes, complété et adapté à l'échantillonnage en eau douce.

Les techniques sont en conformité avec le document guide européen du groupe CMA (*Chemical Monitoring Activity*) et les lignes directrices de la Convention OSPAR. Celles concernant les prélèvements d'eau sont extraites des fascicules méthodologiques publiés par le RNO à la demande du MEEDDM. Celles concernant le sédiment et les organismes proviennent des protocoles techniques du RNO. (RNO : <http://www.ifremer.fr/envlit/surveillance/rno.htm>)

5.2.1 Prélèvements d'eau

Les protocoles d'échantillonnage sont différents selon que les échantillons sont destinés au dosage des métaux ou des contaminants organiques.

5.2.1.1 Prélèvements d'eau destiné à la mesure des métaux

L'utilisation du verre ou du quartz est à proscrire. Les opérateurs portent des gants de polyéthylène ou nitrile. Le matériel, en polyéthylène, polypropylène et en Téflon, est décontaminé de toute trace de métaux par des solutions acides concentrées. Cependant, les échantillons destinés au dosage du mercure ne peuvent être conditionnés que dans des flacons en Téflon PFA ou FEP. Les échantillons destinés au dosage du TBT doivent être conditionnés dans des flacons en polycarbonate. Ce matériau ne supportant pas le traitement acide à chaud, il devra être traité différemment (cf. § 1.1).

- Nettoyage du flaconage

Le flaconnage d'une contenance de 500 ml destiné aux analyses du mercure et des autres métaux est nettoyé par immersion prolongée dans une solution acide : immersion pendant 3 jours dans l'acide nitrique à 50% et à 40°C puis rinçage à l'eau désionisée puis immersion 3 jours dans l'acide nitrique à 10% et rinçage à l'eau désionisée en salle blanche. Les flacons sont ensuite remplis d'eau acidulée (0,1% d'acide chlorhydrique ou nitrique) et emballés dans 2 sacs polyéthylène superposés et clos individuellement.

Les flacons en polycarbonate destinés à l'analyse du TBT doivent être traités par une solution à 10% d'acide chlorhydrique, à froid et pendant 5 jours. Ils sont ensuite rincés abondamment à l'eau désionisée, puis emballés vides dans 2 sacs polyéthylène superposés et clos individuellement. La contenance de ces flacons doit être d'au moins 250 ml.

- *Préparation du matériel à prélèvement*

Le matériel à prélèvement (bouteille, pompe et tuyaux) est en général de grande taille et ne peut être immergé dans des bacs d'acide. Les bouteilles Niskin ou Go-Flo sont remplies d'acide nitrique dilué à 10 % pendant 1 à 2 semaines puis rincées à

l'eau désionisée. Dans le système complet de pompage, faire circuler de l'eau acidulée pendant plusieurs jours, puis rincer longuement à l'eau désionisée. Ces matériels sont conservés humide dans un sac de plastique épais.

- **Matériel de filtration**

Les ampoules à décanter en Téflon sont lavées selon la même procédure que le flaconnage, puis emballées humides, mais vides, dans 2 sacs plastique fermés individuellement. Les porte-filtres qui supportent beaucoup moins bien les acides concentrés sont immergés pendant une semaine dans un bac d'acide à 10%, puis rincés à l'eau désionisée, séchés à l'étuve et emballés dans 2 sacs plastique fermés individuellement. Les membranes filtrantes sont immergées pendant 2 semaines dans de l'acide nitrique à 10%, puis rincées abondamment jusqu'à pH neutre, séchées (pesées le cas échéant), puis conservées individuellement dans des boîtes de Pétri propres elles-mêmes emballées dans un sac plastique.

- Réactifs

Les réactifs utilisés pour le nettoyage du matériel sont de qualité analytique. Les réactifs utilisés pour le conditionnement des flacons et l'acidification des échantillons sont de haute pureté. L'eau utilisée doit être fraîchement désionisée.

- Locaux

Toutes les manipulations et filtrations ont lieu sous une atmosphère exempte de poussières, soit sous hotte à flux laminaire équipée d'un filtre à particules (classe 100), soit en salle blanche. L'opérateur revêt la tenue requise (blouse, charlotte, couvre-chaussures).

