

Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE): substances DCE et pharmaceutiques

Action Aquaref n° IIB- 1b Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse

Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N., Budzinski H.

Janvier 2015

Programme scientifique et technique
Année 2014

Rapport final

En partenariat avec

Avec l'approbation de

et le soutien de



Avec l'approbation de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013.

Auteur (s) :

Jean-Louis Gonzalez et Louise Foan

Ifremer, Département RBE Unité "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Centre de Méditerranée, ZP de Brégaillon CS 20330- 83507 La Seyne/mer cedex

jean.louis.gonzalez@ifremer.fr

louise.foan@ifremer.fr

Anne Togola

BRGM, LAB/ENV, Centre de recherche d'Orléans

3 av Claude Guillemin, 45060 ORLEANS CEDEX

a.togola@brgm.fr

Emmanuelle Uher

Irstea, UR HBAN Hydrosystèmes et bioprocédés, 1 rue Pierre-Gilles de Gennes, CS 10030 - 92761

Antony cedex

emmanuelle.uher@irstea.fr

Julien Guyomarch,

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

julien.guyomarch@cedre.fr

Dominique Munaron

Ifremer Laboratoire "Environnement et Ressources du Languedoc-Roussillon", Avenue Jean

Monnet, BP 171, 34203 SETE cedex.

dominique.munaron@ifremer.fr

Nathalie Tapie et Hélène Budzinski

Université de Bordeaux 1, EPOC, UMR 5805, 351 crs de la Libération, 33405 Talence

n.tapie@epoc.u-bordeaux1.fr

h.budzinski@epoc.u-bordeaux1.fr

Vérification du document :

François Lestremau

Ineris

Francois.lestremau@ineris.fr

Sophie Lardy-Fontan

LNE

sophie.lardy-fontan@lne.fr

Cécile Miège

Irstea - Groupement de Lyon

cecile.miege@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

ONEMA-DAST, Le Nadar Hall C - 5 square Nadar - 94300 Vincennes

Etablissement : Philippe Nicolas, Philippe.Nicolas@ifremer.fr Ifremer, RBE, Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie - Rue de l'Île d'Yeu, BP 21105, 44311 Nantes Cedex 03

Référence du document : Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H. - Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques - Rapport final AQUAREF 2015 - 96 p.

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	France
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

SOMMAIRE

Glossaire	10
Synthèse pour l'action opérationnelle.....	12
I. Introduction.....	16
II. Les techniques d'échantillonnage passif.....	16
II.1. Intérêt	16
II.2. Présentation des techniques utilisées.....	18
II.3. Contaminants chimiques mesurés	19
II.4. Aspects réglementaires	19
III. Mise en place des campagnes "grande échelle"	23
III.1. Campagnes milieu marin	23
III.1.1. Méditerranée	23
III.1.2. La Réunion	30
III.1.3. Mayotte	31
III.1.4. Guyane	33
III.2. Campagnes milieu continental / eaux de surface	37
III.3. Campagnes milieu continental / eaux souterraines.....	38
III.4. Stratégie d'échantillonnage.....	40
III.4.1. Différentes procédures de mises à l'eau et types de mouillages	41
III.4.1.1. Campagnes menées par l'Ifremer.....	41
III.4.1.2. Campagne menée par l'Irstea	45
III.4.1.3. Campagne menée par le BRGM.....	47
III.4.2. Récupération des EP.....	46
III.5. Faisabilité des campagnes "grande échelle".....	48
III.5.1. Formation préalable.....	48
III.5.2. Déploiement et récupération des EP.....	48
III.5.3. Conditionnement.....	50
III.6. Estimation des coûts.....	52
IV. Résultats des campagnes "grande échelle".....	53
IV.1. Faits marquants	53
IV.2. Bilan des substances analysées et quantifiées par campagne	57
IV.3. Bilan des concentrations mesurées	57
IV.4. Bilan de la fréquence de quantification des différents composés mesurés	57
V. Conclusions.....	66
Références.....	68
Annexe 1: Techniques d'échantillonnage passif mises en oeuvre dans le cadre des campagnes "grande échelle"	75
Annexe 2: Contaminants chimiques mesurés et échantillonneurs passifs utilisés lors des campagnes menées par l'Ifremer, l'Irstea et le BRGM (classés par familles de composés)..	85
ANNEXE 3: Exemple de tableau bilan d'une campagne "grande échelle" (Méditerranée 2009).....	90

TITRE : BILAN DES OPERATIONS "GRANDE ECHELLE" (UTILISATION des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : SUBSTANCES DCE ET PHARMACEUTIQUES

AUTEUR (S) : Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N., Budzinski H.

RESUME

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

Mots clés (thématique et géographique) : Directive Cadre sur l'Eau (DCE), contaminants chimiques, échantillonneurs passifs, DGT, POCIS, SPMD, SBSE, campagnes grande échelle.

TITLE: REPORT ON "LARGE SCALE" OPERATIONS (USING PASSIVE SAMPLERS DGT, POCIS, SPMD, SBSE): WFD SUBSTANCES AND PHARMACEUTICAL COMPOUNDS

AUTHOR(S): Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N., Budzinski H.

ABSTRACT

Since 2008, chemical status of coastal, transitional, continental water and groundwater bodies has been assessed at a "large scale" by passive sampling techniques developed by the Ifremer (in collaboration with the CEDRE and the EPOC-LPTC laboratory Bordeaux I University), the Irstea and the BRGM. With passive sampling techniques (DGT, POCIS, SPMD, SBSE), concentrations of numerous pollutants (trace metals, hydrophilic and hydrophobic organic compounds) in their "dissolved" forms are measured. The studies showed the operational assets of these systems, as low quantification limits required by the WFD are reached and ensure measurement of metals and organic pollutants at trace levels, which are generally difficult to quantify with classical methods (particularly in marine waters). These techniques are also easy to implement by trained staff, reduce costs (in particular the transport costs).

Key words (thematic and geographical area): Water Framework Directive (WFD), pollutants, passive samplers, DGT, POCIS, SPMD, SBSE, large scale campaigns.

Glossaire

- Analyte: substance ou composé analysé.
- Echantillonnage "conventionnel" ou "classique": échantillonnage par prélèvement ponctuel (à l'instant t) d'un volume d'eau.
- Echantillonnage intégratif: échantillonnage sur une durée d'exposition donnée qui peut être, par exemple, de 21 j pour les POCIS ou de quelques heures à plusieurs jours pour les DGT. Ce type d'échantillonnage permet d'obtenir une concentration intégrée dans le temps, moyennée sur la durée d'échantillonnage.
- Echantillonnage passif: toute technique d'échantillonnage basée sur la libre circulation des molécules d'analyte du milieu échantillonné vers une phase réceptrice du fait de la différence entre les potentiels chimiques de la substance à analyser dans les deux milieux. Le flux net de molécules d'analyte vers la phase réceptrice se produit sans la nécessité d'aucune source autre que la différence de potentiel chimique (Vrana *et al*, 2005). A l'usage, le terme de "passif" est devenu un terme dédié à l'usage des échantillonneurs intégratifs. A noter que les techniques SBSE et SPE, sur le terrain comme en laboratoire, fonctionnent aussi par diffusion chimique passive.
- Fraction "colloïdale": fraction dans la colonne d'eau définie opérationnellement par le seuil de filtration. Par définition, on considère que les composés (macromolécules, micro particules...) dont la taille est comprise entre 0,45 µm et 1 µm font partie de la fraction colloïdale.
- Fraction "DCE": elle correspond à la fraction totale (eau brute, non filtrée) pour les substances organiques hydrophobes, et à la fraction "dissoute" pour les métaux (après filtration de l'eau brute à 0,45 µm).
- Fraction "dissoute": fraction dans la colonne d'eau définie opérationnellement par le seuil de filtration. Par définition, on considère que les composés dont la taille est inférieure à 0,45 µm font partie de la fraction "dissoute".
- Fraction "labile": fraction définie opérationnellement par le mode d'échantillonnage. Par exemple, dans le cas de la technique DGT la fraction échantillonnée permet de mesurer une concentration en métal "labile" définie opérationnellement. En effet, les métaux "dissous" se trouvent sous forme ionique libre, inorganique ou organique (complexés à des substances humiques, protéines,...). L'ensemble des complexes métalliques de la solution peut diffuser dans le gel du DGT (dont la porosité limite la diffusion des complexes organiques de taille importante). Au cours de la migration dans le gel diffusif, certains complexes se dissocient (en fonction de l'affinité du métal pour la résine par rapport à la molécule à laquelle il était associé) et le cation se fixe sur la résine. Ces complexes qui se dissocient sont dits "labiles" et sont échantillonnés par le DGT.
- Fraction "particulaire": fraction dans la colonne d'eau définie opérationnellement par le seuil de filtration. Par définition, on considère que les composés dont la taille est supérieure à 0,45 µm font partie de la fraction "dissoute".
- Fraction "totale" ou "brute": fraction dans la colonne d'eau qui comprend les fractions dissoutes, colloïdales et particulaires (i.e. les matières en suspension)

Synthèse pour l'action opérationnelle

Depuis 2008, le recours à l'échantillonnage passif a permis de mesurer les concentrations en éléments traces métalliques et en polluants organiques présents sous forme "dissoute" dans différents types de masses d'eau :

- eaux côtières et de transition de la façade Méditerranéenne, de La Réunion, de Mayotte et de Guyane (Ifremer en collaboration avec le CEDRE et le laboratoire EPOC-LPTC) ;
- eaux de surface du bassin de la Seine (Irstea) et des rivières Yèvre et Vilaine (BRGM) ;
- eaux souterraines de Trois fontaines et de la source du Loiret (BRGM).

Le présent rapport fait un bilan des informations apportées par ces opérations.

° *Principaux acquis transférables obtenus*

° *Les sites et contextes investigués*

Ce document synthétise lieux et dates des campagnes, nombre et types de masses d'eaux prospectées, types d'échantillonneurs passifs (EP) utilisés, ainsi que les familles de polluants analysés. Les différentes stations de mesure sont localisées sur des cartes. Les caractéristiques des stations (noms, coordonnées géographiques et profondeur de la colonne d'eau à marée basse) sont également compilées. répertoriées dans des tableaux.

° *Les substances recherchées*

Sur l'ensemble des campagnes considérées, un total de 233 contaminants a été analysé, dont 6 alkylphénols, 21 HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) , 9 métaux, 151 pesticides, 15 congénères de PCB (polychlorobiphényles) et 31 substances pharmaceutiques.

En ce qui concerne les eaux de surface continentales, 21 substances prioritaires et dangereuses prioritaires ont été mesurées par échantillonnage passif lors des campagnes "grande échelle" menées par l'Irstea et le BRGM (51% des substances prioritaires).

25 substances prioritaires et dangereuses prioritaires ont été mesurées par échantillonnage passif lors des campagnes "grande échelle" menées par l'Ifremer en milieu marin (soit 74% des substances qui doivent être suivies). Ainsi, seules 9 substances prioritaires n'ont pas été mesurées jusqu'à présent lors les campagnes "grande échelle" en milieu marin : pentabromodiphényléther, C10-13 chloroalcanes, diéthylhexylphtalate (DEHP), hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène, pentachlorophénol, tributylétain et trichlorobenzène.

Jusqu'à présent, les campagnes n'ont suivi que 3 éléments traces métalliques sur 4 et une seule substance synthétique (linuron) des 5 spécifiques de l'état écologique des masses d'eau.

Dans le cadre de la campagne temporelle menée par le BRGM, 76 pesticides ont été surveillés dans les eaux souterraines.

° *Les données de contaminations observées et capitalisées*

Afin de constituer une base de données, des tableaux bilans ont été réalisés et sont annexés au présent rapport.

Ils permettent de recenser pour chaque campagne les EP utilisés et leurs durées d'exposition, les composés analysés et quantifiés, le nombre de masses d'eau prospectées et celles où les substances ont été quantifiées, la méthode de calcul des concentrations dans la masse d'eau.

Les concentrations mesurées dans l'échantillonneur (ng.g^{-1}) et/ou les teneurs correspondantes calculées dans la masse d'eau (ng.L^{-1}) sont répertoriées.

Pour les études de tendances spatiales, les concentrations moyennes, minimales, maximales, ainsi que l'écart type des concentrations sont présentées par campagne, sur l'ensemble des masses d'eau étudiées et par type de masse d'eau.

Les données obtenues permettent aussi de faire le bilan campagne par campagne de la fréquence de quantification des différents composés recherchés ou pour l'ensemble des campagnes réalisées.

Ce bilan indique notamment que des substances comme les métaux ont été quantifiés quasi-systématiquement dans l'ensemble des eaux prospectées; que la plupart des pesticides "hydrophiles" échantillonnés par POCIS ou des PCBs échantillonnés par SBSE ne sont pas quantifiés malgré des LQ relativement basses. Pour les autres familles de composés les taux de quantification sont très variables.

Lors de la réalisation des campagnes "grande échelle", certaines substances ont été sujettes à des dépassements de NQE. L'Ifremer a observé des dépassements des NQE dans les eaux de transition et/ou côtières pour les composés suivants:

- un alkylphénol : le 4-tert-octylphénol (4-OP);
- des HAP: benzo(b+k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3,-cd)pyrène et benzo(g,h,i)pérylène;
- des pesticides organochlorés: cyclodiènes (aldrine + dieldrine + endrine + isodrine), endosulfan, hexachlorocyclohexane (α , β , γ , δ -HCH), DDT total (4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT).

Très peu de dépassements des NQE ont été observés dans les eaux douces de surface. Dans les eaux souterraines, des dépassements de la valeur seuil de $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$ ont été mis en évidence pour l'atrazine et la deséthylatrazine et de manière plus anecdotique pour le chlorotoluron et la propyzamide.

° Les retours d'expérience opérationnels

Les taux de perte des DGT (de 0 à 11%) sont généralement plus faibles à ceux des POCIS (de 0 à 80%), du fait d'une période d'exposition plus courte.

Certains sites en milieu côtier et de transition, du fait des conditions hydrodynamiques ou de la fréquence de passage, nécessitent la mise en place de mouillages spécifiques. Différentes solutions peuvent être envisageables et sont présentées dans ce rapport, en fonction des sites et des possibilités logistiques.

La phase terrain et la phase de conditionnement pour envoi s'avèrent relativement chronophages. La protection des POCIS au cours du transfert entre les sites de prélèvement et les laboratoires d'analyse a été problématique, et a nécessité l'application de techniques de conditionnements spécifiques.

L'Ifremer a mené un transfert de ces techniques au niveau local au sein de formations ponctuelles, préalables aux opérations de mise en place et de récupération des échantillonneurs. Actuellement, la plupart des opérations de terrain et de laboratoire inhérentes à une campagne d'échantillonnage passif sont maîtrisées localement (préparation des échantillonneurs avant les campagnes, déploiement sur le terrain, conditionnement après récupération), ce qui permet d'optimiser la logistique et la qualité des résultats.

La phase terrain des campagnes menées dans les eaux continentales n'a pas posé de difficultés particulières. Des limites ont été constatées à l'emploi des SPMD dans des milieux où les échanges entre SPMD et eau sont très lents (eaux stagnantes par exemple).

D'une façon générale il s'avère préférable de ne pas utiliser les techniques d'échantillonnage passif de façon ponctuelle, mais plutôt dans le cadre de campagnes à l'échelle régionale, afin d'optimiser le temps "terrain" et de rationaliser les coûts. Il est à souligner l'obtention relativement rapide des résultats.

Le présent document propose des chiffreages qui montrent que dans des conditions d'usage "à grande échelle", les techniques d'échantillonnage présentées ont un coût équivalent en ce qui concerne le matériel et l'analyse, par rapport à un échantillonnage ponctuel d'eau.

Mais dans le contexte particulier des DOMs, le rapport indique que les échantillonneurs testés permettaient de réaliser une économie substantielle par rapport aux prélèvements ponctuels d'eau, liée principalement à la réduction importante des coûts de transport des échantillons vers la métropole. Ainsi les frais de transport entre la Réunion et les laboratoires d'analyses en métropole ont été estimés à 28% du coût total pour les techniques "classiques", contre 1% pour l'échantillonnage passif. D'autre part, le rapport coûts/résultats obtenus est nettement amélioré pour certaines substances du fait des facteurs de concentration obtenus grâce à ces techniques.

I. Introduction

La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) 2000/60/CE vise à garantir ou à restaurer d'ici 2015 le bon état chimique des masses d'eau. Les États membres doivent veiller à la mise en place de programmes de surveillance des eaux afin de dresser un tableau cohérent et complet de l'état des eaux au sein de chaque district hydrographique.

Depuis 2008, en complément des dispositifs réglementaires de surveillance chimique basés sur des prélèvements d'eau ponctuels, les niveaux de contamination chimique de masses d'eau françaises ont aussi été évalués "à grande échelle" par d'autres techniques d'échantillonnage (DGT, POCIS, SPMD, SBSE), développées par l'Ifremer, l'Irstea et le BRGM, en collaboration avec le CEDRE (Brest) et le laboratoire EPOC-LPTC (Université de Bordeaux 1). Le recours à l'échantillonnage passif a permis de mesurer les concentrations en éléments traces métalliques et en polluants organiques présents sous forme "dissoute" dans différents types de masses d'eau:

- eaux côtières et de transition de la façade Méditerranéenne, de La Réunion, de Mayotte et de Guyane (Ifremer en collaboration avec le CEDRE et le laboratoire EPOC-LPTC);
- eaux de surface du bassin de la Seine (Irstea) et des rivières Yèvre et Vilaine (BRGM);
- eaux souterraines de Trois fontaines et de la source du Loiret (BRGM).

Les campagnes "grande échelle" menées par l'Ifremer et l'Irstea consistent en des études des tendances spatiales de la contamination en polluants, tandis que celles réalisées par le BRGM concernent des suivis temporels sur une année de mesures. De nombreuses substances de la liste de la DCE ont pu être mesurées ainsi que des composés émergents.

Ce rapport a pour objectif de faire le bilan des différentes campagnes "grande échelle" réalisées. Cette contribution à la mise en place de la DCE permet de réaliser une synthèse et un transfert de l'expérience acquise dans le cadre de projets de type "tests à grande échelle de l'opérationnalité des techniques d'échantillonnage passif" (financés par les Agences de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, Seine-Normandie et Loire-Bretagne, le Conseil Général du Loiret et les DEAL de la Guyane, la Réunion, Mayotte, Martinique). La synthèse a pour ambition de proposer une stratégie afin de faire progresser et de promouvoir l'utilisation de techniques d'échantillonnage alternatives dans les programmes de surveillance.

Le rapport fait tout d'abord le point sur les techniques d'échantillonnage passif mises en œuvre dans les différents exercices "grande échelle" considérés : leur intérêt, les dispositifs utilisés, les protocoles de traitement et d'analyse appliqués ainsi que les composés analysés. Dans un deuxième temps, les principales campagnes «"grande échelle" effectuées entre 2008 et 2011 sont présentées (localisation des sites d'étude, déploiement des échantillonneurs passifs, opérations menées localement, difficultés...)¹. La dernière partie est consacrée à l'analyse critique des résultats obtenus, en particulier à la présentation des faits marquants tels que les dépassements de Normes de Qualité Environnementale (NQE). Afin de constituer une base de données, des tableaux bilans ont été réalisés dans Excel pour chaque campagne mise en œuvre et pour chaque composé quantifié. Quelques exemples seront présentés dans ce rapport.

II. Les techniques d'échantillonnage passif

II.1. Intérêt

En milieu aquatique, la plupart des contaminants chimiques sont présents dans la masse d'eau, en fonction de leurs propriétés, sous forme dissoute et/ou sur la fraction particulaire. L'une des principales limites au suivi en routine et à fréquence élevée de la contamination chimique des masses d'eau est liée au fait que la plupart des composés à analyser sont présents à l'état de traces dans une matrice complexe (notamment dans le cas de l'eau de mer ou des eaux usées).

¹ Des résultats récents viennent compléter ces éléments: cf. "Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises- Rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales de la métropole et des DOM", A.Abarnou, G.Bocquené et collaborateurs, Convention ONEMA/Ifremer du 29 juin 2012, Décembre 2013.

L'analyse par les techniques "classiques" repose sur l'utilisation de techniques d'échantillonnage rigoureuses et contraignantes et la mise en œuvre de méthodes d'extraction/concentration et d'analyses instrumentales complexes (Figure 1). La plupart des approches "classiques" mesurent ponctuellement la concentration "totale" ou pseudo totale du contaminant (sous forme dissoute et/ou particulaire). Ce type d'échantillonnage induit un certain nombre de difficultés analytiques et suscite des questionnements par rapport à la validité et la représentativité des résultats obtenus :

- Les méthodes analytiques développées jusqu'à présent ne permettent pas d'atteindre les limites de quantification requises par la DCE notamment pour les milieux côtiers. Par exemple, une étude statistique des premières données acquises par l'agence Loire-Bretagne dans le cadre de la surveillance chimique pour la DCE (avril 2008 - janvier 2009) a mis en évidence que seulement 221 mesures étaient supérieures aux limites de quantification (LQ) sur 21952 mesures réalisées, soit 1% de résultats exploitables (Claisse, 2009).

- La validité des résultats obtenus est souvent discutée à cause d'éventuelles contaminations des échantillons, ainsi que des pertes ou des transformations d'analytes, lors du prélèvement, du transport et du stockage (Wolska *et al.*, 2005 ; Konieczka et Namiesnik, 2010).

- La représentativité de l'échantillon peut être discutable. En effet, l'échantillonnage ponctuel peut se révéler problématique par rapport à l'hétérogénéité spatiale et temporelle des milieux aquatiques. Cette approche est souvent insuffisante pour appréhender les niveaux de contamination, notamment dans le cas d'événements fugaces (crues, rejets ponctuels...) (Ort *et al.*, 2010).

De plus, l'analyse de la concentration sous forme "dissoute" et/ou particulaire donne assez peu d'indications sur la spéciation du contaminant, responsable de son devenir, sa biodisponibilité et sa toxicité (Vrana *et al.*, 2005).

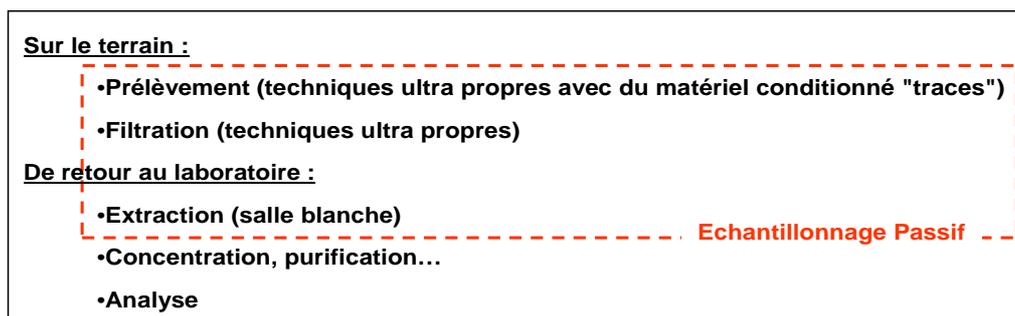


Figure 1. Etapes nécessaires pour réaliser l'analyse des contaminants métalliques et organiques sous forme dissoute: comparaison des techniques "classiques" et de l'échantillonnage passif.

L'utilisation d'échantillonneurs passifs (EP) permet, de réduire une partie des difficultés et du coût liées à l'échantillonnage et la préparation avant analyse des contaminants à l'état de traces dans les eaux (conditionnement du flaconnage nécessaire, filtration, techniques d'extraction-concentration en salle blanche avant analyse). On distingue deux types d'échantillonneurs passifs: les échantillonneurs intégratifs, disposés *in situ* afin d'extraire et de concentrer les contaminants directement dans le milieu étudié (DGT, POCIS, SPMD), et les échantillonneurs utilisés *ex situ*, tels que la SBSE, qui permettent d'extraire les contaminants d'échantillons ponctuels d'eau directement après leur prélèvement, et qui permettent d'éviter le transport et le stockage de volumes d'eau importants.

Les concentrations mesurées grâce aux échantillonneurs passifs sont représentatives de la concentration des contaminants dans l'eau. Il est à noter que la fraction échantillonnée est variable en fonction des échantillonneurs.

Par rapport aux techniques "classiques", l'échantillonnage passif permet de perturber au minimum la spéciation des contaminants échantillonnés et présente l'avantage de pouvoir être mis en œuvre rapidement par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé pour une utilisation correcte. Les opérations de mise en place et de récupération de ces dispositifs ne requièrent qu'une intervention physique limitée et l'absence de besoins en sources d'énergie extérieures (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration...). Ces techniques sont pratiques et faciles à mettre en œuvre dans de nombreuses conditions de "terrain". Il faut aussi noter que l'utilisation de ces échantillonneurs passifs respecte les principes de la "chimie verte" car ces techniques permettent, dans la plupart des cas, de réduire de façon importante (voire

d'éliminer) les volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes "classiques" (Lohmann *et al.*, 2012 ; Mathon *et al.*, 2011 ; Mazzella *et al.*, 2011 ; Miège *et al.*, 2011a, 2012a; Tapie *et al.*, 2011a).

La finalité de ces outils est de pouvoir fournir une évaluation fiable, rapide et à moindre coût de la contamination des masses d'eau. A partir des données de concentration dans les échantillonneurs, il est possible d'évaluer une concentration dans l'eau sous forme "dissoute" opérationnellement définie, et peuvent être utilisés pour les eaux souterraines et les eaux de surface (continentales et marines).

II.2. Présentation des techniques utilisées

Dans le cadre des opérations "grande échelle" recensées dans ce travail, les principales familles de substances prioritaires de la DCE ont été surveillées : éléments traces métalliques, pesticides, hydrocarbures aromatiques polycycliques et alkylphénols. Des composés émergents, les substances pharmaceutiques, ont également été surveillés lors de certaines campagnes.

Parmi les échantillonneurs passifs les plus utilisés, on peut citer les DGT (*Diffusive Gradient in Thin films*) pour les composés métalliques, ainsi que les SPMD (*Semi-Permeable Membrane Device*), LDPE (*Low Density PolyEthylene*), MESCO (*Membrane-Enclosed Sorptive COating*), silicone rod ou encore SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*) pour les composés organiques hydrophobes, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB) et les pesticides organochlorés (OCP). Les PDBs (*Passive Diffusion Bag*) sont utilisés pour les composés organiques volatils. D'autres systèmes, tels que les POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*), les PDBet les Chemcatcher®, permettant l'échantillonnage de familles de composés organiques non polaires et polaires, incluant les pesticides, les produits pharmaceutiques et vétérinaires et autres polluants émergents (retardateurs de flamme, alkylphénols...), ont été développés plus récemment. Les domaines d'application de la plupart de ces dispositifs par rapport à la polarité des composés organiques (caractérisée par le coefficient de partage octanol/eau, LogK_{ow}) sont indiqués dans la Figure 2.

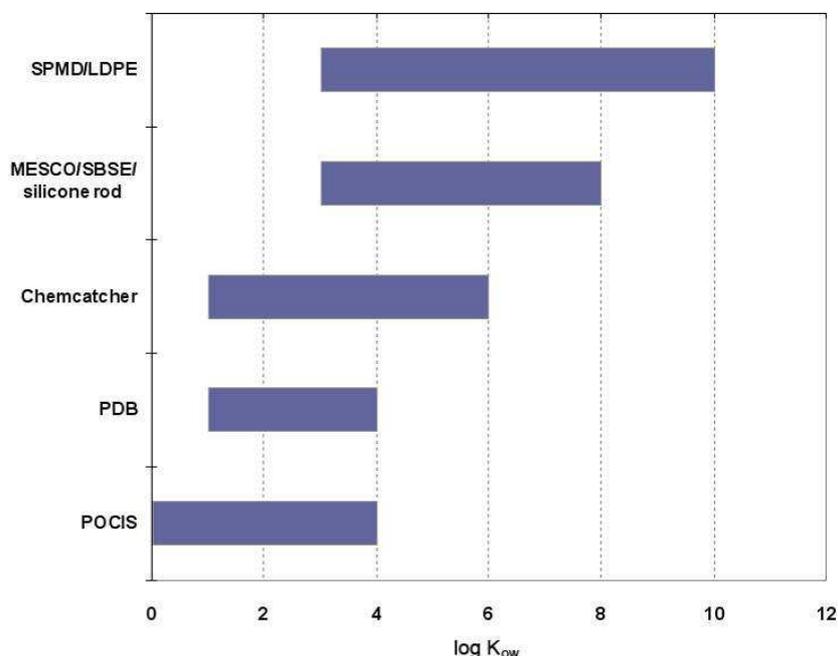


Figure 2. Domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques (Source : Mazzella *et al.*, 2011 ; d'après Vrana *et al.*, 2005).

Dans le cadre des opérations "grande échelle", l'utilisation de trois types d'échantillonneurs intégratifs, dont les seuils de coupure (en termes de taille des "particules" échantillonnées) sont présentés en Figure 3, a permis de couvrir un large champ de molécules susceptibles de contaminer le milieu continental et marin:

- Les DGT ont permis d'obtenir la concentration des métaux les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques);

- Les POCIS ont permis de mesurer des composés organiques hydrophiles (pesticides, alkylphénols et substances pharmaceutiques) présents en phase dissoute et sous forme de colloïdes de petite taille.
- Les SPMD ont permis d'analyser les concentrations de composés organiques hydrophobes (HAP, PCB, OCP) présents en phase dissoute exclusivement.

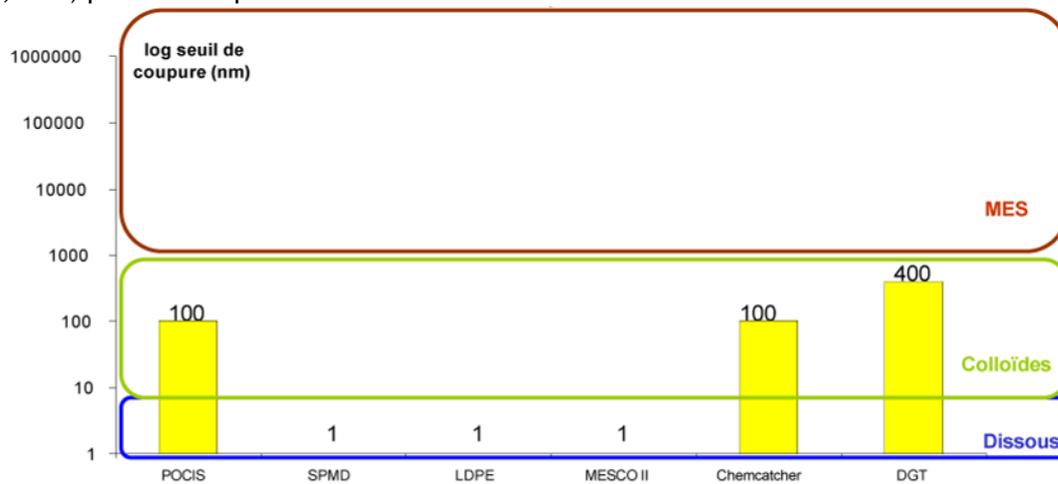


Figure 3. Seuils de coupure théoriques de différents échantillonneurs intégratifs et seuils de fractionnement des différents compartiments de l'environnement (dissous, colloïdes et matières en suspension) (Source : Mazzella *et al.*, 2011 ; d'après Allan *et al.*, 2006 ; Lardy-Fontan et Lalere, 2010 ; Vrana *et al.*, 2005).

La technique SBSE a également été utilisée afin de mesurer les polluants organiques hydrophobes (HAP, PCB et OCP). Cette technique est appliquée *ex situ*, sur des échantillons ponctuels (c.f. Annexe 1). La fraction échantillonnée par SBSE donnerait une bonne approximation de la fraction "biodisponible" des contaminants sous forme dissoute et colloïdale, ainsi que de la partie la plus "labile" associée aux particules (Gonzalez *et al.*, 2012a).

Les caractéristiques des différents échantillonneurs utilisés lors des campagnes "grande échelle" (DGT, POCIS, SPMD et SBSE) ainsi que les conditions de traitement et d'analyse de ces échantillonneurs sont présentés dans l'annexe 1. Des informations complémentaires sur ces techniques sont disponibles dans les fiches AQUAREF (2008a, 2008b, 2009, 2010).

II.3. Contaminants chimiques mesurés

Sur l'ensemble des campagnes effectuées jusqu'à présent, un total de 233 contaminants a été analysé, dont 6 alkylphénols, 21 HAP, 9 métaux, 151 pesticides, 15 congénères de PCB et 31 substances pharmaceutiques. L'annexe 2 répertorie ces substances en fonction des organismes en charge des campagnes et précise quels échantillonneurs ont été utilisés afin de les mesurer dans les différentes masses d'eau.

II.4. Aspects réglementaires

La DCE définit la Norme de Qualité Environnementale (NQE) comme étant "la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement". Des NQE ont été définies par la DCE afin de garantir le bon état chimique et écologique des masses d'eau. Les normes sont établies en concentration moyenne annuelle et, pour certaines substances, également en concentration maximale admissible. Elles s'appliquent sur eau brute (non filtrée), à l'exception des métaux pour lesquels elles se rapportent à la fraction dissoute, obtenue par filtration de l'eau brute à travers un filtre de porosité 0,45 µm ou par tout autre traitement préliminaire équivalent (Arrêté du 25/01/10).

A titre indicatif, les concentrations mesurées avec les techniques d'échantillonnage passif peuvent être comparées à ces NQE. En ce qui concerne les échantillonneurs intégratifs utilisés (DGT, POCIS, SPMD), la fraction échantillonnée est différente de celle mesurée dans les échantillons ponctuels filtrés. Dans le cas des métaux et des composés hydrophiles, les NQE existantes servent

surtout de "niveau de référence ". Etant donné les seuils de coupure de ces échantillonneurs (Figure 3) par rapport à une mesure ponctuelle (filtrée à 0,45 µm), les concentrations seront inférieures à celles mesurées dans une eau filtrée qui comprend toutes les espèces "dissoutes" (y compris les complexes organiques et minéraux, ainsi que les formes colloïdales et les particules de taille inférieure à 0,45 µm). Ainsi une concentration mesurée par les échantillonneurs intégratifs qui dépasserait la NQE a de fortes chances d'indiquer qu'il y aurait aussi un dépassement si la concentration avait été mesurée après filtration. Par contre, le non dépassement des NQE par les valeurs obtenues avec les EP n'est pas à considérer à l'heure actuelle comme gage de bonne qualité chimique des eaux. Il serait intéressant dans l'avenir de définir de nouvelles NQE spécifiques des fractions échantillonnées par les EP.

Dans le cas de la technique SBSE, les concentrations mesurées peuvent être comparées aux NQE car cette technique est la plus "DCE compatible", l'extraction étant réalisée sur un échantillon ponctuel d'eau brute comme le demande la directive pour les contaminants hydrophobes.

Afin de définir le bon état chimique des masses d'eau, 41 substances sont contrôlées : 8 substances "dangereuses prioritaires" (annexe IX de la DCE) et 33 substances "prioritaires" (annexe X de la DCE). Des NQE spécifiques à ces substances sont définies pour les eaux de surface continentales et les eaux littorales (de transition et côtières) dans l'annexe I de la directive fille 2008/105/CE.

En ce qui concerne les eaux de surface continentales, 21 substances prioritaires et dangereuses prioritaires ont été mesurées par échantillonnage passif lors des campagnes "grande échelle" menées par l'Irstea et le BRGM (51% des substances prioritaires). Les NQE de ces composés sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Normes de Qualité Environnementales (NQE) dans les eaux de surface continentales pour les composés mesurés par l'Irstea (DGT, SPMD) et le BRGM (POCIS) faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE.

	NQE-MA	NQE-CMA	LQ requise
	Eaux de surface continentales (ng.L ⁻¹)	Eaux de surface continentales (ng.L ⁻¹)	30% de la NQE-MA (ng.L ⁻¹)
Métaux (DGT)			
Cd (selon la dureté de l'eau)	< 80 - 250	450 - 1 500	27
Pb	7 200	s.o.	2 400
Ni	20 000	s.o.	6 667
Pesticides (POCIS)			
Alachlore	300	700	100
Atrazine	600	2 000	200
Diuron	200	1 800	67
Isoproturon	300	1 000	100
Simazine	1 000	4 000	333
Pesticides (SPMD)			
Pesticides cyclodiènes (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)	Σ=10	s.o.	3
Endosulfan	5	10	1,7
Hexachlorocyclohexane (α, β, γ, δ-HCH)	Σ=20	Σ=40	7
DDT total (4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT)	25	s.o.	8
para-para-DDT (4,4'-DDT)	10	s.o.	3
Hexachlorobenzène (HCB)	10	50	3
HAP (SPMD)			
Anthracène	100	400	33
Fluoranthène	100	1 000	33
Benzo(b+k)fluoranthène	Σ=30	s.o.	10
Benzo(a)pyrène	50	100	17
Benzo(g,h,i)pérylène + Indéno(1,2,3-cd)pyrène	Σ=2	s.o.	0,7

NQE-MA : Moyenne Annuelle ; NQE-CMA : Concentration maximale admissible ; LQ : limite de quantification ; s.o. : sans objet. Lorsque les NQE-CMA sont indiquées comme "sans objet", les valeurs retenues pour les NQE-MA sont considérées comme assurant une protection contre les pics de pollution à court terme dans les rejets continus, dans la mesure où elles sont nettement inférieures à celles définies sur la base de la toxicité aiguë.

En milieu marin, 34 substances prioritaires et dangereuses prioritaires doivent être suivies, car il n'est pas pertinent de suivre les 7 substances suivantes du fait de leur volatilité : benzène, 1,2-dichloroéthane, dichlorométhane, chloroforme, tétrachlorure de carbone, tétrachloroéthylène et trichloroéthylène (Claisse, 2009).

Jusqu'à présent, 25 substances prioritaires et dangereuses prioritaires ont été mesurées par échantillonnage passif lors des campagnes "grande échelle" menées par l'Ifremer en milieu marin (soit 74% des substances qui doivent être suivies). Les NQE de ces composés sont présentées dans le Tableau 2. Ainsi, seules 9 substances prioritaires n'ont pas été mesurées jusqu'à présent lors des campagnes "grande échelle" en milieu marin : pentabromodiphényléther, C10-13 chloroalcanes, diéthylhexylphtalate (DEHP), hexachlorobenzène, hexachlorobutadiène, pentachlorophénol, tributylétain et trichlorobenzène.

Tableau 2. Normes de Qualité Environnementales (NQE) dans les eaux de transition et côtières pour les composés mesurés par l'Ifremer faisant partie de la liste des substances prioritaires de la DCE.

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

NQE-MA : Moyenne Annuelle ; NQE-CMA : Concentration maximale admissible ; LQ : limite de quantification ; s.o. : sans objet. Lorsque les NQE-CMA sont indiquées comme "sans objet", les valeurs retenues pour les NQE-MA sont considérées comme assurant une protection contre les pics de pollution à court terme dans les rejets continus, dans la mesure où elles sont nettement inférieures à celles définies sur la base de la toxicité aigüe.

Il est à noter que certaines des 15 nouvelles substances "prioritaires" et "dangereuses prioritaires" définies en janvier 2012 par la Commission Européenne dans le cadre d'une nouvelle directive ont été recherchées lors de campagnes "grande échelle" menées avant 2012 dans les masses d'eau françaises (continentales et/ou marines): les PCB (*dioxin-like compounds*) ; les pesticides irgarol, cyperméthrine, dichlovos, heptachlore, terbutryne ; et le diclofénac (composé pharmaceutique).

Pour les eaux souterraines, des NQE ont été définies dans l'annexe I de la directive fille 2006/118/CE pour les nitrates et les pesticides uniquement.

Dans le cadre de la campagne temporelle menée par le BRGM, 76 pesticides ont été surveillés dans les eaux souterraines. Les NQE à respecter pour ces substances sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3. Normes de Qualité Environnementales (NQE) dans les eaux souterraines pour les composés mesurés par le BRGM (POCIS).

	NQE-MA Eaux souterraines (ng.L ⁻¹)	LQ requise 30% de la NQE-MA (ng.L ⁻¹)
Pesticides (POCIS)		
Composés analysés*	100	33
Total[#]	500	167

NQE-MA : Moyenne Annuelle

* Produits phytopharmaceutiques et biocides définis respectivement à l'article 2 de la directive 91/414/CEE et à l'article 2 de la directive 98/8/CE.

Somme de tous les pesticides détectés et quantifiés dans le cadre de la procédure de surveillance, y compris leurs métabolites, les produits de dégradation et les produits de réaction pertinents.

Des substances dangereuses pour les milieux aquatiques déversées en quantités significatives dans les masses d'eau des bassins hydrographiques ont été définies comme substances spécifiques de l'état écologique des eaux de surfaces continentales. Les substances non synthétiques définies sont des éléments traces métalliques dissous : l'arsenic, le chrome, le cuivre et le zinc dissous ; et les substances synthétiques définies sont des pesticides: chlortoluron, oxadiazon, linuron, acide 2,4 dichlorophénoxyacétique (2,4 D) et acide (4-chloro-2-méthylphénoxy)acétique (2,4 MCPA).

Les NQE des substances spécifiques mesurées par échantillonnage passif lors des campagnes "grande échelle" sont présentées dans le Tableau 4. Jusqu'à présent, les campagnes n'ont suivi que 3 éléments traces métalliques sur 4 et une seule substance synthétique des 5 spécifiques de l'état écologique des masses d'eau.

Tableau 4. Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour les composés mesurés spécifiques de l'état écologique des masses d'eau.