Le prélèvement

Prélèvement à la main

Ce type de prélèvement a l'avantage de mettre en oeuvre peu de matériel. De plus le prélèvement s'effectue directement avec le flacon destiné à l'analyse, évitant ainsi les manipulations intermédiaires. L'agent préleveur porte des gants manchettes en polyéthylène et le prélèvement s'effectue en plongeant le flacon sous la surface, le plus loin possible du support nautique ou du ponton. Depuis une embarcation légère, on prélève "au vent" à l'avant du bateau, celui-ci étant si possible orienté à contre-courant et moteur arrêté. A l'état initial, le flacon de prélèvement est rempli d'eau acidulée. Vider le flacon dans un endroit assez éloigné du lieu de prélèvement pour ne pas souiller l'eau à prélever, puis le refermer. Plonger le flacon sous la surface, puis l'ouvrir. Le refermer sous la surface, le sortir de l'eau, l'agiter et le vider comme précédemment. Recommencer cette procédure de rinçage deux fois. Remplir le flacon complètement (sans bulle d'air), le refermer, puis l'emballer dès sa sortie de l'eau dans 2 sacs de polyéthylène (ou polypropylène) fermés individuellement. Conserver le flacon ainsi conditionné à l'obscurité et à faible température.

Prélèvement à la pompe

Ce type de prélèvement nécessite plus de matériel mais permet le prélèvement de grands volumes et, surtout, une meilleure maîtrise de la non contamination. Le système (pompe et tuyaux) est entièrement en Téflon. On utilise une pompe pneumatique (ASTI, fig. 3) actionnée par une pression de gaz extérieure à son corps. L'extrémité amont de la pompe est plongée sous la surface de l'eau alors que l'extrémité aval est située sous hotte à flux laminaire ou mieux dans une salle blanche.

Filtration de l'échantillon

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction doit être faite entre métaux totaux et métaux dissous et que la teneur en matières en suspension risque de fausser les résultats.

La filtration a lieu par passage de l'échantillon à travers une membrane sous une faible pression. Par convention, on considère que la phase particulaire correspond aux matières solides retenues sur une membrane de porosité nominale de 0,45 µm. Le matériel de filtration et les membranes sont nettoyés suivant le protocole décrit plus haut. Le gaz vecteur est en général de l'azote de pureté convenable. Ce gaz est filtré sur filtre sec pré-nettoyé de 0,45 µm avant son entrée dans l'ampoule contenant l'échantillon. Rincer la membrane avec de l'eau désionisée, puis fermer le porte filtre. Rincer l'ampoule avec de l'eau désionisée, puis lui adjoindre le porte-filtre chargé. Vider le flacon récupérateur et le positionner sous le système. Remplir l'ampoule avec un peu de l'échantillon et le filtrer pour rincer la membrane. Cette eau constitue un premier rinçage du flacon récupérateur. Renouveler 2 fois l'opération et vider ainsi l'ampoule. Remplir l'ampoule avec l'échantillon, puis filtrer en remplissant le flacon récupérateur. L'échantillon filtré est acidifié par ajout de 0,15% (v/v) d'acide nitrique concentré de haute pureté pour les échantillons destinés aux dosages des métaux (sauf le mercure) ou par 0,4 % d'acide chlorhydrique concentré de haute pureté pour les flacons Téflon destinés à recevoir les échantillons pour le dosage du mercure. Les flacons sont fermés (hermétiquement pour éviter les échanges gazeux), agités et emballés à nouveau dans ses 2 sacs en polyéthylène.

N.B. Dans le cas où l'on souhaite évaluer la charge en particules de l'échantillon, peser la membrane avant filtration après séchage à l'étuve. La quantité d'eau filtrée correspond aux eaux de rinçage du filtre et du flacon plus l'échantillon et plus éventuellement le reliquat de l'ampoule que l'on filtre également. Rincer la membrane avec de l'eau désionisée (ou une solution isotonique à l'eau de mer si les particules sont riches en phytoplancton, par exemple une solution de formiate d'ammonium qui présente l'avantage d'être volatile et donc d'être éliminée complètement au séchage), la sécher à l'étuve et la peser à nouveau.