	NQE-MA Eaux de surface continentales (ng.L ⁻¹)	LQ requise 30% de la NQE-MA (ng.L ⁻¹)
Métaux (DGT)		
Cr	3 400	1133
Cu	1 400	467
Zn	7 800	2600
Pesticides (POCIS)		
Chlortoluron	5 000	1667

NQE-MA : Moyenne Annuelle

III. Mise en place des campagnes "grande échelle"

Afin d'avoir une vision de l'ensemble des campagnes menées en France depuis 2008, les principales informations ont été répertoriées dans les tableaux 5, 18, 20: lieux et dates des campagnes, nombre et types de masses d'eaux prospectées, types d'échantillonneurs utilisés, ainsi que les familles de polluants analysés.

III.1. Campagnes milieu marin

Les caractéristiques des principales campagnes "grande échelle" menées entre 2008 et 2011 par l'Ifremer sont répertoriées dans le Tableau 5. Ces dernières ont été réalisées en Méditerranée (Gonzalez *et al.*, 2009c, 2011b ; Munaron *et al.*, 2013), à La Réunion (Gonzalez *et al.*, 2010c), à Mayotte (Turquet *et al.*, 2010a, 2010b ; Gonzalez *et al.*, 2012b) et en Guyane (Gonzalez *et al.*, 2009b, 2011c, 2012c, 2013).

En Méditerranée (régions Languedoc-Roussillon, Provence-Alpes-Côte-d'Azur et Corse), les masses d'eau étudiées sont des eaux de transition (lagunes et delta du Rhône) et des masses d'eau côtières. L'étude de 2010 concerne exclusivement les lagunes. A La Réunion et à Mayotte, seules des masses d'eau côtières sont étudiées, parmi lesquelles on distingue principalement les eaux récifales (lagons) et la mer ouverte. En Guyane, la majorité des mesures est effectuée au niveau des estuaires et des masses d'eau côtières dans lesquels les cours d'eau se déversent. Lors de l'étude menée en 2011-2012, dans le cadre d'une étude globale des bassins hydrographiques, des eaux continentales de surface guyanaises ont également été étudiées.

Les techniques DGT, POCIS et SBSE ont été utilisées pour l'ensemble des études, à l'exception de la campagne Méditerranée 2008 (pas de SBSE) et Guyane 2008 (pas de POCIS). Le déploiement de POCIS a permis de mesurer les teneurs en pesticides hydrophiles, en composés pharmaceutiques et en alkylphénols, sauf lors de la campagne Méditerranée 2009 où seuls les pesticides hydrophiles ont été analysés.

III.1.1. Méditerranée

L'ensemble des stations surveillées en 2008 et 2009 est localisé sur la Figure 5 (district "Rhône et côtiers méditerranéens") et la Figure 6 (district "Corse"). Les caractéristiques de ces stations sont données dans le Tableau 6 (sites échantillonnés en 2008) et le Tableau 7 (sites échantillonnés en 2009).

En 2008, des DGT et des POCIS ont été déployés au niveau de 20 sites situés le long du littoral de Languedoc-Roussillon et de Provence-Alpes-Côte d'Azur, ainsi qu'au niveau de l'étang de Diana en Corse. Au total, 16 masses d'eau côtières et 5 masses d'eau de transition ont été surveillées.

Au cours de la campagne 2009, la mise en place de DGT et POCIS n'a été réalisée que pour les masses d'eau côtières de Corse (13 sites). Des prélèvements d'eau pour l'extraction par la technique SBSE ont également été effectués sur l'ensemble de la façade méditerranéenne française (34 sites). Seule une eau de transition, l'embouchure du Rhône, a été surveillée lors de cette campagne.

En 2010, les sites étudiés dans le cadre de la campagne PEPS-LAG étaient 23 masses d'eau lagunaires incluses dans le contrôle de surveillance de la DCE. D'ouest en est, il s'agit des étangs de Canet, Salse-Leucate, La Palme, Bages, Campagnol, Vendres, Grand Bagnas, Thau, La Peyrade, Palavasiens ouest (étangs d'Ingril, Vic et Pierre-Blanche), Palavasiens est (Prévost et Méjean), Or, Ponant, la Marette, Vaccarès, la Palissade, Berre, Bolmon, Vaïne, Biguglia, Diana, Urbino et Palo. Au total, 33 sites d'échantillonnage répartis sur les 26 lagunes ont fait l'objet d'un suivi de leur contamination chimique au moyen d'échantillonneurs intégratifs (DGT, POCIS) et de prélèvements pour l'extraction par SBSE (4). Les coordonnées des points ainsi que la profondeur des sites sont données dans le Tableau 8.

Tableau 5. Caractéristiques des principales campagnes "grande échelle" menées par l'Ifremer de 2008 à 2011.

Lieu	Date	Nombre de masses d'eau prospectées	Types de masses d'eau	EP utilisés	Polluants analysés
Méditerranée (LR + PACA)	2008 (juin-sept.)	20	5 MET (4 lagunes + 1 delta) 15 MEC	DGT POCIS	Métaux Pesticides Substances pharmaceutiques Alkylphénols
Méditerranée (LR + PACA + Corse)	2009 (mars-avril)	12 (Corse)	12 MEC	DGT POCIS	Métaux Pesticides
		34 (LR + PACA + Corse)	1 MET (lagune) 33 MEC	SBSE	HAP PCB Pesticides
Méditerranée (LR + PACA + Corse)	2010 (mai-juin)	33	33 MET (lagunes)	DGT POCIS SBSE	Métaux Pesticides HAP PCB Pesticides
La Réunion	2008 (oct.) Période sèche	15	15 MEC : - 4 récifales - 9 en mer ouverte - 2 en zone portuaire	DGT POCIS	Métaux Pesticides Substances pharmaceutiques Alkylphénols
	2009 (fév.-mars) Période humide	18	18 MEC : - 6 récifales - 10 en mer ouverte - 2 en zone portuaire	SBSE	HAP PCB Pesticides
Mayotte	2009 (avril)	7	7 MEC : - 1 fond de baie - 1 récifale - 2 en mer ouverte - 3 en mer ouverte contaminée (port, STEP, décharge)	DGT POCIS SBSE	Métaux Pesticides Substances pharmaceutiques Alkylphénols HAP PCB Pesticides
Mayotte	2011 (nov.-déc.)	17	17 MEC (récifales et mer ouverte)	DGT POCIS SBSE	Métaux Pesticides Substances pharmaceutiques Alkylphénols HAP PCB Pesticides
Guyane	2008 (nov.)	3	2 MET (estuariers) 1 MEC	DGT SBSE	Métaux HAP PCB Pesticides organochlorés
Guyane	2009 (oct.)	10	5 MET (estuariers) 5 MEC	DGT POCIS SBSE	Métaux Pesticides hydrophiles Substances pharmaceutiques Alkylphénols HAP PCB Pesticides
Guyane	2010 (juil.) Période humide	4	4 MET (estuariers)	DGT POCIS	Métaux Pesticides hydrophiles Substances pharmaceutiques Alkylphénols HAP PCB Pesticides
	(nov.) Période sèche			SBSE	
Guyane	2011-2012 (sept.-janv.)	27	12 EDS 11 MET (estuariers) 4 MEC	DGT POCIS SBSE	Métaux Pesticides Substances pharmaceutiques Alkylphénols HAP PCB Pesticides

Régions : LR : Languedoc-Roussillon ; PACA : Provence-Alpes-Côte-d'Azur.

Types de masses d'eau : MET : masse d'eau de transition ; MEC : masse d'eau côtière ; EDS : eaux douces de surface.

Polluants : HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques ; PCB : polychlorobiphényles.

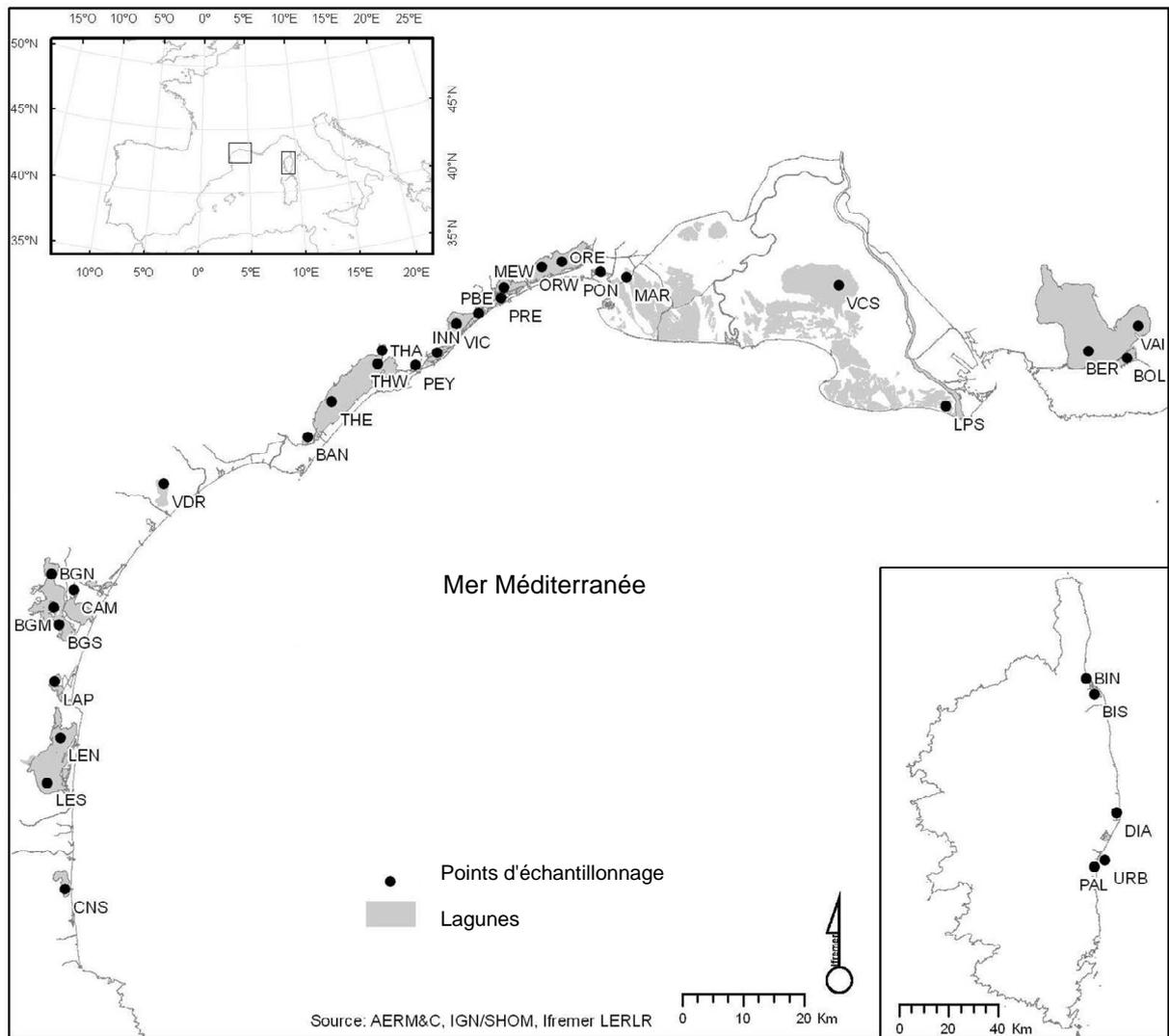


Figure 4. Carte de localisation des sites d'échantillonnage de la campagne menée au niveau des lagunes de Méditerranée en 2010 (Source : Munaron *et al.*, 2013).

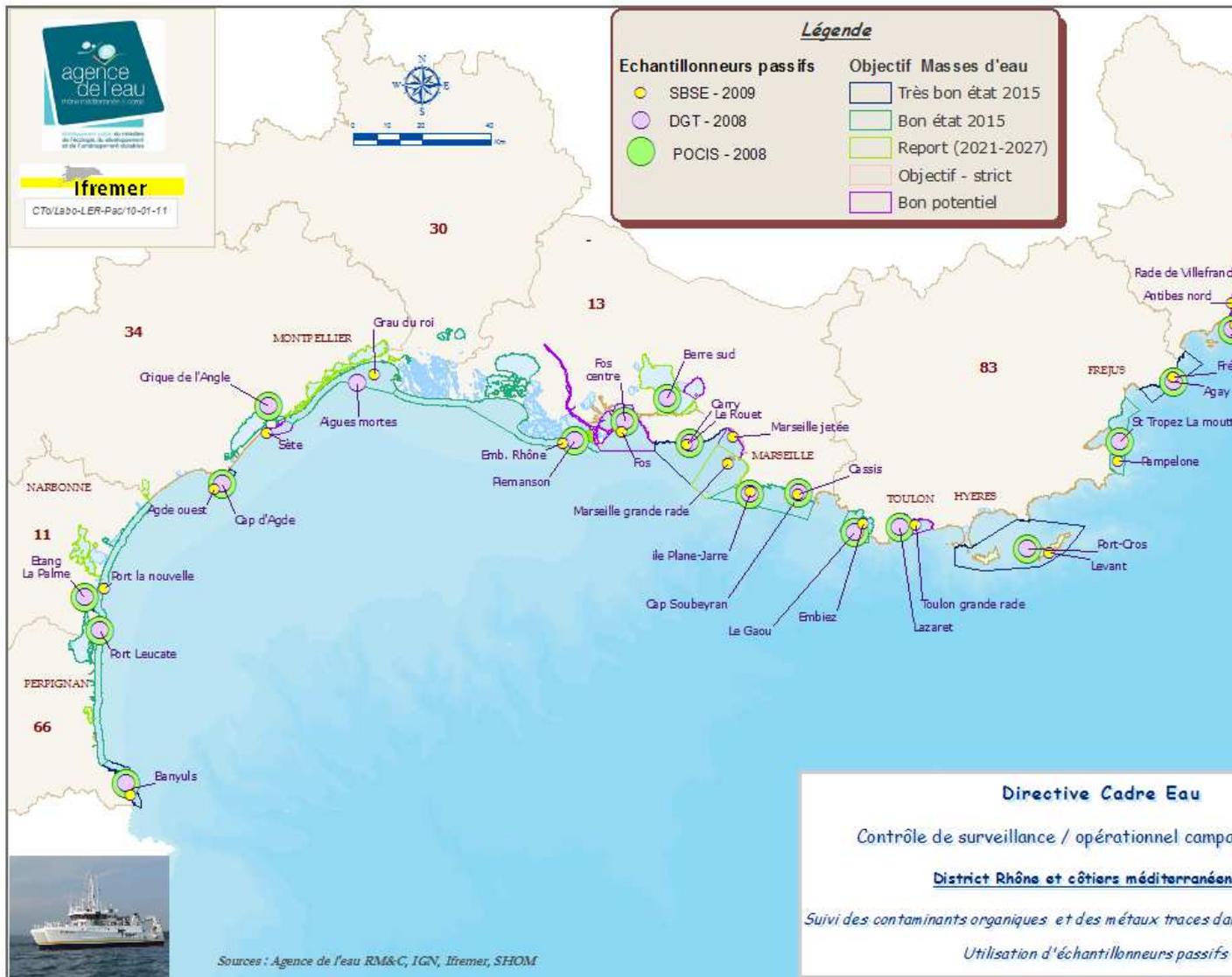


Figure 5. Localisation des stations surveillées à l'échelle du littoral du district "Rhône et côtières méditerranéennes" en 2008 et 2009 (Source : Gonzalez et al., 2011b).



Figure 6. Localisation des stations surveillées à l'échelle du littoral du district "Corse" en 2009 (Source : Gonzalez et al., 2011b).

Tableau 6. Caractéristiques des stations surveillées en Méditerranée en 2008.

Région	Station	Type de masse d'eau	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
Languedoc-Roussillon	Banyuls	Côtière	42° 29' 18" N	3° 08' 34" E	26
	Port Leucate	Côtière	42° 52' 54" N	3° 03' 32" E	8
	Etang la Palme	Transition	42° 58' 02" N	3° 00' 15" E	2
	Cap d'Agde	Côtière	43° 15' 03" N	3° 30' 01" E	12
	Crique de l'Angle	Transition	43° 27' 08" N	3° 40' 23" E	2
	Aigues Mortes	Côtière	43° 30' 13" N	3° 59' 13" E	23
Provence-Alpes-Côte d'Azur	Piémanson	Transition	43° 20' 24" N	4° 45' 35" E	10
	Fos centre	Côtière	43° 23' 12" N	4° 56' 29" E	20
	Etang de Berre - Berre sud	Transition	43° 26' 32" N	5° 05' 51" E	9
	Le Rouet	Côtière	43° 19' 35" N	5° 10' 14" E	13
	Île Plane-Jarre	Côtière	43° 11' 19" N	5° 22' 43" E	25
	Cap Soubeyran	Côtière	43° 11' 19" N	5° 33' 13" E	15
	Le Gaou	Côtière	43° 04' 47" N	5° 44' 42" E	43
	Lazaret	Côtière	43° 05' 11" N	5° 54' 23" E	4
	Port-Cros	Côtière	43° 00' 59" N	6° 21' 22" E	37
	St Tropez La Moutte	Côtière	43° 16' 33" N	6° 42' 12" E	31
	Agay	Côtière	43° 25' 20" N	6° 54' 17" E	25
	Antibes	Côtière	43° 32' 41" N	7° 07' 43" E	15
	Cap d'Ail	Côtière	43° 43' 04" N	7° 22' 21" E	20
Corse	Etang Diana	Transition	42° 07' 40" N	9° 31' 43" E	11

Tableau 7. Caractéristiques des stations surveillées en Méditerranée en 2009.

Région	Station	Type de masse d'eau	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
Languedoc-Roussillon	Banyuls	Côtière	42° 27' 43" N	3° 09' 56" E	20
	Port la Nouvelle	Côtière	42° 59' 13" N	3° 04' 44" E	24
	Agde ouest	Côtière	43° 14' 21" N	3° 28' 16" E	18
	Sète	Côtière	43° 22' 49" N	3° 39' 42" E	33
	Grau du roi	Côtière	43° 31' 34" N	4° 03' 12" E	14
Provence-Alpes-Côte d'Azur	Embouchure Rhône	Transition	43° 26' 23" N	4° 52' 54" E	12
	Fos	Côtière	43° 21' 38" N	4° 55' 46" E	20
	Carry	Côtière	43° 19' 22" N	5° 09' 40" E	20
	Marseille jetée	Côtière	43° 20' 15" N	5° 19' 32" E	30
	Marseille grande rade	Côtière	43° 16' 10" N	5° 18' 28" E	30
	Île Plane-Jarre	Côtière	43° 11' 41" N	5° 23' 02" E	34
	Cassis	Côtière	43° 11' 07" N	5° 33' 11" E	41
	Île Embiez	Côtière	43° 06' 08" N	5° 46' 47" E	60
	Toulon grande rade	Côtière	43° 05' 34" N	5° 57' 54" E	20
	Île levant	Côtière	43° 00' 13" N	6° 26' 00" E	34
	Pampelone	Côtière	43° 13' 44" N	6° 41' 44" E	23
	Frejus est	Côtière	43° 25' 20" N	6° 52' 07" E	46
	Antibes sud	Côtière	43° 33' 34" N	7° 08' 29" E	29
	Antibes nord	Côtière	43° 36' 47" N	7° 08' 07" E	30
Rade de Villefranche	Côtière	43° 41' 35" N	7° 18' 40" E	40	
Menton	Côtière	43° 45' 21" N	7° 59' 41" E	31	
Corse	Rogliano	Côtière	42° 58' 28" N	9° 28' 20" E	30
	Bastia sud	Côtière	42° 40' 20" N	9° 27' 28" E	<i>n.c.</i>
	Poggio-Mezzana	Côtière	42° 24' 16" N	9° 32' 53" E	<i>n.c.</i>
	Porto Vecchio	Côtière	41° 36' 23" N	9° 19' 55" E	<i>n.c.</i>
	Santa Giulia	Côtière	41° 30' 44" N	9° 17' 54" E	36
	Santa Manza	Côtière	41° 25' 47" N	9° 16' 02" E	<i>n.c.</i>
	Bonifacio	Côtière	41° 23' 21" N	9° 09' 22" E	20
	Figari-Bruzzi	Côtière	41° 27' 55" N	9° 00' 56" E	39
	Ajaccio sud	Côtière	41° 51' 55" N	8° 46' 50" E	20
	Cargese	Côtière	42° 10' 39" N	8° 33' 47" E	25
	Revellata	Côtière	42° 34' 47" N	8° 43' 39" E	31
	St Florent	Côtière	42° 42' 31" N	9° 17' 47" E	36
	Canari	Côtière	42° 48' 25" N	9° 19' 32" E	34

n.c. : information non communiquée

Tableau 8. Caractéristiques des sites d'échantillonnage du projet PEPS-LAG (Méditerranée 2010)

Code point	Nom du site	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
CNS	Canet St Nazaire	42° 33' 24" N	3° 01' 26" E	1,0
LES	Salse Leucate (Sud)	42° 49' 00" N	2° 59' 23" E	3,5
LEN	Salse Leucate (Nord)	42° 52' 60" N	3° 01' 00" E	2,5
LAP	La palme	42° 57' 60" N	3° 00' 24" E	1,1
BGS	Bages (Sud)	43° 03' 03" N	3° 00' 57" E	1,0
BGM	Bages (Centre)	43° 04' 40" N	3° 00' 20" E	2,5
BGN	Bages (Nord)	43° 07' 37" N	3° 00' 07" E	2,0
CAM	Campagnol	43° 06' 13" N	3° 02' 47" E	0,9
VDR	Vendres	43° 15' 37" N	3° 13' 47" E	0,3
BAN	Grand Bagnas	43° 19' 31" N	3° 31' 17" E	0,4
THW	Thau (Ouest)	43° 22' 45" N	3° 34' 16" E	4,0
THE	Thau (Est)	43° 26' 03" N	3° 39' 53" E	3,5
THA	Thau (Crique de l'Angle)	43° 27' 17" N	3° 40' 28" E	2,0
PEY	La Peyrage (<i>Palavasiens Ouest</i>)	43° 25' 41" N	3° 44' 19" E	0,5
INN	Ingril (<i>Palavasiens Ouest</i>)	43° 26' 59" N	3° 47' 09" E	0,7
VIC	Vic (<i>Palavasiens Ouest</i>)	43° 29' 29" N	3° 49' 33" E	1,5
PBE	Pierre-Blanche (<i>Palavasiens Ouest</i>)	43° 30' 23" N	3° 52' 18" E	0,3
PRE	Prévost (<i>Palavasiens Est</i>)	43° 31' 18" N	3° 54' 34" E	0,8
MEW	Mejean-Perols (<i>Palavasiens Est</i>)	43° 32' 40" N	3° 55' 22" E	0,4
ORW	Or (Ouest)	43° 34' 25" N	4° 00' 03" E	0,6
ORE	Or (Est)	43° 34' 52" N	4° 02' 29" E	0,6
PON	Ponant	43° 33' 50" N	4° 07' 10" E	3,0
MAR	Marette	43° 33' 22" N	4° 10' 19" E	0,9
VCS	Vacarès	43° 32' 09" N	4° 36' 10" E	2,0
LPS	La palissade	43° 21' 06" N	4° 48' 38" E	1,0
BER	Berre	43° 25' 35" N	5° 06' 09" E	7,0
BOL	Bolmon	43° 24' 48" N	5° 10' 49" E	0,6
VAI	Vaine	43° 27' 37" N	5° 12' 17" E	4,0
BIN	Biguglia (Nord)	42° 38' 07" N	9° 27' 09" E	1,5
BIS	Biguglia (Sud)	42° 34' 35" N	9° 29' 09" E	1,5
DIA	Diana	42° 08' 04" N	9° 32' 26" E	2,0
URB	Urbino	41° 58' 01" N	9° 27' 48" E	8,3
PAL	Palo	41° 56' 47" N	9° 24' 35" E	1,0

III.1. 2. La Réunion

La contamination chimique de 15 masses d'eau côtières (4 récifales, 2 portuaires et 9 en "mer ouverte") représentatives des différents milieux et pressions anthropiques de l'île de La Réunion a été évaluée en 2008-2009. Deux campagnes ont été réalisées : la première en octobre 2008, représentative de la saison sèche, et la deuxième en février-mars 2009, dans des conditions plus caractéristiques d'une période "post-cyclonique". Au total, la contamination de 18 sites a été suivie lors de ces campagnes (Tableau 9 et Figure 7), grâce à un déploiement de DGT et de POCIS, et à des prélèvements pour l'extraction par SBSE.

Tableau 9. Caractéristiques des stations suivies à La Réunion en 2008-2009.

Code site	Code DCE	Localisation	Type de masse d'eau	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
LH	LC6	Passe de l'Hermitage	Récifale	21° 05' 07" S	55° 13' 27" E	2
LSL	LC8	Lagon St Leu	Récifale	21° 10' 10" S	55° 17' 12" E	1,5
LES	LC10	Lagon de l'Etang salé	Récifale	21° 16' 15" S	55° 20' 00" E	2
LSP	LC11	Lagon de St Pierre	Récifale	21° 20' 45" S	55° 28' 28" E	2
TOB	LC6	Hermitage- Tobogan	Récifale	21° 04' 54" S	55° 13' 18" E	1
TD	LC6	La Saline- Trou d'eau	Récifale	21° 05' 52" S	55° 14' 13" E	1
SZ	LC1	Emb Riv Sainte Suzanne	Mer ouverte	20° 54' 05" S	55° 36' 42" E	10
2SLP	LC2	STEP le Port	Mer ouverte	20° 55' 22" S	55° 17' 13" E	12
1SD	LC1	Pointe des jardins	Mer ouverte	20° 52' 25" S	55° 27' 24" E	11
7BV	LC7	Basse Vallée	Mer ouverte	21° 22' 46" S	55° 41' 06" E	20
9EG	LC9	Etang du Gol	Mer ouverte	21° 17' 35" S	55° 22' 17" E	27
4ESP	LC4	Sud Etang Saint Paul	Mer ouverte	20° 59' 30" S	55° 16' 36" E	20
13SJ	LC13	Cale Saint Joseph	Mer ouverte	21° 23' 07" S	55° 37' 42" E	27
3RI	LC3	Rivière du mât	Mer ouverte	20° 58' 00" S	55° 42' 09" E	20
5FSG	LC5	Saint Gilles	Mer ouverte	21° 03' 28" S	55° 12' 30" E	32
3CO	LC3	Sainte Marie COSUR	Mer ouverte	21° 00' 32" S	55° 42' 47" E	50
5PSG	LC5	Port St Gilles	Portuaire	21° 03' 15" S	55° 13' 32" E	1,5
12PSP	LC12	Port St Pierre	Portuaire	21° 20' 42" S	55° 28' 46" E	1,5

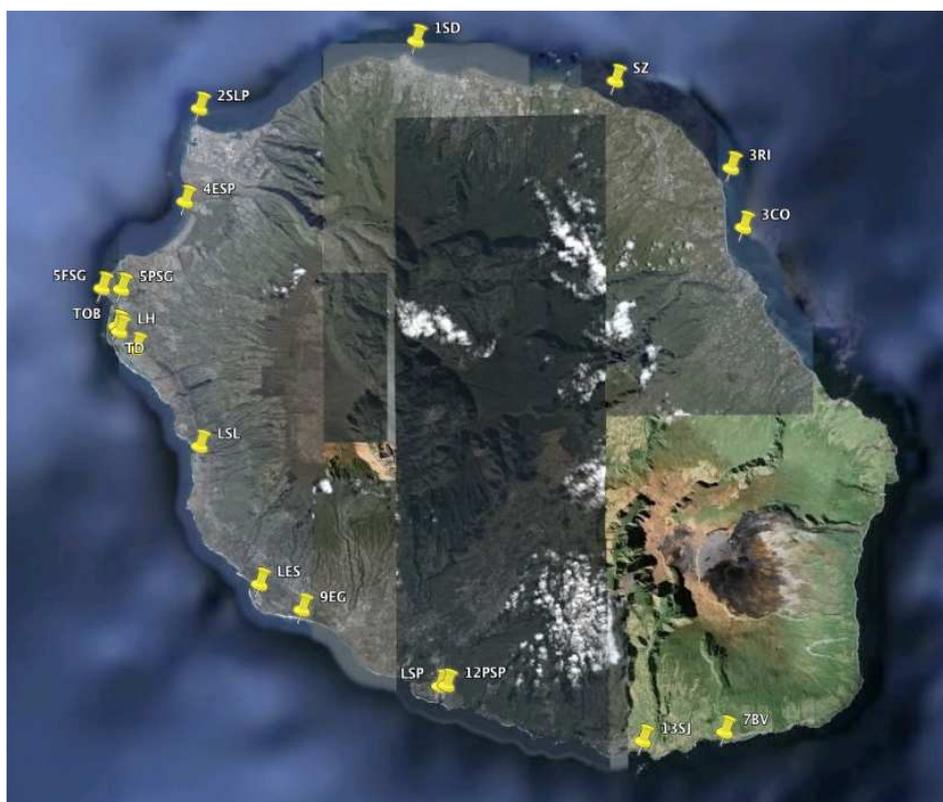


Figure 7. Localisation des stations surveillées à La Réunion en 2008-2009 (Source : Gonzalez *et al.*, 2010c).

III.1.3. Mayotte

Une première campagne a été effectuée en Mayotte en avril 2009 au niveau de 7 stations situées en champ proche dans des zones potentiellement contaminées (Tableau 10 et Figure 8). Des DGT et des POCIS ont été déployés sur ces sites et des prélèvements pour l'extraction par SBSE ont été effectués.

Tableau 10. Caractéristiques des stations suivies à Mayotte en avril 2009.

Code site	Localisation	Typologie de la masse d'eau	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
1	Bouéni	Fond de baie	12° 54' 28" S	45° 07' 35" E	2
2	Moutsangamougi	Eaux côtières	12° 46' 11" S	45° 04' 55" E	2
3	Longoni	Eaux côtières + activité portuaire	12° 43' 10" S	45° 04' 55" E	4
4	Grand Récif Nord Est	Eaux lagunaires	12° 41' 38" S	45° 13' 44" E	3
5	Dzaoudzi	Eaux côtières	12° 46' 49" S	45° 15' 42" E	4
6	STEP Mamoudzou	Eaux côtières + influence STEP	12° 47' 31" S	45° 13' 43" E	1,5
7	Décharge Mamoudzou	Eaux côtières + influence décharge	12° 45' 06" S	45° 14' 43" E	1,5

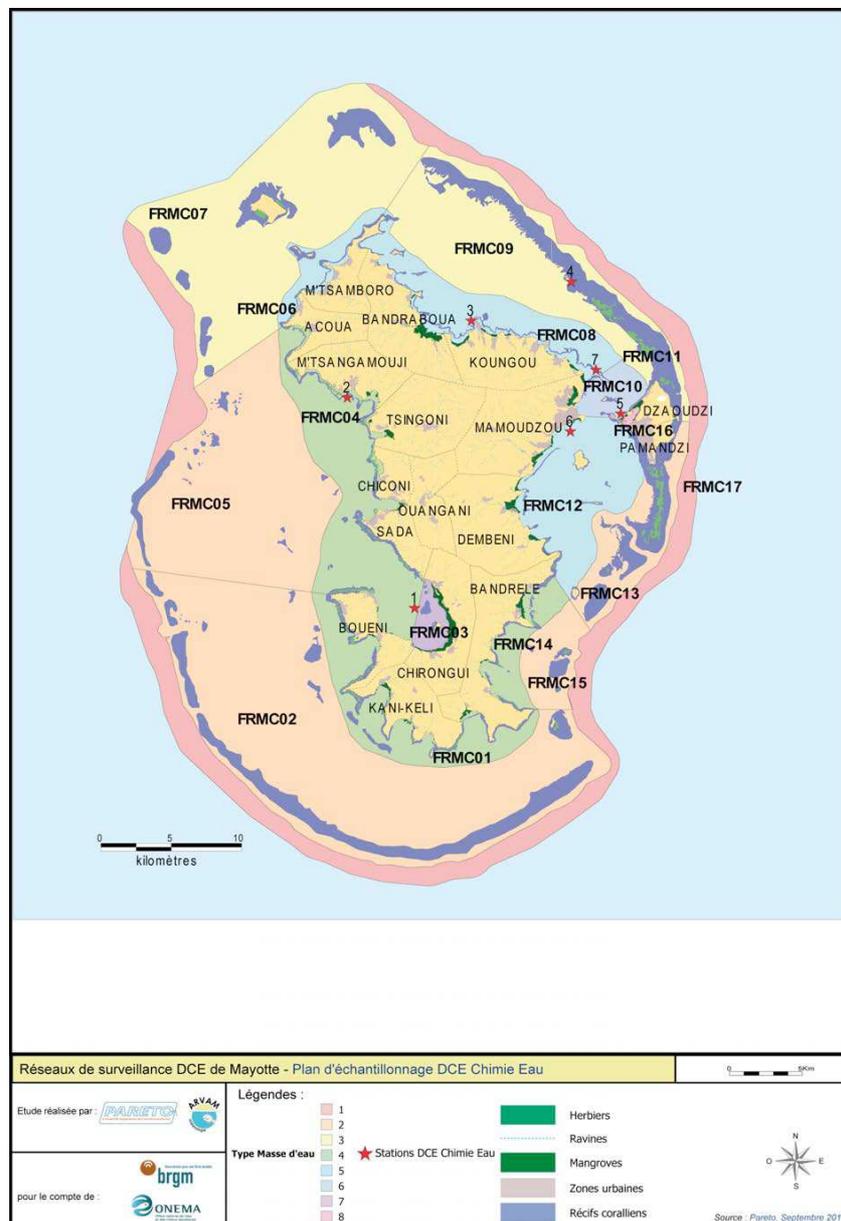


Figure 8. Localisation des stations surveillées à Mayotte en avril 2009 (Source : Turquet *et al.*, 2010a).

Une deuxième campagne a été effectuée en novembre 2011 (DGT, POCIS et SBSE). Au total, 17 sites répartis sur 8 typologies de masse d'eau ont été échantillonnés (Tableau 11 et Figure 9). Du fait de la bathymétrie de la station "Barrière effondrée" (E28), seul un prélèvement SBSE a été réalisé sur ce site. Par rapport à la campagne de 2009, seule la station "Baie Bouéni" a été effectuée au même endroit, mais les stations de "Kangani", "Vasière Badamiers" et "Ilot Monyé Amiri" ont été réalisées dans des zones proches de celles de 2009 (Figure 9).

Tableau 11. Caractéristiques des stations suivies à Mayotte en novembre 2011.

Code station	Localisation	Typologie de la masse d'eau	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
E10	Ilot Mtsamboro	Eaux lagunaires	12° 39' 26" S	45° 00' 23" E	5
E9	Ilot Choizil	Eaux côtières	12° 40' 48" S	45° 02' 56" E	6
E4	Kangani	Eaux côtières	12° 43' 30" S	45° 11' 23" E	6
E6	Barrière interne Nord	Eaux lagunaires	12° 40' 44" S	45° 12' 45" E	6,5
E2	Ilot Monyé Amiri	Eaux côtières	12° 46' 21" S	45° 15' 12" E	5,5
E3	Barrière interne Petite Terre	Eaux lagunaires	12° 45' 15" S	45° 16' 56" E	4
E1	Vasière Badamiers	Eaux côtières	12° 47' 58" S	45° 15' 48" E	1,2
E24	Ilot Kolo Issa	Eaux côtières	12° 50' 15" S	45° 13' 56" E	7
E26	Passe en S (entrée Sud)	Eaux lagunaires	12° 52' 28" S	45° 15' 23" E	6,5
E21	Barrière interne Bandrélé	Eaux lagunaires	12° 56' 38" S	45° 12' 54" E	5,5
E20	Ilot Bambo Est	Eaux côtières	12° 55' 55" S	45° 11' 49" E	4
E18	Mbouini (fausse passe)	Eaux lagunaires	13° 01' 58" S	45° 09' 35" E	8,5
E19	Passi Kéli	Eaux côtières	13° 00' 18" S	45° 07' 10" E	5
E17	Baie de Bouéni	Fond de baie	12° 54' 27" S	45° 07' 35" E	6
E13	Chiconi	Eaux lagunaires	12° 50' 34" S	45° 00' 11" E	8
E12	Tsingoni	Eaux côtières	12° 48' 37" S	45° 04' 29" E	7
E28	Barrière effondrée Ouest	Eaux du large	12° 46' 56" S	44° 58' 16" E	> 200

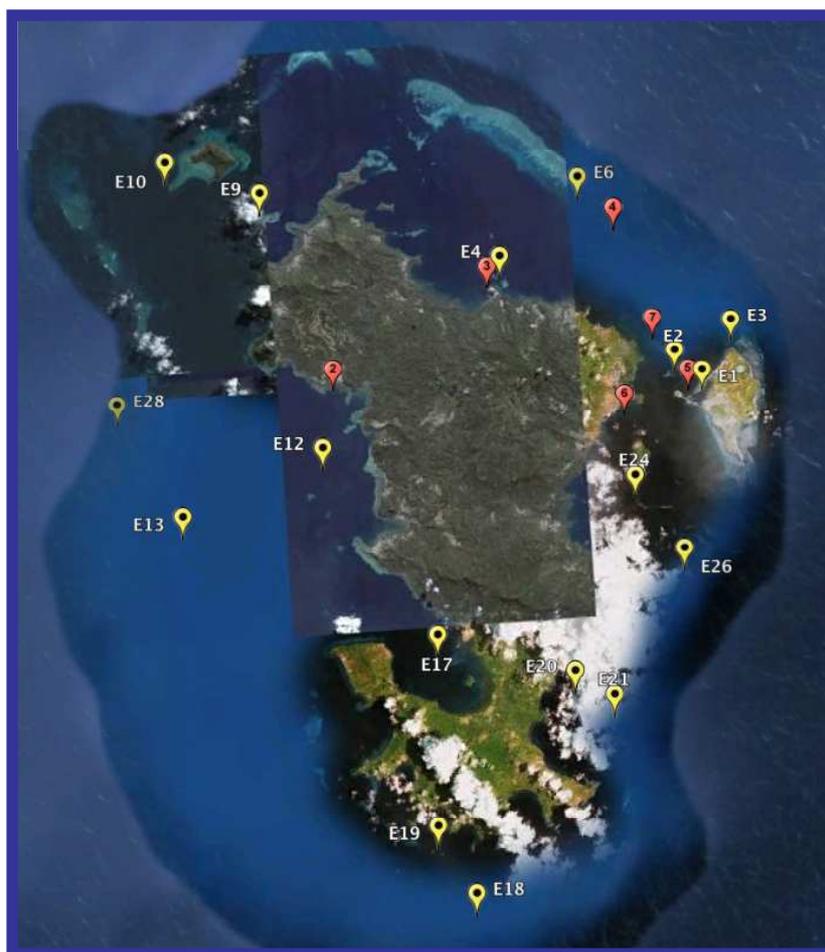


Figure 9. Localisation des stations surveillées à Mayotte en novembre 2011 (indiquées en jaune ; à titre de comparaison, les stations réalisées en 2009 sont indiquées en rouge ; Source: Gonzalez et al., 2012b).

III.1.4. Guyane

En novembre 2008, une étude pilote préliminaire a été réalisée sur 3 masses d'eau choisies parmi celles qui ont été retenues pour le contrôle de surveillance de la DCE, 2 sites en eau de transition et un site en eau côtière (Tableau 12, Figure 10) :

- estuaire de Kourou à l'embouchure, au niveau de la balise K15 (eaux turbides et fort courant).
- estuaire de Mahury à l'embouchure, au niveau de la balise D15 (eaux turbides).
- eau côtière dans la zone des îles Rémire, au niveau de la balise d'atterrissage, en dehors de l'influence du panache du Mahury.

Lors de cette campagne, des DGT ont été déployés et des prélèvements pour des extractions SBSE ont été effectués.

Tableau 12. Caractéristiques des stations suivies en Guyane en novembre 2008.

Localisation	Type de masse d'eau	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
Estuaire de Kourou (balise K15)	Transition	5° 09' 53" N	52° 37' 47" W	5
Estuaire du Mahury (balise D15)	Transition	4° 52' 03" N	52° 13' 96" W	4
Balise d'atterrissage Iles Rémire	Côtière	inconnue	inconnue	10

En 2009, une campagne plus étendue a été réalisée au niveau de 10 sites, dont 5 eaux côtières et 5 eaux de transition (Tableau 13, Figure 10 et Figure 11). Ces sites ont fait l'objet de la mise en place d'échantillonneurs passifs (DGT, POCIS) et de prélèvements d'eau pour la réalisation d'échantillonnage/extraction par la technique SBSE. Seul un site de 2008 a été suivi de nouveau en 2009 : la station de l'estuaire du Kourou (balise K15).

Tableau 13. Caractéristiques des stations suivies en Guyane en octobre 2009.

Type de masse d'eau	Localisation		Latitude	Longitude	Profondeur (m)
Eaux côtières	Îles du Salut (Kourou)	Large	5° 17' 00" N	52° 35' 54" W	9
		Côte	5° 13' 34" N	52° 36' 07" W	10
	Kourou "côte"	K4	5° 10' 28" N	52° 37' 07" W	4
	Mahury "large"	D 5	4° 54' 49" N	52° 11' 47" W	6
	Mahury "côte"	D 9	4° 53' 35" N	52° 12' 48" W	4
Eaux de Transition	Estuaire de Kourou	K15 (<i>station 2008</i>)	5° 09' 28" N	52° 37' 28" W	7
	Estuaire du Mahury	D13	4° 52' 31" N	52° 13' 41" W	3
	Estuaire du Mahury	D21	4° 51' 11" N	52° 14' 55" W	5
	Estuaire du Mahury	D27	4° 51' 03" N	52° 16' 07" W	7
	Montsinéry (affluent de la rivière de Cayenne)	Référence	4° 53' 38" N	52° 29' 24" W	1

En 2010, une campagne a été réalisée en milieu estuarien (eaux de transition), durant la saison humide (juillet) et la saison sèche (novembre). Un total de 4 sites, dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 14 et dont la localisation est indiquée sur la Figure 12, ont fait l'objet de la mise en place d'échantillonneurs passifs (DGT, POCIS) et de prélèvements d'eau pour la réalisation d'échantillonnage/extraction par la technique SBSE. Par rapport aux stations de 2009 (dans les estuaires de Kourou et du Mahury), en 2010 les stations sont situées beaucoup plus en amont.