5.2.1.2. Prélèvement d'eau destiné à la mesure des contaminants organiques

Préparation du matériel

Dans le cas des contaminants organiques, tout le matériel de prélèvement, de traitement et de manipulation est en Téflon, en acier inoxydable ou en verre. Le nettoyage du matériel est effectué en utilisant de l'eau et du détergent, puis en rinçant abondamment avec de l'eau de qualité MilliQ-UV des alcools ou d'autres solvants organiques. La verrerie est passée au four à 450°C pendant une nuit (sauf la

verrerie volumétrique). Pour la verrerie volumétrique, le passage au four est remplacé par un trempage dans un mélange acide (200 g de persulfate d'ammonium dans 20 litres d'acide sulfurique) pendant 24 heures puis rinçage plusieurs fois à l'eau MilliQ-UV, suivi de plusieurs rinçages au méthanol (qualité Atrasol) puis séchage à l'étuve à 80°C. Le matériel est ensuite conservé bouché par du papier aluminium, passé également au four à 450°C.

Des gants en coton sont utilisés pour toutes les manipulations. Les manipulations sont réalisées sous hotte aspirante. Le matériel de prélèvement et de filtration inclut : une pompe et des tuyaux de prélèvement en Téflon (ASTI, France), une bouteille d'air comprimé, un manomètre, des tuyaux pour la connexion manomètre/pompe, un support de filtre en acier inoxydable (pour des filtres de 293 mm), et des filtres en fibres de verre GF/F Whatman de 0.7 µm de porosité nominale. La pompe et les tuyaux en Téflon sont nettoyés en faisant circuler successivement de l'eau Milli-Ro, une solution d'acide chlorhydrique (10 %), de l'eau MilliQ-UV, de l'alcool (méthanol, éthanol) et encore une fois de l'eau MilliQ-UV. Le support de filtre en acier inoxydable est lavé à l'eau avec un détergent, abondamment rincé avec de l'eau courante puis de l'eau MilliQ-UV. Après le branchement du support (sans filtre) avec la pompe, le système en circuit fermé est rincé, successivement avec de l'eau MilliQ-UV, du méthanol (pendant 20 min.) et de l'eau MilliQ-UV à la fin. Les filtres en fibre de verre (GF/F, Whatman) de 293 mm de diamètre sont emballés individuellement dans du papier d'aluminium et passés au four à 450°C pendant 8 h. Ces filtres sont utilisés pour récolter les matières en suspensions pour les analyses des contaminants organiques particuliers.

Technique d'échantillonnage

L'équipement doit être constitué de matériaux appropriés et doit permettre la collecte de grands volumes. Selon les besoins, l'échantillonnage peut être réalisé par pompage ou à l'aide d'une bouteille à prélèvement en inox. Les échantillons sont collectés dans des récipients en inox ou dans des bonbonnes en verre d'environ 25 litres.

Prélèvement à la pompe

Les prélèvements de sub-surface sont effectués par pompage au moyen de pompes en Téflon fonctionnant à l'air comprimé. Pour bien équilibrer le système avec l'eau de l'échantillon, le pompage est effectué pendant une dizaine de minutes avant le prélèvement effectif. Les récipients sont ensuite abondamment rincés (au moins 3 fois) avec l'échantillon avant de commencer le prélèvement proprement dit.

Volume de l'échantillon

Il s'agit de choisir le volume d'eau permettant la détection et la quantification des composés recherchés avec les techniques analytiques disponibles. Le volume de l'échantillon varie donc en fonction du domaine marin étudié, des contaminants recherchés et de la technique analytique utilisée. Les volumes d'eau nécessaires aux analyses des contaminants dissous sont de l'ordre de 10/15 litres.

Filtration

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction doit être faite entre contaminants dissous, totaux, ou particuliers selon le comportement spécifique dans l'eau du contaminant considéré.

On utilise des filtres en fibre de verre (Whatman GF/F) d'une porosité nominale de 0,7 μm et d'un diamètre de 293 mm. La filtration est effectuée avec une pompe et un support de filtre en acier inoxydable. Le système de filtration propre, déjà muni d'un filtre en fibre de verre, est rincé avec l'eau de l'échantillon avant la collecte effective du filtrat. L'eau filtrée est utilisée aussi pour rincer le récipient (2 à 3 fois) dans lequel l'échantillon filtré est récupéré. Pendant la filtration, on doit agiter souvent l'échantillon pour éviter le dépôt des particules sur les parois du récipient, et s'assurer à la fin de récupérer la totalité de l'échantillon. Pour les échantillons fortement chargés en matières en suspension (MES), il faut éviter le colmatage des filtres. En règle générale, on peut filtrer environ 20 litres d'eau avec un seul filtre de 293 mm si la charge en MES est égale ou inférieure à 250 mg/L. Les échantillons plus chargés sont filtrés avec plusieurs filtres. Le

colmatage d'un filtre se manifeste par la diminution du débit de filtration. Par contre, lorsque la charge en MES est assez faible, la filtration des échantillons peut s'effectuer directement en ligne avec le prélèvement (le système de prélèvement est alors connecté directement au support de filtre). Le support de filtre est rincé à l'eau Milli-Q-UV avant de placer un nouveau filtre.

5.2.2. Prélèvement de sédiments :

La capacité des sédiments à adsorber les contaminants présents dans le milieu dépend de certaines caractéristiques dont les principales sont la finesse des particules (exprimée par la granulométrie), la teneur en carbone organique, en carbonates, en aluminium, etc. On recherche donc en priorité des sédiments fins (vase ou vase sableuse). Il convient également de prélever sur chaque façade maritime quelques échantillons à granulométrie grossière (sable) à fins de normalisation des résultats. En matière de surveillance, l'échantillonnage concerne la couche sédimentaire superficielle, généralement le premier centimètre. Il convient d'utiliser un engin de prélèvement qui préserve la structure sédimentaire, sans mélanger les couches. Il existe de nombreux matériels répondant à cette exigence, en particulier les carottiers-boîtes ou tubes. Selon le contexte du prélèvement, en particulier la profondeur, différents engins pourront être utilisés. La benne Eckman est idéale pour un usage en rivière et dans les zones littorales marines où l'eau fait moins de deux mètres de profondeur.

Traitement du matériel et du flaconnage

Type	destination	Traitement
Piluliers en polystyrène cristal Spatules en polyéthylène ou Téflon	Métaux	Lavage au Teepol, rinçage. Immersion 3 jours dans HNO ₃ pour analyse à 10% (à 40°C ou 5 jours à froid) Rinçage à l'eau Milli-Q. Mise en sacs polyéthylène, par petites quantités. Ranger les spatules individuellement en sac polyéthylène.
Autres piluliers en polystyrène cristal	Granulométrie	Aucun traitement spécial. Les piluliers sont neufs et ne servent qu'une fois. Pour éviter les confusions sur le terrain, les bouchons de ces piluliers sont d'une couleur différente de ceux des métaux.
Piluliers en polystyrène cristal 40 ml	% H ₂ O densité	Tarage au 1/10ème de milligramme. Ils doivent être tarés SANS les bouchons, étiquette collée. La tare doit être inscrite sur l'étiquette.
bocaux en verre spatules inox feuilles d'aluminium	Contaminants organiques carbonates carbone organique	Calcination au four à 450°C pendant 8 heures. Fermeture des bocaux avec une feuille d'aluminium calcinée. Travailler avec les gants en coton et sur une feuille d'aluminium calcinée. Stockage des bocaux enveloppés dans une grande feuille d'aluminium calcinée par petites quantités. Lavage en machine des couvercles des bocaux, rinçage, séchage. Emballage par petites quantités dans une grande feuille d'aluminium non calcinée. Emballer les spatules calcinées dans une feuille d'aluminium calcinée, individuellement.

Prélèvement

En rivière et en mer sur zone découvrante, les prélèvements pourront être faits à pied sur directement avec les spatules. Par des fonds inférieurs à 3 mètres, on peut utiliser une benne de type Eckman avec son manche et une embarcation légère. Dans ce cas le moteur devra être arrêté lors des opérations de prélèvement et de conditionnement. Entre chaque utilisation la benne devra être enfilée dans un grand sac en polyéthylène et le bac contenant le flaconnage refermé. Par fonds de plus de 3 mètres il est nécessaire d'utiliser un navire hauturier capable de mettre à l'eau un carottier-boîte (par exemple de type Reineck). Le port des gants en polyéthylène ou nitrile est obligatoire lors des opérations de manipulation des échantillons. Ne pas manipuler la benne ou le carottier avec les gants qui serviront à manipuler le flaconnage. Les gants doivent être changés pour chaque prélèvement.

Dans tous les cas le prélèvement est effectué dans la couche superficielle du sédiment, généralement le premier centimètre. Le sédiment destiné à la mesure de la granulométrie et de la teneur en eau doit être prélevé dans la partie la plus périphérique de la carotte, qui a été en contact avec les parois de la boîte. Le

matériel destiné à l'analyse des métaux doit être prélevé dans la partie centrale. Enfin, la partie intermédiaire doit être prélevée pour l'analyse des contaminants organiques. Pour les contaminants organiques, la couche superficielle est prélevée à l'aide d'une spatule en acier inoxydable calcinée. L'échantillon est conditionné en bocaux de verre calcinés. Après chaque prélèvement, la spatule est rincée avec du méthanol et enveloppée dans une feuille d'aluminium calcinée.