Tableau 14. Caractéristiques des stations suivies en Guyane en juillet et novembre 2010

Localisation	Type de masse d'eau	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
Montsinéry (affluent de l'estuaire de Cayenne)	Transition	4° 53' 33" N	52° 29' 32" W	2
Larivot (estuaire de Cayenne)	Transition	4° 54' 09" N	52° 22' 13" W	2
Estuaire de Kourou	Transition	5° 08' 58" N	52° 40' 18" W	2,5
Roura (estuaire du Mahury)	Transition	4° 44' 37" N	52° 19' 44" W	4

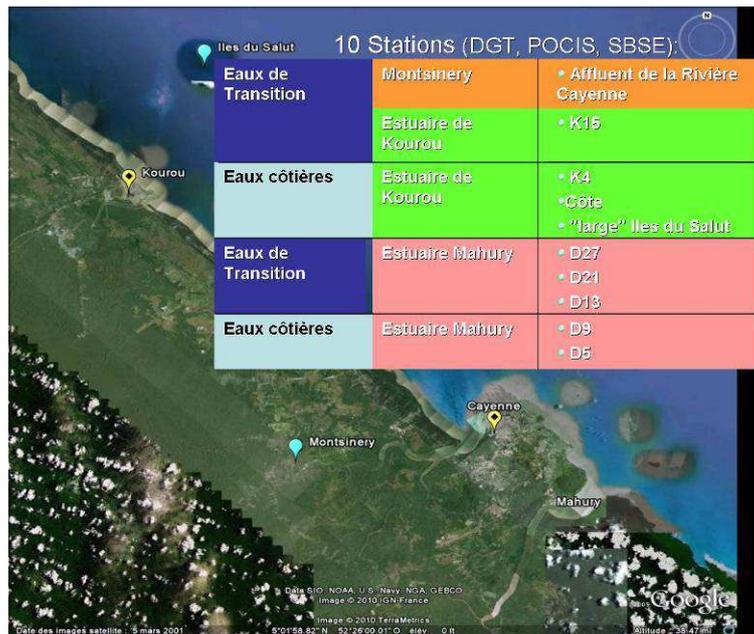


Figure 10. Situation des stations suivies en Guyane en 2008 (leur localisation précise est présentée dans la figure 11. Source : Gonzalez *et al.*, 2011c).

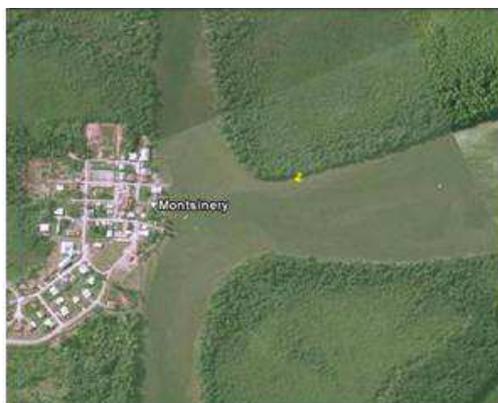


Figure 11. Localisation des stations suivies en Guyane au cours de la campagne 2009 (les stations réalisées en 2008 sont aussi indiquées, en bleu celles effectuées en 2008 uniquement; Source : Gonzalez *et al.*, 2011c).



Figure 12. Stations suivies en Guyane lors des campagnes de 2010 (Source: Gonzalez *et al.*, 2012c).

En 2011-2012, la campagne menée en Guyane a eu pour objectif d'analyser les transferts des bassins versants vers le milieu marin en période d'étiage (septembre 2011-janvier 2012). 27 stations ont été échantillonnées sur différents bassins versants (12 masses d'eau de surface continentales et 11 masses d'eau de transition) et 4 masses d'eau côtières (Figure 13 et Tableau 15). Ils ont fait l'objet de la mise en place d'échantillonneurs alternatifs (DGT, POCIS) et de prélèvements d'eau pour la réalisation d'échantillonnage/extraction par la technique SBSE.

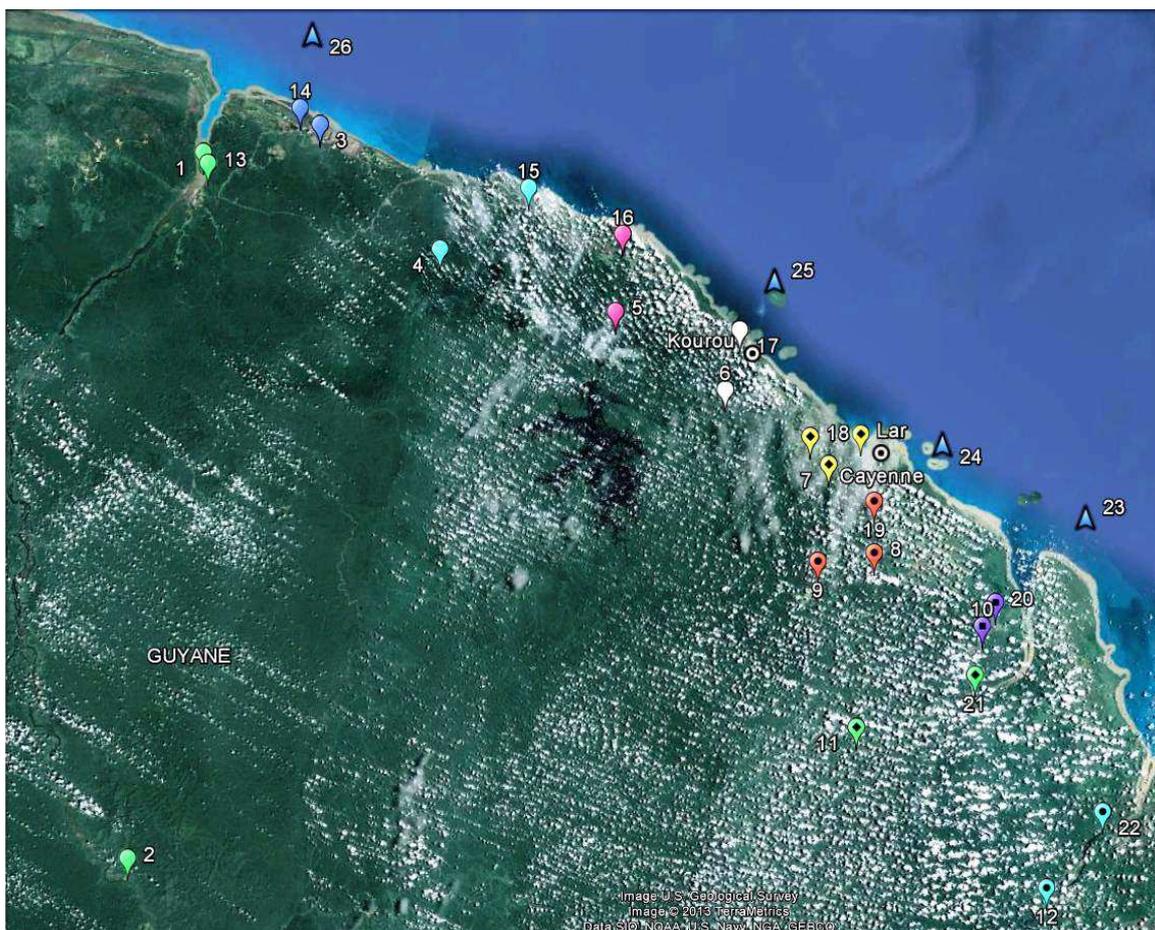


Figure 13. Situation des stations suivies en Guyane au cours de la campagne de 2011-2012. Chaque bassin versant est représenté par une étiquette différente et les masses d'eaux côtières sont représentées par une même étiquette. Les stations correspondantes sont indiquées dans le Tableau 18 (Source: Gonzalez *et al.*, 2013).

Tableau 15. Caractéristiques des stations suivies en Guyane de septembre 2011 à janvier 2012.

Bassin Versant	Stations ESC					Stations MET				
	n° / n°DCE	Localisation	Latitude	Longitude	Profondeur (m)	n° / n°DCE	Localisation	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
Maroni	1/37	aval St Laurent	5° 32' 36" N	54° 00' 45" W	4	13/	aval crique Margot	5° 31' 00" N	54° 00' 00" W	6,6
	2/13	Papaïchton	3° 48' 20" N	54° 08' 36" W	2,6					
Mana	3/3	Mana aval	5° 37' 11" N	53° 43' 28" W	5	14/	Pont D8	5° 39' 34" N	53° 46' 32" W	5
Iracoubo	4/6	Plaque Roche	5° 19' 24" N	53° 24' 58" W	<i>n.c.</i>	15/	aval Iracoubo Pont	5° 28' 48" N	53° 12' 09" W	5
Sinnamary	5/43	aval Vénus	5° 11' 04" N	52° 58' 42" W	4,5	16/	amont Sinnamary Pont	5° 22' 27" N	52° 58' 02" W	5
Kourou	6/20	Singes Rouges	5° 00' 08" N	52° 42' 09" W	2,5	17/	Pont RN1	5° 08' 57" N	52° 40' 17" W	<i>n.c.</i>
Cayenne	7/25	Tonnégrande	4° 49' 42" N	52° 26' 34" W	<i>n.c.</i>	18/	Montsinéry	4° 53' 41" N	52° 29' 25" W	3
						Lar	Pont Larivot	4° 54' 18" N	52° 21' 58" W	2
Mahury	8/24	Orapu	4° 36' 60" N	52° 19' 26" W	2,2	19/	Pont Roura	4° 44' 34" N	52° 19' 41" W	4
	9/36	Cacao aval	4° 35' 30" N	52° 27' 42" W	2					
Kaw	10/22	Kaw amont	4° 26' 47" N	52° 03' 07" W	2,5	20/	Kaw aval	4° 30' 17" N	52° 01' 17" W	1,6
Approuague	11/16	Athanase	4° 11' 23" N	52° 21' 14" W	2,5	21/	aval Régina	4° 19' 34" N	52° 03' 57" W	4
Oyapock	12/32	Maripa aval	3° 48' 33" N	51° 52' 17" W	1,5	22/	aval St Georges	4° 00' 00" N	51° 44' 21" W	2

Stations MEC				
n° / n°DCE	Localisation	Latitude	Longitude	Profondeur (m)
23/	Pointe Behague	4° 43' 40" N	51° 48' 20" W	6
24/	Ilet la Mere	4° 53' 43" N	52° 09' 53" W	<i>n.c.</i>
25/	Iles du Salut	5° 16' 51" N	52° 35' 25" W	2,5
26/	Large du Maroni	5° 50' 58" N	53° 45' 10" W	<i>n.c.</i>

ESC : Eau de Surface Continentale; MET : Masse d'Eau de Transition; MEC : Masse d'Eau Côtière; *n.c.* : information non communiquée

III.2. Campagnes milieu continental / eaux de surface

L'Irstea a, pour sa part, étudié les eaux douces de surface du bassin versant de la Seine lors d'une campagne "grande échelle" menée en 2008-2009 (Irstea, 2011) avec des DGT et SPMD (Tableau 16).

Tableau 16. Caractéristiques de la campagne "grande échelle" menée par l'Irstea en 2008-2009.

Lieu	Date	Nombre de masses d'eau prospectées	Types de masses d'eau	EP utilisés	Polluants analysés
Bassin de la Seine	2008-2009	41	Eaux douces de surface	DGT SPMD	Métaux HAP PCB Pesticides

Au total, 30 points du bassin versant de la Seine ont été échantillonnés par l'Irstea (Figure 14 et Tableau 17), choisis parmi les stations des réseaux de contrôle de surveillance et opérationnel de la DCE en cherchant à couvrir l'ensemble du territoire sous la responsabilité de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie (AESN). Neufs campagnes d'échantillonnage se sont déroulées entre novembre 2008 et novembre 2009. Pour chaque campagne, 5 sites ont été étudiés.

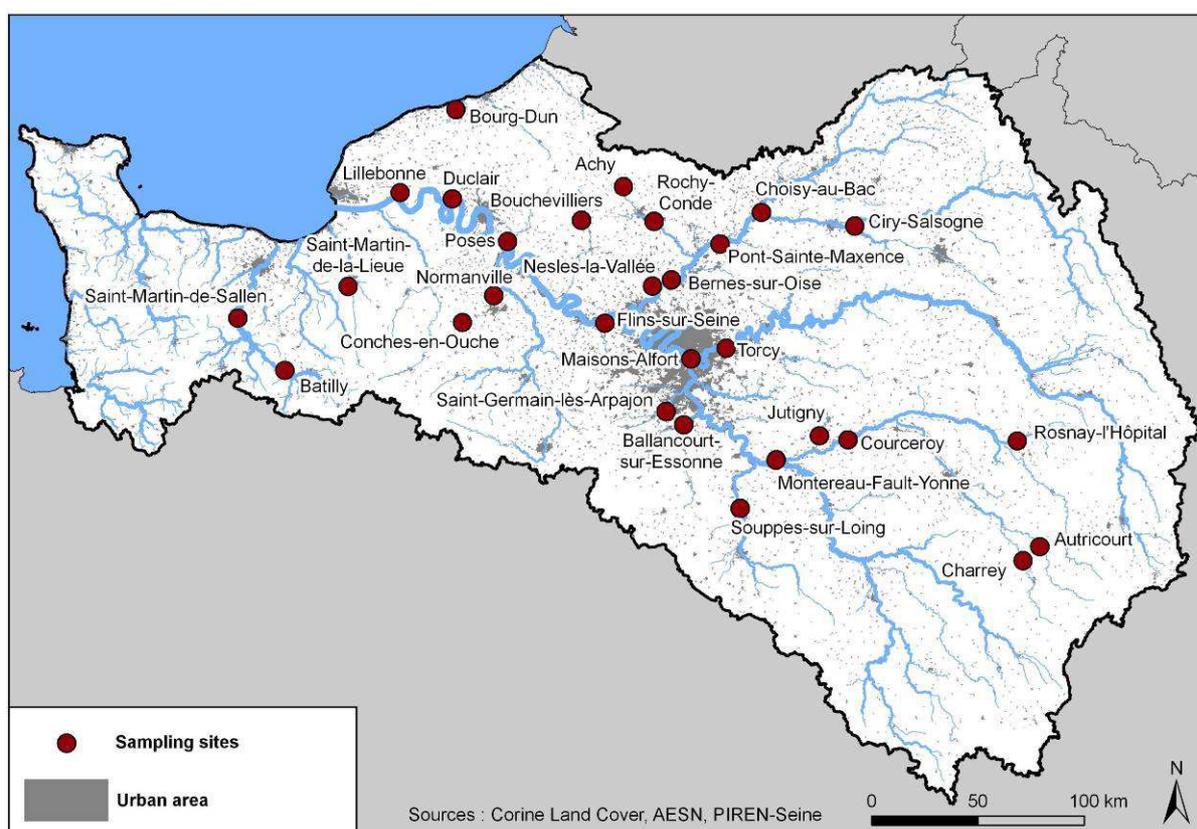


Figure 14. Carte des stations du bassin de la Seine échantillonnées par l'Irstea en 2008-2009.

Tableau 17. Caractéristiques des sites du bassin de la Seine échantillonnés lors de la campagne de l'Irstea menée en 2008-2009.

Campagne	Code	Rivière	Commune	Département	Latitude	Longitude
1 ^{ère} et 7 ^{ème} campagne	3014000	La Seine	Montereau-Fault-Yonne	77	48° 23' 20" N	02° 57' 35" E
	3032000	L'Yonne	Montereau-Fault-Yonne	77	48° 23' 15" N	02° 57' 34" E
	3054000	Le Loing	Souppes-Sur-Loing	77	48° 10' 59" N	02° 43' 42" E
	3069000	L'Essonne	Ballancourt-Sur-Essonne	91	48° 32' 15" N	02° 22' 24" E
	3071550	L'Orge	Saint-Germain-Les-Arpajon	91	48° 35' 42" N	02° 15' 36" E
2 ^{nde} et 8 ^{ème} campagne	3111000	La Marne	Torcy	77	48° 51' 42" N	02° 38' 39" E
	3112480	La Marne	Maisons-Alfort	94	48° 48' 57" N	02° 25' 28" E
	3167000	Le Sausseron	Nesles-La-Vallee	95	49° 07' 34" N	02° 10' 17" E
	3136000	L'Oise	Pont-Sainte-Maxence	60	49° 18' 13" N	02° 36' 24" E
	3138000	L'Oise	Bernes-Sur-Oise	95	49° 09' 05" N	02° 17' 43" E
3 ^{ème} et 9 ^{ème} campagne	3163750	Le Petit Therain	Achy	60	49° 32' 47" N	01° 58' 57" E
	3175000	L'Epte	Bouchevilliers	27	49° 24' 09" N	01° 42' 39" E
	3165020	Le Therain	Rochy-Conde	60	49° 23' 58" N	02° 10' 51" E
	3170100	La Mauldre	Fiins-Sur-Seine	78	48° 58' 05" N	01° 49' 41" E
	3174000	La Seine	Poses	27	49° 17' 48" N	01° 15' 19" E
4 ^{ème} campagne	3156000	L'Aisne	Choisy-Au-Bac	60	49° 26' 09" N	02° 52' 38" E
	3162000	La Vesle	Ciry-Salsogne	02	49° 22' 28" N	03° 28' 46" E
	3012100	La Seine	Courceroy	10	48° 28' 07" N	03° 24' 58" E
	3013300	La Voulzie	Jutigny	77	48° 29' 13" N	03° 14' 08" E
	3023000	La Voire	Rosnay-L'hospital	10	48° 26' 55" N	04° 29' 29" E
5 ^{ème} campagne	3204000	L'Austreberthe	Duclair	76	49° 29' 05" N	00° 52' 27" E
	3207020	Le Commerce	Lillebonne	76	49° 30' 22" N	00° 32' 10" E
	3216160	Le Dun	Bourg-Dun	76	49° 51' 53" N	00° 53' 10" E
	3002100	Seine	Charrey	21	47° 56' 35" N	04° 30' 27" E
	3006590	L'Ource	Autricourt	21	47° 59' 56" N	04° 36' 53" E
6 ^{ème} campagne	3226300	La Touques	Saint-Martin-De-La-Lieue	14	49° 06' 16" N	00° 12' 56" E
	3234650	L'Orne	Batilly	61	48° 44' 29" N	00° 10' 27" E
	3236395	L'Orne	Saint-Martin-De-Sallen	14	48° 57' 21" N	00° 29' 13" E
	3198530	Le Rouloir	Conches-En-Ouche	27	48° 57' 49" N	00° 57' 14" E
	3199200	L'Iton	Normanville	27	49° 04' 50" N	01° 09' 04" E

III.3. Campagnes milieu continental / eaux souterraines

Lors de la campagne menée par le BRGM, les sites d'intérêt étaient des eaux de surface (Yèvre et Vilaine) et des eaux souterraines: Trois Fontaines et Source du Loiret (Gutierrez *et al.*, 2009). Ces 4 stations ont été suivies en continu, avec un échantillonnage tous les 15 jours, de mars 2009 à avril 2010 pour les eaux souterraines et de janvier 2009 à mars 2010 pour les rivières (Tableau 18).

Tableau 18. Caractéristiques de la campagne "grande échelle" menée par le BRGM en 2009-2010.

Lieu	Date	Durée d'échantillonnage	Types de masses d'eau	EP utilisés	Polluants analysés
Yèvre	mars 2009 – avril 2010	1 mois	Eaux douces de surface	POCIS	Pesticides Substances pharmaceutiques
Vilaine	mars 2009 – avril 2010	1 mois	Eaux douces de surface	POCIS	Pesticides Substances pharmaceutiques
3 Fontaines	janv. 2009 – mars 2010	15 j	Eaux souterraines	POCIS	Pesticides Substances pharmaceutiques
Source du Loiret	janv. 2009 – mars 2010	15 j	Eaux souterraines	POCIS	Pesticides Substances pharmaceutiques

Le BRGM a mené des campagnes temporelles en eau souterraine et eau de surface : quatre points de mesures ont été suivis pendant plusieurs mois.

Les deux sites d'étude en eau de surface se situent en aval de la station d'épuration de la ville de Rennes sur la Vilaine (Figure 15) et en aval de la station d'épuration de la ville de Bourges, sur la Yèvre.

Les deux sites d'étude en eau souterraine, l'un dans la craie du Crétacé, l'autre dans le calcaire de Beauce présentent l'intérêt de faire l'objet d'une circulation rapide des eaux souterraines, avec des

concentrations en pesticides variées au cours du temps. Ils sont assez bien connus et sont représentatifs de nappes vulnérables pour lesquels la détection et le suivi de pollutions sont particulièrement cruciaux. Le contexte hydroclimatique pendant la période des tests (avril 2009-avril 2010) est celui de conditions déficitaires en terme de ressources en eau qui se traduisent par des niveaux de nappe bas et des débits relativement faibles.

Situé dans l'est du département du Loiret (Figure 16), le système hydrologique karstique des 3 Fontaines se situe à Saint-Loup de Gonois près de Chuelles. Il concerne une superficie d'environ 50 km² et possède deux exutoires principaux. Les sources des Trois Fontaines, qui ont donné leur nom au système, représentent 55 % du débit total ; les sources du Moulin de Loignes 30 à 40 %. Quelques sources mineures situées dans le lit de la rivière Cléry contribuent également au débit total.



Figure 15. Station d'exposition de POCIS sur la Vilaine (Rennes).

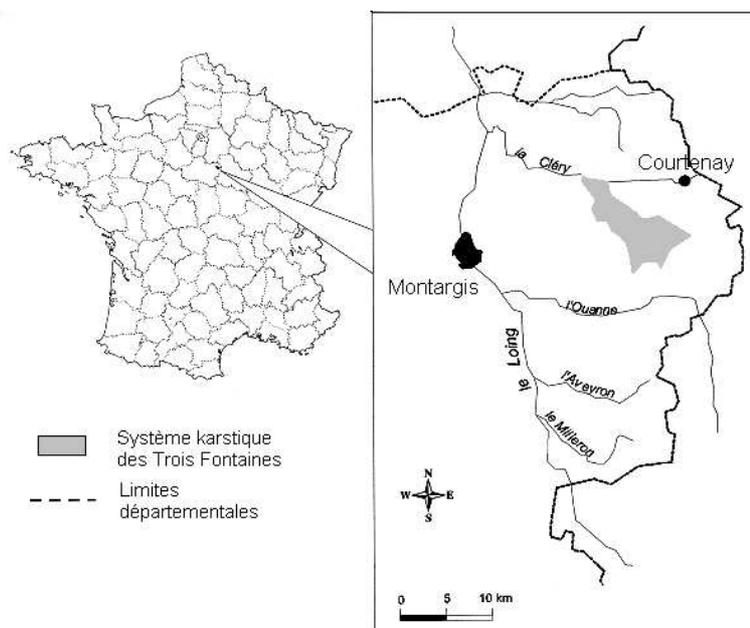


Figure 16. Zone de déploiement sur le système des "Trois Fontaines (Source)"

Le deuxième site de mesure se situe dans le Val d'Orléans.

Le système du Val d'Orléans (Figure 17) est un système karstique établi entre les pertes au niveau de la Loire et de certains de ses affluents de rive droite, et des résurgences, dont les sources du Bouillon et de l'Abîme, qui donnent naissance au Loiret. La portion la plus active des pertes de Loire est probablement localisée entre Jargeau et La Chapelle Saint Mesmin.

Les exutoires du système sont constitués par plusieurs sources dans le lit du Loiret (dont le Bouillon et l'Abîme qui représentent environ 20% du débit total du Loiret) mais aussi par des résurgences directement en Loire, à l'aval de La Chapelle Saint-Mesmin. Les expositions de POCIS sont effectuées dans la source du Bouillon (Figure 18).

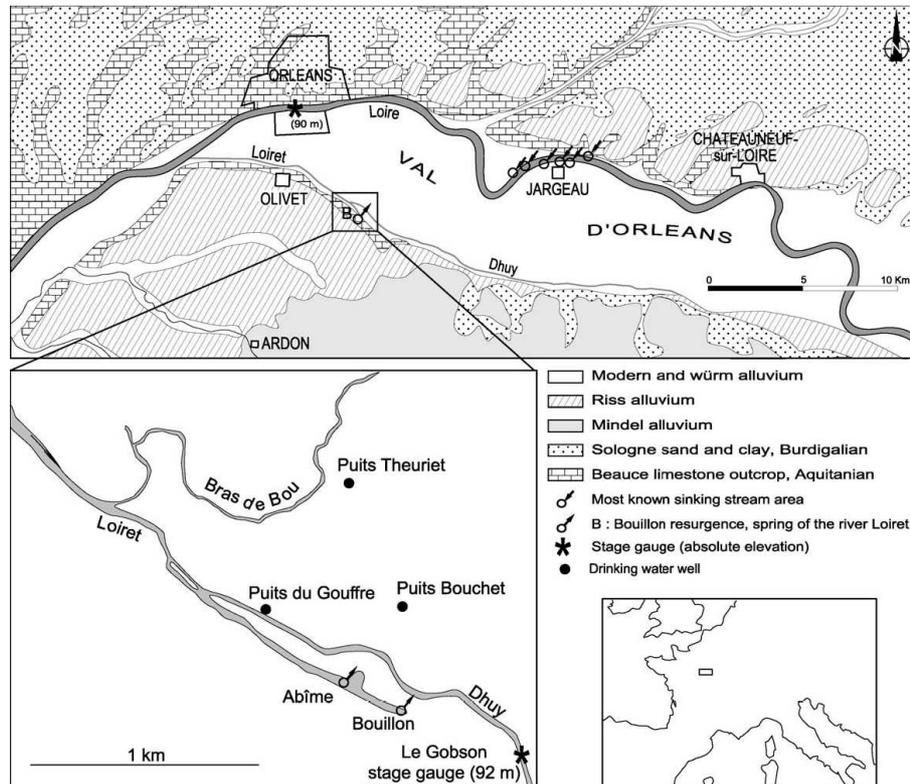


Figure 17. Le système du Val de Loire autour d'Orléans



Figure 18. La source du Bouillon au Parc Floral

III.4. Stratégie d'échantillonnage

Pour l'ensemble des études, les mesures par DGT, SPMD et SBSE ont été réalisées en triplicats, tandis que les mesures par POCIS ont généralement été effectuées avec un seul dispositif par site, à l'exception des déploiements réalisés :

- en Méditerranée en 2008 et 2009, traités par l'Ifremer de Sète (n = 3),
- en Méditerranée en 2010, traités par le LPTC (n = 2).

Il est à noter que les extractions SBSE ont été réalisées sur un même échantillon d'eau divisé en trois aliquotes. Ainsi, la variabilité mesurée avec les répliquats SBSE est liée uniquement à la procédure analytique (en y incluant la phase d'extraction), tandis que la variabilité mesurée avec les échantillonneurs déployés *in situ* (DGT, POCIS, SPMD) intègre la variabilité liée à l'échantillonnage et à la procédure analytique.

Lors de chaque opération de mise en place et de récupération des échantillonneurs intégratifs, certains paramètres ont été mesurés :

- la température de l'eau (toutes les campagnes);
- la salinité (eaux côtières et de transition);
- l'oxygène dissous (lagunes en 2010);
- la conductivité, le pH, les teneurs en ions majeurs, le Titre Alcalimétrique Complet, la chlorophylle, les matières en suspension, le carbone organique dissous/particulaire (eaux douces).

III.4.1. Différentes procédures de mises à l'eau et types de mouillages

III.4.1.1. Campagnes menées par l'Ifremer

Avant toute autre opération, un prélèvement d'eau en vue d'une analyse SBSE a été réalisé sur site, moteur arrêté, main gantée et flacon immergé au vent de l'embarcation. Après trois rinçages avec l'eau à prélever, le flacon de 500 mL rempli aux $\frac{3}{4}$ a ensuite été conservé fermé, debout, en glacière réfrigérée jusqu'au retour au laboratoire local (sous 8 h maximum), où il a été placé à -25°C. La phase d'extraction avec les barreaux SBSE a été réalisée au sein des laboratoires locaux lors des campagnes menées dans les DOM. En ce qui concerne les campagnes menées en métropole, les échantillons d'eau congelés ont été envoyés au CEDRE pour l'étape d'extraction.

Les mouillages ont varié en fonction du type de masse d'eau étudiée (mer ouverte, lagon, lagune, estuaire) et ont évolué au cours des campagnes successives afin de s'adapter aux contraintes locales (risques de vandalisme, hydrodynamique, profondeur...).

Le premier dispositif, utilisé en Méditerranée lors de la campagne de 2008, était constitué de deux lignes de mouillage, portant chacune les DGT et les POCIS, avec à leur base un lest non métallique (pierres dans un "sac-filet" ou parpaings) et reliées à une bouée de surface par un bout (Figure 19). La mise en place des mouillages a été réalisée par bateau.

Lors de la campagne menée en Guyane en 2008, le même type de dispositif a été utilisé, sauf que les lignes de mouillage ont été fixées à des supports existants : les bouées de balisage (Figure 20).

Des dispositifs de mouillage comparables à ceux utilisés en Méditerranée ont été utilisés à La Réunion en 2008-2009 (pour l'échantillonnage des stations "mer ouverte") et en Guyane en 2009 (Figure 21). En Guyane, les mouillages n'ont pas été fixés sur les balises existantes pour éviter les problèmes de récupération dus à l'enroulement de la ligne autour de la chaîne des balises, notamment en zone estuarienne du fait des très forts courants et de leurs inversions, ainsi qu'une éventuelle contamination.

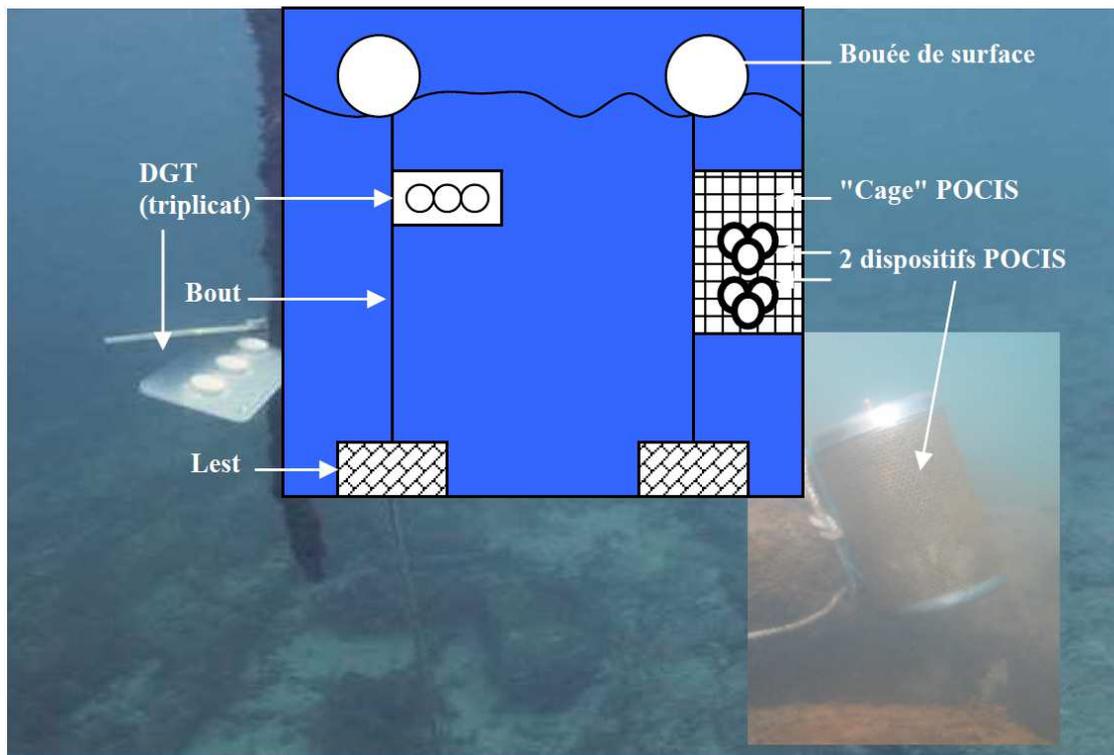


Figure 19. Schéma et photos du dispositif de mouillage des DGT et POCIS utilisé lors de la campagne menée en Méditerranée en 2008 (Source : Gonzalez et al., 2009c).

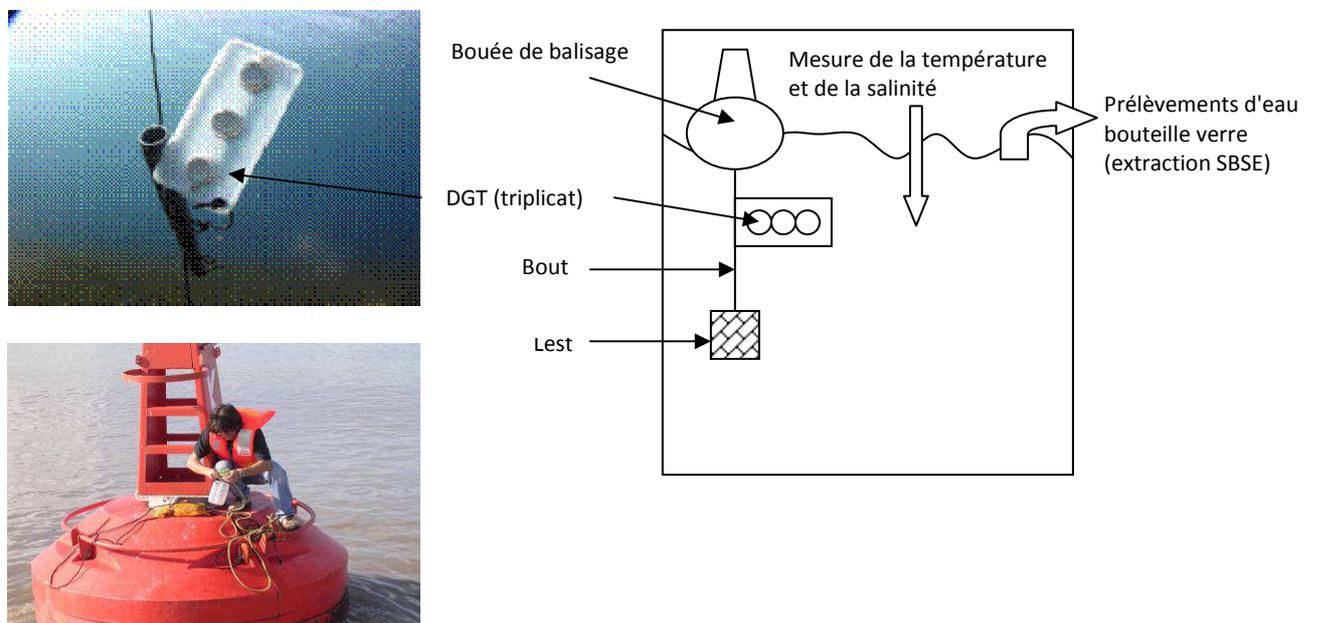


Figure 20. Schéma et photos du dispositif de mouillage DGT et opérations réalisées sur chaque site lors de la campagne menée en Guyane en 2008 (Source : Gonzalez et al., 2009b).

Pour la campagne menée en Méditerranée en 2009, l'immersion des stations artificielles de moules a été complétée par la pose d'échantillonneurs passifs (Figure 21). Le mouillage des DGT était constitué d'un bout relié à un lest non métallique (corps mort en béton-ciment) et à un flotteur (de type "nokalon") d'un litre. Les DGT ont été immergés entre 5 et 8 m sous la surface. Les POCIS ont été fixés à la ligne de mouillage RINBIO comportant la poche de moules. Cette dernière était constituée d'un lest de 30 kg, d'un bout de longueur variable en fonction de la profondeur d'immersion du système, d'un flotteur d'un litre situé sous la cage des POCIS et d'un flotteur de 11 L assurant le maintien du mouillage à environ 6 mètres sous la surface de l'eau.

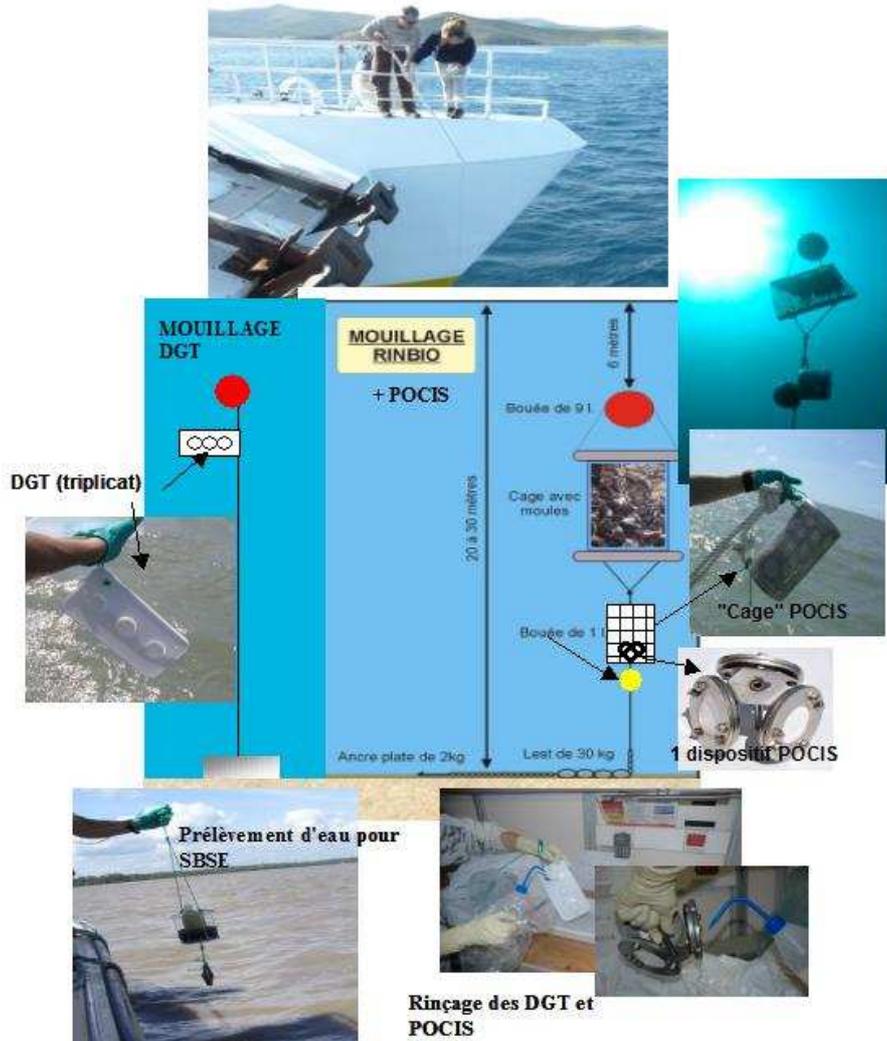


Figure 21. Mise en place des dispositifs d'échantillonnage passif (DGT et POCIS) et prélèvements d'eau pour la technique SBSE lors de la campagne Méditerranée 2009 (Source: Gonzalez *et al.*, 2011b).

A La Réunion en 2008-2009, la mise en place des dispositifs d'échantillonnage dans les stations récifales et portuaires a été réalisée en "palme, masque, tuba". Les dispositifs ont été fixés sur les supports existants : ponts, pontons, sémaphore, rochers et coraux morts. Lors des campagnes menées à Mayotte en 2009 et 2011, les dispositifs ont également été fixés manuellement par des plongeurs scaphandriers au substrat à l'aide de bouts (Figure 22).

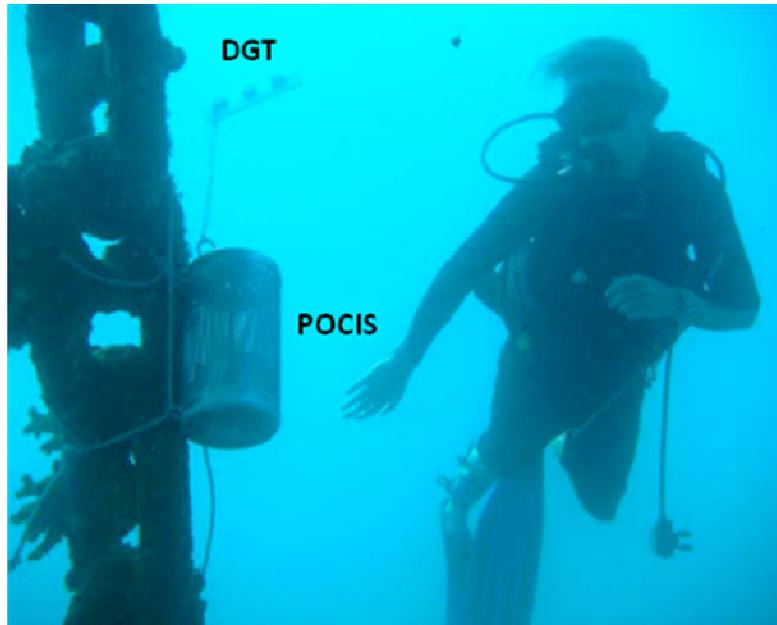


Figure 22. Mise en place des dispositifs d'échantillonnage passif dans le Port de Longoni lors de la campagne menée à Mayotte en 2009 (photo ARVAM, Source: Turquet *et al.*, 2010a).