Pour les métaux, la couche superficielle est prélevée à l'aide d'une spatule en polyéthylène, polypropylène ou Téflon et conditionnée dans un pilulier en polystyrène cristal traité comme indiqué au paragraphe 1. Le pilulier est emballé individuellement dans un sac polyéthylène fermé par un lien ou un noeud. Après chaque prélèvement, la spatule est rincée avec de l'eau milli-Q et rangée individuellement dans un sachet en polyéthylène neuf. Les spatules ne doivent jamais être manipulées sans gant.

Les piluliers et bocaux destinés à l'analyse des métaux et contaminants organiques sont congelés immédiatement à -20°C. Les autres piluliers sont conservés au réfrigérateur.

5.2.3. Prélèvements d'organismes

Le protocole décrit ci-dessous est applicable aux espèces les plus largement utilisées dans les réseaux de surveillance : bivalve et poisson.

5.2.3.1 Prélèvement de bivalves

Ils sont effectués en dehors de la période de reproduction des espèces cibles (lignes directrices OSPAR). Pour un point de prélèvement donné, les coquillages sont chaque fois collectés au même endroit. Pour chaque point, les individus prélevés doivent constituer un lot homogène en taille et reproductible d'un prélèvement à l'autre. Le nombre d'individus collectés dépend des contaminants à mesurer et de la quantité de chair fournie par les mollusques. En milieu marin, un échantillon doit comprendre un minimum de 50 moules ou 10 huîtres (lignes directrices OSPAR). Cependant, pour garantir la possibilité d'analyser de nombreux contaminants organiques, les échantillons devront en général être composés d'un nombre d'individus très supérieur à ces minima. Les coquillages sont rincés extérieurement à l'eau sur le lieu du prélèvement. Le délai entre le prélèvement et l'épuration doit être le plus court possible. Le transport des bivalves vivants se fait en caisse isotherme. Afin d'éliminer les fèces et pseudo-fèces, les coquillages vivants sont épurés le plus rapidement possible après le prélèvement. Pour cela ils sont placés pendant environ 24 heures dans de l'eau (ou eau de mer) provenant de la région de prélèvement et préalablement décantée

5.2.3.2 Prélèvements de poissons :

Les poissons peuvent être prélevés par toutes les méthodes de pêche : chalutage, pose de nasses, pêche électrique, pêche à la ligne etc... Les poissons, de taille homogène, sont emballés individuellement dans des sacs hermétiques et conservés au froid, éventuellement ils seront congelés si la dissection des échantillons est différée.

6. NORMES DE QUALITE ENVIRONNEMENTALE DES SUBSTANCES SELECTIONNEES

Selon la DCE, la NQE est définie comme la « *concentration d'un polluant dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement* ». Les critères de protection concernent les organismes pélagiques, les organismes benthiques, les organismes supérieurs susceptibles d'être contaminés par l'absorption d'organismes déjà contaminés (empoisonnement secondaire) et la santé humaine par la consommation de produits de la mer. Cette NQE est élaborée pour assurer la protection de l'environnement aquatique et de la santé humaine.

La Norme de Qualité Environnementale d'une substance est une valeur issue ou dérivée de la PNEC (Predicted No Effects Concentration) de cette substance. La PNEC représente la concentration calculée la plus forte n'entraînant pas d'effets sur l'écosystème et la santé humaine.

La NQE protège l'ensemble de l'écosystème et la santé humaine, la PNEC est une valeur d'écotoxicité aquatique.

Il arrive qu'on dispose de la PNEC sans que la NQE soit disponible. Dans ce cas, c'est la PNEC qui est présentée.