Lors de la campagne menée dans les lagunes méditerranéennes en 2012, les structures utilisées pour exposer les échantillonneurs passifs ont été géo-localisées afin de faciliter leur récupération. Compte tenu de la variété des écosystèmes lagunaires échantillonnés, trois types de mouillages ont pu être utilisés :

- Pour les masses d'eau disposant de structures fixes (tables conchylicoles, structures métalliques ou bouées ancrées...) comme sur les étangs de Thau, Prévost ou Diana, les échantillonneurs ont été fixés à mi-profondeur sur un bout en polypropylène (8 mm), légèrement lesté (5 kg), et fixé aux structures existantes en surface.
- Pour les masses d'eau ne disposant pas de structures fixes, et d'une profondeur supérieure à 1 m, un mouillage léger et autonome a été réalisé comme décrit précédemment en Méditerranée (Figure 19). Ce dernier a toutefois été plus lourdement lesté (50 kg). Les échantillonneurs ont été placés au milieu de la colonne d'eau, les DGT étant toujours placés 50 cm au-dessus des POCIS. Ce type de mouillage a été utilisé par exemple sur les étangs de Leucate, Bages, Vic, Ponant et Berre.
- Pour les masses d'eau peu profondes (profondeur < 1 m) et ne disposant pas de structures fixes, de petites structures métalliques en forme de tables à 4 pieds (de 20 cm de hauteur) ont été immergées. Les échantillonneurs ont été accrochés dessus afin de permettre leur maintien dans la colonne d'eau sans jamais entrer en contact avec les sédiments ni être exondés. Chaque table a été lestée (25 kg) pour éviter son retournement et une petite bouée de sub-surface y a été accrochée, afin de faciliter les étapes de localisation et de récupération. Cette technique a permis l'échantillonnage de masses d'eau de très faible profondeur (jusqu'à un minimum de 30 cm), telles que les étangs de Vendres, du Grand Bagnas, de La Peyrade ou de Pierre-Blanche par exemple.

Des mouillages spécifiques ont également été mis en place en Guyane en 2010, dans des zones estuariennes caractérisées par de très forts courants et pouvant être relativement fréquentées. Les lignes sont constituées d'un lest non métallique (corps mort en béton-ciment) et d'un bout fixé, en fonction des stations, à la pile de pont ou à un poteau (Figure 23). Ces mouillages ont été réalisés en bateau à marée basse (pour limiter les périodes de "visibilité" dans la journée) et

ont nécessité d'équiper préalablement les piles de pont ou les poteaux avec des systèmes d'attache (câble métallique, sangles).

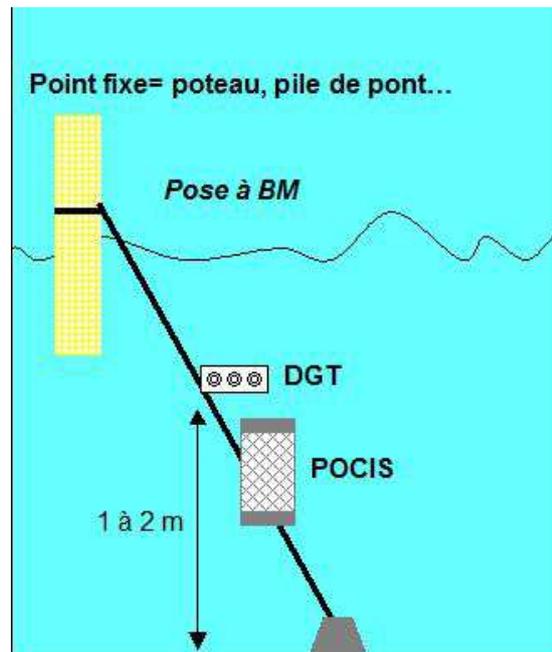


Figure 23. Schéma du dispositif de mouillage des DGT et POCIS utilisé dans les estuaires guyanais en 2010 (Source: Gonzalez *et al.*, 2012c).

III.4.1.2. Campagne menée par l'Irstea

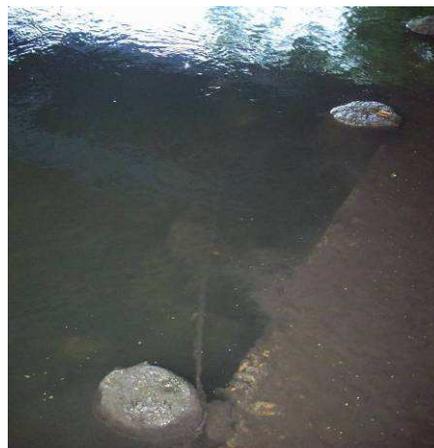
Les stations d'échantillonnage ont été choisies parmi les stations des réseaux de contrôle régulièrement visitées et échantillonnées, car ces sites sont adaptés à des prélèvements ponctuels sur les cours d'eau (au-dessus d'un pont, près des routes...). Cependant, le déploiement des dispositifs d'échantillonneurs passifs nécessite de pouvoir accéder aux bords de la rivière et y déposer des dispositifs pour une durée de deux semaines. Les contraintes d'accessibilité sont donc très importantes, en particulier pour les petites rivières, dont les berges sont souvent privées. D'autres endroits peuvent au contraire être très passants et il est nécessaire de dissimuler les dispositifs. De plus, pour les plus grands cours d'eau, il n'est pas toujours possible d'accéder au milieu du lit pour y déployer des dispositifs.

Les recommandations suivantes ont été suivies lors du déploiement des dispositifs d'échantillonnage passif:

- Se placer loin d'habitations ou sur un site dont l'accès est protégé.
- Cacher au maximum les dispositifs.
- Maintenir les dispositifs en place en les accrochant avec des cordes à un point fixe, idéalement au milieu de la rivière (quand celui-ci est accessible à pied en "wadders") ou à partir des berges, en les accrochant à des branches d'arbre par exemple.
- Rester discret lors de la pose, en particulier vis-à-vis des pêcheurs.
- Vérifier après déploiement que les dispositifs ne sont pas visibles depuis les chemins ou les routes.

Des exemples de mouillages, adaptés à différents types de sites, sont présentés dans la Figure 24. Sur le site de Ballancourt, les dispositifs ont été placés sous le pont, à l'abri des regards depuis la route. Il a donc fallu accéder à pied jusqu'au milieu de la rivière. Le site de St Germain les Arpajon était protégé car l'accès au pont était fermé. Les dispositifs ont été accrochés par une corde à la rambarde du pont. Sur le site de Souppes-sur-Loing, les dispositifs ont été accrochés très discrètement aux racines d'un arbre.

(a)



(b)



(c)



Figure 24. Exemples de mouillages mis en place par l'Irstea dans des rivières lors de la campagne spatiale menée en 2008-2009 : a) Site de Ballancourt ; b) Site de St Germain les Arpajon ; c) Site de Souppes-sur-Loing.

III.4.1.3. Campagne menée par le BRGM

Les deux stations de mesure en eau souterraine suivies par le BRGM se situent dans des sources. L'exposition des POCIS est facilitée par la protection de ces zones (zone de captage AEP pour 3 Fontaines, parc floral de la Source en zone d'accès limitée pour le Bouillon).

Les dispositifs sont immergés à partir du bord dans le flux de la source. Les POCIS sont fixés au bord par une corde attachée à la berge, sans protection par un système de cage.

Pour les eaux de surface, les échantillonneurs passifs sont installés dans des cages afin de les préserver des attaques physiques pouvant entraîner la rupture de la membrane. Ils sont immergés à partir du bord des rivières dans le courant, et arrimés.

Sur la Yèvre le point d'exposition est installé chez un particulier, l'accès à la rivière est de se fait très protégé.

Au contraire, sur la Vilaine, le site est situé sur le chemin de halage, lieu de promenade important de la banlieue rennaise donc le site d'exposition est facilement accessible aux promeneurs.

III.4.2. Récupération des EP

Lors des campagnes menées par l'Ifremer, les échantillonneurs passifs ont été récupérés en moyenne après 2 jours de déploiement pour les DGT et 21 jours de déploiement pour les POCIS. Toutefois, les durées d'exposition ont varié entre des valeurs extrêmes de 1-19 j pour les DGT et 14-40 j pour les POCIS. Des temps longs d'exposition sont généralement expliqués par des conditions hydrodynamiques difficiles ayant obligé le report de la récupération des dispositifs.

Le BRGM a exposé les POCIS dans les eaux de surface continentales et les eaux souterraines durant des périodes fixes de respectivement 1 mois et 15 jours.

L'Irstea a déployé les EP dans les eaux de surface continentales pour des durées de 1 ou 2 semaines pour les DGT et de 2 semaines pour les SPMD.

Pour toutes les campagnes, lors de la récupération, les DGT sont rincés immédiatement à l'eau "ultra pure" (Millipore), replacés dans leurs boîtes de stockage propres ou conditionnés dans des sacs étanches, parfois protégés par du papier bulle, puis conservés dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire où ils sont placés au réfrigérateur (+4°C).

Après récupération, les POCIS sont retirés de la cage, rincés avec de l'eau ultra-pure et enveloppés dans du papier aluminium pyrolysé (en faisant attention aux membranes fragiles). L'ensemble est ensuite placé dans deux sacs en plastique et parfois protégé par du papier bulle, puis transporté dans une glacière jusqu'au laboratoire "local" où il est stocké au congélateur (-25°C). Selon les campagnes (en fonction du bateau, des conditions hydrodynamiques...), les échantillonneurs ont été conditionnés directement après leur récupération, lors du retour à terre ou dans le laboratoire local. Ils ont ensuite été placés au congélateur (-25°C), puis expédiés vers le laboratoire d'analyse sans décongélation, grâce à des techniques de conditionnement spécifiques (double glacière et carboglace). Les procédures utilisées par le BRGM sont les mêmes.

Les SPMD ont été rincées avec l'eau du site, puis le biofilm a été grossièrement enlevé de leur surface avec un chiffon. Les dispositifs ont été placés dans des boîtes en aluminium dans une glacière jusqu'à leur retour au laboratoire.

Pour l'ensemble des campagnes "grande échelle" effectuées, les taux de récupération des échantillonneurs intégratifs (DGT, POCIS et SPMD), ainsi que le taux de réalisation des prélèvements pour l'extraction par SBSE, sont répertoriés dans le Tableau 19.

Tableau 19. Taux de récupération (DGT, POCIS et SPMD) et taux de réalisation (SBSE) pour l'ensemble des campagnes "grande échelle" d'échantillonnage passif.

Campagne Lieu	Année	Nombre de sites échantillonnés	Taux de récupération			Taux de réalisation
			DGT	POCIS	SPMD	SBSE
Méditerranée	2008	20	100%	70%	-	-
	2009	13 DGT / 6 POCIS / 34 SBSE	92%	100%	-	100%
	2010	33	100%	88%	-	97%
La Réunion	2008	15	93%	53%	-	100%
	2009	18	94%	94%	-	100%
Mayotte	2009	7	100%	100%	-	100%
	2011	16 DGT / 16 POCIS / 17 SBSE	100%	81%	-	100%
Guyane	2008	3	100%	-	-	100%
	2009	10	100%	20%	-	100%
	2010	4	100%	100%	-	100%
	2011	27	89%	56%	-	100%
Bassin de la Seine	2008-2009	41	99%	-	96%	-
Yèvre	2009-2010	1 site échantillonné sur 1 an	-	80%	-	-
Vilaine	2009-2010		-	80%	-	-
Trois Fontaines	2009-2010		-	100%	-	-
Source du Loiret	2009-2010		-	100%	-	-

En ce qui concerne les campagnes menées par l'Ifremer, la non-récupération des échantillonneurs passifs était liée à :

- l'hydrodynamisme des sites induisant des pertes ou des dégradations des EP,
- des mauvaises conditions météorologiques rendant impossible la récupération des EP,
- des détériorations causées par les hélices des bateaux,
- des détériorations causées par la faune,
- des récupérations "accidentelles" (par exemple par des plongeurs),
- du vandalisme.

Les mauvaises conditions hydrodynamiques ont été la principale cause des faibles taux de récupération obtenus pour les premières campagnes menées à la Réunion et en Guyane. Les mouillages ont été adaptés afin de résoudre ce problème, avec notamment des lests plus lourds ou des bouées plus grosses.

A Mayotte, des DGT ont été détériorés au niveau de certaines stations (Figure 25). Or il s'agit de sites où la mer est peu agitée. Cela a donc probablement été causé par des poissons.

Les récupérations "accidentelles" et le vandalisme ont été importants pour toutes les campagnes menées au niveau des sites fréquentés (ports, lagons, lagunes, estuaires...). Cela a pu être minimisé par la mise en place de systèmes plus discrets (flotteurs sous la surface plutôt que bouées en surface...) et grâce à une signalisation explicite.



Figure 25. DGT dont une partie du filtre de protection a été endommagée à l'Ilot Choizil, Mayotte (Source : Gonzalez *et al.*, 2012b).

Il est à noter que les taux de récupération des DGT (89-100%) sont généralement supérieurs à ceux des POCIS (20-100%), du fait d'une période d'exposition plus courte (quelques jours). D'autre part, un seul prélèvement pour la SBSE n'a pu être réalisé en raison de conditions météorologiques compliquées (fort vent).

Lors de l'étude spatiale menée dans des eaux de surface continentales, l'Irstea a subi la perte de DGT et de SPMD sur un site qui a été vandalisé (les dispositifs ont été retirés de la rivière). Deux SPMD ont également été percés lors du déploiement. Les taux de pertes sur l'ensemble de la campagne sont toutefois très satisfaisants.

Dans le cas du suivi temporel mené par le BRGM, les stations de mesure étant pérennes et protégées dans le cas des eaux souterraines, il est plus facile de sélectionner de manière optimale le mode et l'emplacement de l'exposition. En eau de surface continentale, des difficultés ponctuelles (mauvais arrimage des cages sur la berge, inaccessibilité du site en période de crue) ont pu être relevées mais la répétition de l'exposition a progressivement amélioré ces points, limitant le nombre de cages perdues. En eau souterraine, les échantillonneurs passifs sont positionnés dans des zones à accès restreint et contrôlé : aucune perte ou détérioration n'a été observée.

III.5. Faisabilité des campagnes "grande échelle"

Cette partie fait le point sur les principales difficultés liées à l'échantillonnage, au transport, au traitement et à l'analyse des échantillonneurs passifs.

III.5. 1. Formation préalable

L'autonomie des acteurs locaux est primordiale pour la mise en place des campagnes "grande échelle" d'échantillonnage passif, surtout en ce qui concerne les DOM. L'Ifremer a donc mené un transfert de ces techniques au niveau local sous forme de formations ponctuelles, préalables aux opérations de mise en place et de récupération des échantillonneurs (Gonzalez, 2013). L'objectif principal de ces formations était de présenter le principe de fonctionnement des trois types d'échantillonneurs utilisés lors des campagnes (DGT, POCIS, SBSE) et les modalités pratiques de mise en œuvre sur le terrain en vu du suivi de la contamination des milieux côtiers et marins. Un "guide terrain" (Gonzalez, 2014) est remis aux participants.

Pour les campagnes du BRGM et de l'Irstea, seuls des personnels "internes" ont été impliquées dans la pose des échantillonneurs passifs.

III.5. 2. Déploiement et récupération des EP

Certains sites d'eaux côtières et de transition, du fait des conditions hydrodynamiques ou de la fréquence de passage, nécessitent la mise en place de mouillages spécifiques. Différentes solutions peuvent être mises en place en fonction des sites et des possibilités logistiques (intervention de plongeurs par exemple): mouillages plus "robustes" (lests plus lourds sur le fond et bouées plus volumineuses), utilisation d'un corps mort pérenne, mise en place d'une bouée immergée en sub-surface localisée précisément au GPS (dans les sites "calmes" peu profonds et peu turbides) ou mouillage à proximité de balises existantes. Un "marquage" de la bouée indiquant "Expérience en cours, ne pas toucher, Organisme, n° de téléphone à contacter..." des services concernés doit aussi être réalisé afin d'éviter toute récupération intempestive "sans mauvaises intentions" et de faciliter la récupération du matériel perdu ou déplacé par erreur. Dans les lieux très fréquentés (baigneurs, pêcheurs...), les dispositifs doivent être placés le plus discrètement possible et dans des zones peu accessibles.

L'expérience acquise par l'Ifremer dans le cadre de l'utilisation de ces systèmes dans des environnements très variés (lagunes, lagons, zones portuaires, marinas, mer ouverte...) a permis de proposer un mouillage "pérenne" (Figure 26). Cette solution permettrait de réduire de façon importante la visibilité des mouillages, d'éliminer les sources de contamination potentielle des échantillonneurs (par le support de fixation du mouillage) et de faciliter les opérations de récupération. De plus, ce type de mouillage peut être utilisé dans de très nombreuses situations (mouillages fixés à des bouées de balisage ou à proximité de ces balises, fixation à des piles de ponts, structures métalliques...) et ce dans des conditions hydrodynamiques très fortes.

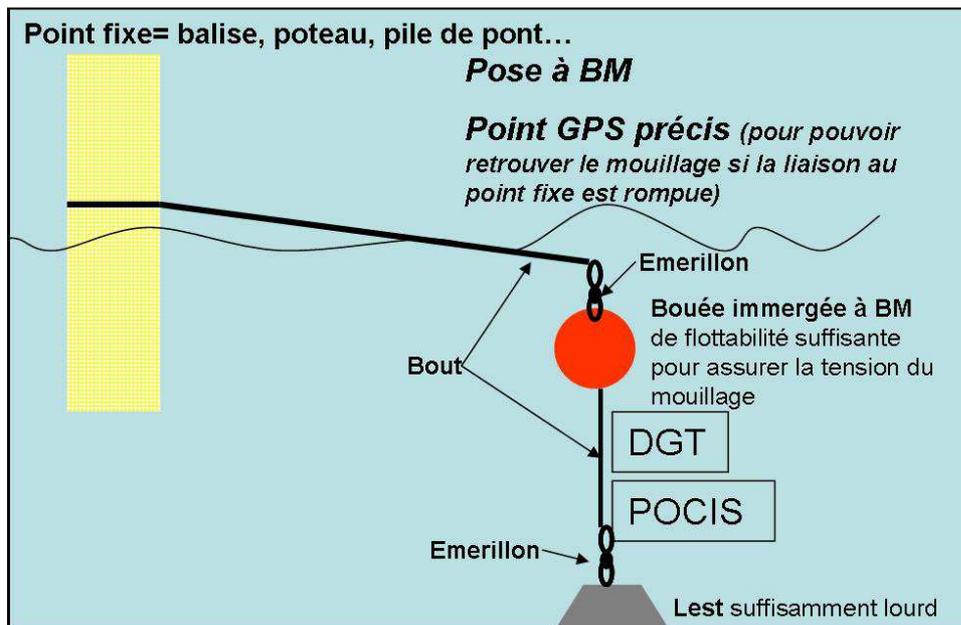


Figure 26. Proposition de mouillage faite après les campagnes menées en Guyane en 2008, 2009 et 2010 (Source: Gonzalez *et al.*, 2012c).

Le déploiement et la récupération des mouillages supposent d'intervenir en conditions calmes et nécessitent la mobilisation d'un bateau adapté. La sélection d'un créneau météorologique favorable peut parfois poser des difficultés.

Pour les stations en "mer ouverte", dans la grande majorité des cas, la relève peut se faire depuis la surface à l'aide d'une gaffe et d'un treuil hydraulique. Cependant, le courant peut influencer le mouillage et empêcher la relève du dispositif depuis la surface. Dans ce cas, et si le dispositif est visible de la surface ou au sondeur, un plongeur scaphandrier doit plonger pour accrocher le mouillage et permettre la relève au treuil hydraulique.

L'immersion prolongée en milieu marin des échantillonneurs s'accompagne, en fonction du milieu, dans un premier temps de la formation d'un voile biologique qui sera suivi par le développement des bioalissures (fouling) de nature très variée (algues, annélides, mollusques...). Dans le cas des DGT, le temps d'immersion étant relativement faible (quelques jours), ce processus est limité et aucune trace importante de fouling n'est visible à la surface des EP (Figure 27 a). En ce qui concerne les POCIS, les effets d'une immersion de l'ordre d'une vingtaine de jours sont parfaitement visibles, aussi bien au niveau des cages que des échantillonneurs eux-mêmes (Figure 27 b). Le taux d'échantillonnage (R_s), nécessaire pour calculer les concentrations des composés dans l'eau, peut varier de façon plus ou moins importante (en fonction du milieu) au cours du temps à cause des bioalissures. C'est dans ce contexte que l'utilisation des composés de référence et de performance (PRC) est particulièrement pertinente, car elle permet de calculer un taux d'échantillonnage *in situ* prenant en compte la variation des facteurs (température, salinité, hydrodynamique, fouling...) qui contrôlent le transfert des composés échantillonnés.