6.1 Normes de qualité des substances de l'état chimique (tableau 14)

Annexe X Annexe IX	Substance	NQE Moyenne annuelle Eaux douces de surface	NQE Moyenne annuelle Eaux marines
1	Alachlore	0.3	0.3
2	Anthracène	0.1	0.1
3	Atrazine	0.6	0.6
4	Benzène	10	8
5	Pentabromodiphényléther PBDE	0.0005	0.0002
6	Cadmium	0.08* <cd< 0.25*	0.2
7	C10-13 Chloroalcanes	0.4	0.4
8	Chlorfenvinphos	0.1	0.1
9	Chlorpyrifos / Ethylchlorpyrifos	0.03	0.03
10	1,2 Dichloroéthane	10	10
11	Dichlorométhane	20	20
12	Di(2éthylhexyl)phtalate DEHP	1.3	1.3
13	Diuron	0.2	0.2
14	Endosulfan	0.05	0.005
15	Fluoranthène	0.1	0.1
16	Hexachlorobenzène	0.01	0.01
17	Hexachlorobutadiène	0.1	0.1
18	Hexachlorocyclohexane $\alpha \beta \gamma \delta$	0.02	0.002
19	Isoproturon	0.3	0.3
20	Plomb	7.2	7.2
21	Mercure et MeHg	0.05	0.05
22	Naphtalène	2.4	1.2
23	Nickel	20	20
24	Nonylphénol (4-nonylphénol)	0.3	0.3
25	Octylphénol (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	0.1	0.01
26	Pentachlorobenzène	0.007	0.0007
27	Pentachlorophénol	0.4	0.4
28	Hydrocarbures aromatiques		
28	Benzo(a)Pyrène	0.05	0.05
28	Benzo(b)Fluoranthène		
28	Benzo(k)Fluoranthène	$\Sigma = 0.03$	$\Sigma = 0.03$
	Benzo(g,h,i)Pérylène		
28	Indéno(1,2,3cd)Pyrène	$\Sigma = 0.002$	$\Sigma = 0.002$
29	Simazine	1	1
30	Tributylétain-cation	0.0002	0.0002
31	Trichlorobenzène	0.4	0.4
32	Trichlorométhane(chloroforme)	2.5	2.5
33	Trifluraline	0.03	0.03
6 bis	Tétrachlorure de carbone	12	12
9 bis	Aldrine		
9 bis	Dieldrine		
9 bis	Endrine		
9 bis	Isodrine	$\Sigma = 0.005$	$\Sigma = 0.0005$
9 ter	Total DDT Para para DDT	0.025 0.01	0.025 0.01
29 bis	Tétrachloroéthylène	10	10
29 ter	Trichloroéthylène	10	10

 Tableau 14 : NQE des substances de l'état chimique en $\mu\text{g L}^{-1}$ issues de la Directive 2008/105. * en fonction de la dureté de l'eau

6.2 Normes de qualité des substances de l'état écologique

Les normes du tableau 15 sont provisoires elles sont issues de l'arrêté du 25 janvier 2010.

Eaux douces Eaux marines	substance	NQE provisoires
		Arsenic dissous
	Cuivre dissous	3.4
	Chrome dissous	1.4
	Zinc dissous	CaCO ₃ < 24 mg L ⁻¹ NQE = 3.1
		CaCO ₃ > 24 mg L ⁻¹ NQE = 7.8
	chlortoluron	5 µg L ⁻¹
	oxadiazon	0.75
	linuron	1
	2,4 D	1.5
	2,4 MCPA	0.1

Tableau 15 : NQE provisoires des substances de l'état écologique de la liste métropolitaine en µg L⁻¹

6.3 Normes de qualité des substances susceptibles de rejoindre les substances prioritaires de l'état chimique

La chlordécone est proposée comme substance susceptible d'intégrer les substances prioritaires de l'état chimique.

Eaux douces	substance	NQE /PNEC
		Chlordécone
	Chlordecone 5 hydroxy	nd
	AMPA	80
	bentazon(e)	NQE = 0.1
	bisphénol A	1.6
	dicofol	nd
	EDTA	nd
	cyanure libre	nd
	glyphosate	20
	mecoprop	NQE = 22
	musc xylene	1.1
	sulfonate de perfluorooctane (SPFO)	nd
	quinoxifène	nd
	dioxines	nd
	PCB	nd

A noter que la NQE biote de la chlordécone est établie à $20 \mu\text{g kg}^{-1}$

Tableau 21 : Normes (en $\mu\text{g L}^{-1}$) concernant les substances susceptibles de rejoindre la liste des substances prioritaires de l'état chimique (annexe III de la Directive CE 2008/105). **NQE en gras, PNEC en italique.**

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
téléphone
www.onema.fr

Partenaire
Adresse

Numéro de

Site web

Titre court, auteur(s) [sur les pages sans en-tête]