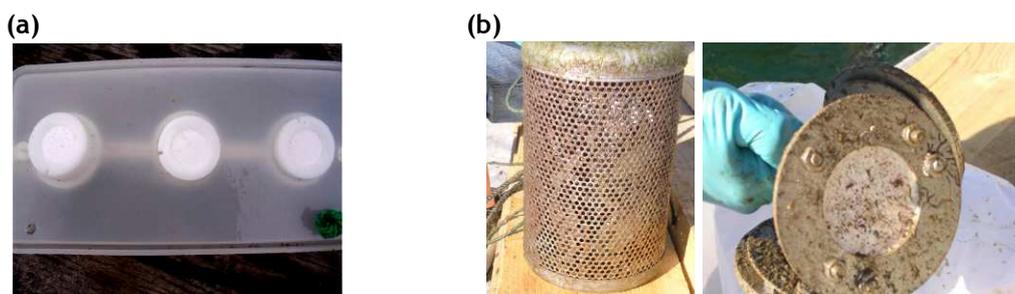


Figure 27. Bioalissures observées dans la baie de Lazaret avec des a) DGT après 48 h de déploiement, b) POCIS après 3 semaines de déploiement (Source: Gonzalez *et al.*, 2009c).

III.5. 3. Conditionnement

Suite à la phase terrain, le conditionnement final des échantillons et leurs transferts vers les laboratoires d'analyses sont les phases critiques, notamment pour les POCIS. Des précautions doivent être prises pour certains POCIS dont la cage où le portoir peut présenter des traces de rouille pouvant fragiliser la structure. Afin de faciliter les opérations de conditionnement des POCIS et pouvoir les effectuer dans de meilleures conditions (bateau à quai ou abrité de la houle, ou hors du bateau en milieu "plus propre" à l'abri des contaminations atmosphériques...), il est préférable, dès la récupération de la cage, de la placer au frais dans un sac de protection et de faire le conditionnement dans des conditions plus propices dès le retour à terre (en respectant un délai de 2 à 3 heures). De même, la protection des POCIS au cours du transfert entre les sites de prélèvement et les laboratoires d'analyse a été problématique. Plusieurs membranes de POCIS ont en effet été percées pendant le transport alors que ces derniers avaient été relevés intacts après une vingtaine de jours d'exposition. Ainsi, il est recommandé de les emballer individuellement dans du papier bulle. Ces derniers doivent également être envoyés congelés, ce qui nécessite l'application de techniques de conditionnements spécifiques (double glacière et carboglace).

Lors des campagnes effectuées dans les DOM, les SBSE et les DGT ont été conditionnés rapidement en laboratoire pour être analysés dès leur réception en métropole. Il est à noter le faible volume et le faible poids que représentent ces échantillons prêts pour l'analyse, ce qui illustre l'intérêt de ces techniques pour réduire les problèmes de logistique et les coûts de transport. L'ensemble de ces échantillons représente des volumes très importants d'eau qu'il aurait fallu envoyer en métropole, pour les opérations de filtration et d'extraction/concentration en laboratoire avant analyse, sans aucune garantie sur les conditions de transport et la stabilité de l'échantillon entre le prélèvement et l'analyse.

En ce qui concerne les eaux littorales, la plupart des opérations de terrain et de laboratoire inhérentes à une campagne d'échantillonnage passif sont maîtrisées localement (préparation des échantillonneurs avant les campagnes, déploiement sur le terrain, conditionnement après récupération), ce qui permet d'optimiser la logistique et la qualité des résultats. En particulier, certaines opérations de conditionnement sont désormais prises en charge par le Laboratoire des Moyens Analytiques de Cayenne (LAMA, IRD) pour les campagnes de Guyane et par l'Agence pour la Recherche et la Valorisation Marines (ARVAM) pour les campagnes de La Réunion et de Mayotte:

- les résines sont retirées des DGT et placées dans des tubes en polyéthylène;
- les extractions SBSE sont réalisées sur place.

Ces opérations requièrent des conditions de laboratoire adaptées et du personnel qualifié, mais elles permettent de réduire de façon notable les frais de transport et de limiter les problèmes liés au stockage et à l'envoi d'échantillons, notamment de volumes d'eau importants (Figure 28).

Il est à noter que pour les campagnes menées en Méditerranée, le conditionnement a été effectué directement avant l'analyse par l'Ifremer de La Seyne sur Mer (pour les DGT) et le CEDRE (pour les extractions SBSE).



Figure 28. Echantillons DGT et SBSE (10 stations) prêts pour l'analyse après conditionnement sur place lors de la campagne de 2010 en Guyane (Source : Gonzalez *et al.*, 2012c).

La phase terrain des campagnes menées dans les eaux continentales n'a pas posé de difficultés particulières. Quelques problèmes analytiques ont cependant été rencontrés par l'Irstea lors l'analyse de certaines SPMD :

- les premiers échantillons de SPMD ont subi une extraction trop longue, ce qui a conduit à la présence de trioléine dans l'extrait, empêchant le passage dans les chromatographes;

- certains échantillons ont subi une mauvaise extraction, observable par le trop faible recouvrement des étalons internes. Ils n'ont donc pas été analysés.

A l'heure actuelle, les protocoles ont été optimisés (fiches Aquaref).

Enfin, pour certaines SPMD, la trop faible perte des PRC au cours de l'exposition ne permettaient pas de pouvoir calculer une concentration en contaminants labiles. Dans ce cas, il ne s'agit pas d'une difficulté analytique, mais plutôt de la limite de l'emploi des SPMD dans des milieux où les échanges entre SPMD et eau sont très lents (eaux stagnantes par exemple).

III.6. Estimation des coûts

Les coûts à prendre en compte pour une campagne de surveillance sont les coûts d'investissement (matériel, consommables, bateaux...), de transport, d'analyse et de personnel (pour les étapes d'échantillonnage, de stockage, d'extraction et d'analyse).

Avant d'estimer les coûts associés à l'utilisation d'échantillonneurs passifs et de les comparer avec les approches "classiques" (échantillons d'eau ponctuels), il convient de mentionner quelques généralités en termes de processus analytiques et de logistique (Mazzella *et al.*, 2011):

- L'analyse instrumentale est généralement identique quel que soit le type d'échantillon (prélèvement d'eau ou extrait d'échantillonneur passif), mais l'étape de traitement de l'échantillon est simplifiée avec les échantillonneurs (Figure 1). Par exemple dans le cas des métaux traces en milieu marin, leur très faible niveau de concentration et l'effet de matrice requièrent une étape de concentration/extraction en salle blanche avant l'analyse "classique" (Danielsson *et al.*, 1982; Chiffolleau *et al.*, 2002). Cette étape relativement longue est réalisée par du personnel qualifié.

A titre indicatif, cette étape (filtration, extraction-concentration) nécessite environ 2 jours pour 10 échantillons. Pour le même nombre d'échantillons ("filtrés" et concentrés *in situ*), avec la technique DGT il ne faudra que quelques heures pour récupérer les résines et réaliser l'éluion, même en triplicat (3 DGT par masse d'eau). L'économie en "temps de personnel qualifié" n'a pas été calculée mais à titre indicatif dans le cas des métaux elle est de l'ordre d'un facteur 5 (en se basant uniquement sur le gain de temps, sans prendre en compte que le traitement des DGT avant analyses ne nécessite pas de personnel spécialisé).

- Le déploiement sur site nécessite deux déplacements pour la pose et le retrait des dispositifs. Pour limiter les surcoûts, les opérations de pose et retrait peuvent être "calées" sur des sorties associées à des réseaux de surveillance existants.

- Le volume occupé par un échantillonneur est nettement moindre lors du transport. Il en est de même pour le poids (Figure 28).

- Le mode de conservation avant analyse est généralement identique.

Etant donné que le coût du personnel et du transport varie en fonction de la campagne effectuée (localisation géographique, degré d'autonomie, type et nombre de masses d'eau à surveiller...), il n'est possible d'estimer pour l'ensemble des études réalisées que le coût des consommables et des analyses. A titre d'exemple de chiffrage des techniques d'échantillonnage passif et des techniques "classiques" a été réalisé dans le cadre de l'estimation du coût de la réalisation d'une campagne à la Réunion (Le Goff *et al.*, 2010). Par exemple, pour une campagne menée sur 20 masses d'eau, les consommables et l'analyse se chiffrent à environ 52k€ avec des EP, contre 46k€ avec les techniques d'échantillonnage "classiques". Ainsi, les deux types d'échantillonnage ont un coût équivalent en termes de coût du matériel et d'analyse. Il est à noter que le coût de la partie "consommable" des techniques DGT et SBSE intègre la possibilité de faire des mesures en réplicats, ce qui est un avantage notable par rapport aux techniques "classiques". Ainsi, il est possible d'évaluer un écart-type sur les concentrations mesurées et d'estimer la reproductibilité de la méthode. De plus, dans les cas où le budget est limité pour la partie analytique, les réplicats (éluat de DGT et barreaux SBSE) peuvent être conservés pour réaliser des analyses ultérieures, notamment pour vérifier des résultats pouvant sembler anormaux.

La différence de coût entre les 2 méthodes est surtout dépendante de la distance entre le site à surveiller et le laboratoire d'analyse. Le chiffrage des coûts d'un réseau de surveillance DCE

couvrant les masses d'eau (côtières et de transition) réunionnaises a montré que le suivi annuel des contaminants chimiques dans l'eau au moyen de 3 types d'EP (DGT, SBSE, POCIS) permettait de réaliser une économie de l'ordre de 48% par rapport aux techniques "classiques", liée principalement à la réduction importante des coûts de transport des échantillons vers la métropole (Le Goff *et al.*, 2010). Ces coûts sont beaucoup moins importants que ceux qui seraient induits par l'envoi d'échantillons d'eau (environ 20 L par site), notamment des grands volumes nécessaires à l'analyse des composés organiques, ce qui en plus présente certains risques sur la "bonne conservation" (conditions de transport) et la représentativité des échantillons. Par exemple, les frais de transport entre la Réunion et les laboratoires d'analyses en métropole ont été estimés à 28% du coût total pour les techniques "classiques", contre 1% pour l'échantillonnage passif.

La méthodologie "classique" nécessite la mise en place de processus (préparation flaconnage, prélèvement, filtration, extraction-concentration) faisant appel à du personnel qualifié, donc peut être difficilement appliquée en routine dans les programmes de surveillance, notamment dans les DOM où il n'y a pas de laboratoire "spécialisé". D'autre part, le rapport coûts/résultats obtenus est nettement amélioré du fait des facteurs de concentration obtenus grâce à ces techniques comme le montrent les premières données acquises (par les techniques "classiques") par l'agence Loire-Bretagne dans le cadre de la surveillance chimique pour la DCE: de l'ordre de 1% de résultats exploitables (Claisse, 2009).

IV. Résultats des campagnes "grande échelle"

IV.1. Faits marquants

L'utilisation d'échantillonneurs passifs a permis, par rapport aux échantillonnages "classiques", d'abaisser les limites de quantification et d'atteindre, pour une majorité des substances étudiées, les niveaux requis par la DCE. Les limites de quantification (LQ) de métaux et de composés organiques obtenues avec les dispositifs DGT, POCIS et SBSE sont présentées dans le Tableau 20. Pour l'ensemble des composés, les LQ obtenues par les techniques d'échantillonnage passif sont satisfaisantes par rapport aux exigences de la DCE.

Pour les métaux, lors d'une exposition de 24 h à 20°C, la technique DGT permet de quantifier des concentrations supérieures à 2,0 ng.L⁻¹.

Avec les POCIS, les LQ se situent entre 0,4 et 5,8 ng.L⁻¹ pour les alkylphénols, entre 0,2 et 10,0 ng.L⁻¹ pour les composés pharmaceutiques et entre 0,1 et 10,0 ng.L⁻¹ pour les pesticides (lors d'un déploiement de 20 jours). Il est à noter que les techniques POCIS et SPMD que les LQ sont fonction des constantes choisies.

Les SBSE permettent d'analyser les composés organiques hydrophobes avec des LQ de 0,5 à 4,5 ng.L⁻¹ pour les HAP, de 0,5 à 0,7 ng.L⁻¹ pour les PCB et de 0,5 à 5,9 ng.L⁻¹ pour les pesticides.

Lors de la réalisation des campagnes "grande échelle", certaines substances ont été sujettes à des dépassements de NQE.

L'Ifremer a observé des dépassements des NQE dans les eaux de transition et/ou côtières pour les composés suivants :

- un **alkylphénol** : le 4-tert-octylphénol (4-OP) ;
- des **HAP** : benzo(b+k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, indéno(1,2,3,-cd)pyrène + benzo(g,h,i)pérylène ;
- des **pesticides organochlorés** : cyclodiènes (aldrine + dieldrine + endrine + isodrine), endosulfan, hexachlorocyclohexane (α , β , γ , δ -HCH), DDT total (4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 2,4'-DDT, 4,4'-DDT).

L'ensemble des dépassements en fonction des campagnes effectuées en milieu marin est répertorié dans le Tableau 21.

L'Irstea a observé très peu de dépassements des NQE dans les eaux douces de surface (1-2 sites).

Le BRGM n'a observé aucun dépassement des NQE dans les eaux de surface continentales. Pour les eaux souterraines, des dépassements de la valeur seuil de 0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ par composé phytosanitaire individuel ont été mis en évidence pour l'atrazine et la deséthylatrazine, et de manière plus anecdotique pour le chlortoluron et la propyzamide.

Tableau 20. Limites de quantification (LQ) de métaux échantillonnés par DGT (données Ifremer pour une exposition de 24 h à 20°C) et de composés organiques échantillonnés par POCIS (données du LPTC pour une exposition de 20 j) et par SBSE (données du CEDRE). Concentrations dans l'eau (en ng.L⁻¹).

Famille (EP)	Composés	LQ (ng.L ⁻¹)	Famille (EP)	Composés	LQ (ng.L ⁻¹)	Famille (EP)	Composés	LQ (ng.L ⁻¹)	Famille (EP)	Composés	LQ (ng.L ⁻¹)		
Métaux* (DGT)	Cadmium	2,0	Pesticides (POCIS)	Dichlorvos	0,5	HAP (SBSE)	Naphtalène	2,4	Pesticides (SBSE)	Alpha-BHC	4,0		
	Nickel	2,0		Trichlorfon	0,8		Benzothiophène	0,5		Hexachlorobenzène	0,7		
	Plomb	2,0		Chlormephos	0,2		2-méthylnaphtalène	4,5		Atrazine	5,0		
Alkylphénols (POCIS)	NP2EO	1,3		Ethropophos	0,2		Acénaphtylène	0,5		Gama-BHC	3,0	Diazinon	0,7
	NP1EO	0,9		Deisopropyl-atrazine	0,4		Acénaphène	0,7		Delta-BHC	5,9	Acétochlore	4,4
	OP	1,1		Desethyl-atrazine	0,6		Fluorène	0,6		Méthylparathion	4,5	Alachlore	4,5
	4 NP	5,0		Dimethoate	0,7		Dibenzothiophène	0,5		Aldrine	2,0	Métolachlore	4,7
	BPA	5,8		Simazine	0,4		Phénanthrène	0,6		Chlorpyrifos	0,5	Parathion	0,5
	NP1EC	0,4		Atrazine	0,3		Anthracène	0,5		Isodrine	0,5	Métazachlore	4,7
Composés pharmaceutiques (POCIS)	Bromazepam	0,3		Propazine	0,2		Fluoranthène	0,5		Endosulfan alfa	0,5	Chlorfenvinphos	4,0
	Clenbuterol	0,4		Terbutylazine	0,2		Pyrène	0,5		4,4-DDE	0,5	2,4-DDE	0,5
	Nordiazepam	0,3		Diazinon	0,1		2-méthylfluoranthène	0,5		4,4-DDE	0,5	Endosulfan sulfate	2,5
	Salbutamol	5,0		Dimetachlore	0,2		Benzo(a)anthracène	0,7		Dieldrine	0,5	4,4-DDD	0,6
	Carbamazépine	0,4		Acetochlore	0,2		Chrysène	0,5		2,4-DDT	0,5	Endosulfan sulfate	2,5
	Terbutaline	4,2		Chlorpyrifos-methyl	0,4		Benzo(b)fluoranthène	0,5		Endrine	0,5	4,4-DDT	0,8
	Cafeine	4,0	Tolclophos-methyl	0,3	Benzo(k)fluoranthène	0,5							
	Théophylline	4,0	Alachlore	0,2	Benzo(e)pyrène	0,6							
	Fluoxetine	0,5	Promethrine	0,2	Benzo(a)pyrène	0,5							
	Paracetamol	10,0	Terbutryn	0,2	Perylène	0,6							
	Alprazolam	0,2	Fenithrothion	0,8	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,6							
	Diazepam	0,3	Metolachlore	0,2	Dibenzo(ah)anthracène	0,5							
	Imipramine	0,3	Malathion	0,2	Benzo(g,h,i)perylène	0,6							
	Doxepine	0,3	Chlorpyrifos-ethyl	1,6									
	Amitriptiline	0,3	Metazachlore	0,3	PCB (SBSE)	PCB-7	0,5						
	Ibuprofene	0,5	Irgarol	0,2	PCB 28	0,7							
	Naproxene	0,6	Chlorfenvinphos	0,3	PCB-52	0,7							
	Gemfibrozil	0,4	Phosmet	10,0	PCB-35	0,6							
Ketoprofene	0,6	Phosalone	1,2	PCB 101	0,5								
Diclofenac	1,6	nicosulfuron	2,0	PCB 77	0,5								
		124 dichlorodiphenylurée	0,2	PCB 135	0,6								
		134 dichlorodiphenylurée	0,2	PCB 118	0,5								
		Chlorsulfuron	0,9	PCB 153	0,7								
		Linuron	0,5	PCB 105	0,5								
		Diuron	0,3	PCB 138	0,6								
		Metoxuron	0,4	PCB 156	0,6								
		1343 dichlorodiphenylurée	0,3	PCB 180	0,5								
		Chlorotoluron	0,3	PCB 169	0,5								
		Isoproturon	0,3										

* La LQ des métaux est de 0,01 µg.L⁻¹ dans l'éluat.

Tableau 21. Dépassements des NQE lors de la réalisation des campagnes "grande échelle" en milieu marin (composés avec le nombre de dépassements sur le nombre total de sites étudiés).

Lieu	Date	Dépassements NQE-MA	Dépassements NQE-CMA
Méditerranée (LR + PACA)	2008 (juin-sept.)	4-tert-octylphénol : 1 / 13	4-tert-octylphénol : s.o.
Méditerranée (LR + PACA + Corse)	2009 (mars-avril)	Endosulfan : 14 / 34 HCH : 17 / 34	Endosulfan : 1 / 34 HCH : 0 / 34
Méditerranée (LR + PACA + Corse)	2010 (mai-juin)	Cyclodiènes : 14 / 33 Endosulfan : 7 / 33 HCH : 15 / 33	Cyclodiènes : s.o. Endosulfan : 4 / 33 HCH : 2 / 33
La Réunion	2008 (oct.) Période sèche	4-tert-octylphénol : 1 / 8 Indéno(1,2,3,-cd)pyrène +Benzo(g,h,i)pérylène : 8 / 15 Endosulfan : 5 / 15 HCH : 8 / 15	4-tert-octylphénol : s.o. Indéno(1,2,3,-cd)pyrène +Benzo(g,h,i)pérylène : s.o. Endosulfan : 4 HCH : 8
	2009 (fév.-mars) Période humide	Benzo(b+k)fluoranthène : 2 / 18 Benzo(a)pyrène : 1 / 18 Indéno(1,2,3,-cd)pyrène +Benzo(g,h,i)pérylène : 10 / 18 Cyclodiènes : 4 / 18 Endosulfan : 9 / 18 HCH : 14 / 18	Benzo(b+k)fluoranthène : s.o. Benzo(a)pyrène : 0 / 18 Indéno(1,2,3,-cd)pyrène +Benzo(g,h,i)pérylène : s.o. Cyclodiènes : s.o. Endosulfan : 4 / 18 HCH : 12 / 18
Mayotte	2009 (avril)	Benzo(b+k)fluoranthène : 3 / 7 Benzo(a)pyrène : 1 / 7 Indéno(1,2,3,-cd)pyrène +Benzo(g,h,i)pérylène : 7 / 7 Cyclodiènes : 1 / 7 Endosulfan : 7 / 7 HCH : 1 / 7 DDT total : 1 / 7 para-para-DDT : 1 / 7	Benzo(b+k)fluoranthène : 0 / 7 Benzo(a)pyrène : 1 / 7 Indéno(1,2,3,-cd)pyrène +Benzo(g,h,i)pérylène : s.o. Cyclodiènes : s.o. Endosulfan : 6 / 7 HCH : 0 / 7 DDT total : s.o. para-para-DDT : s.o.
Mayotte	2011 (nov.-déc.)	HCH : 3 / 17	HCH : 0 / 17
Guyane	2008 (nov.)	Cyclodiènes : 3 / 3	Cyclodiènes : s.o.
Guyane	2009 (oct.)	Endosulfan : 1 / 10 HCH : 2 / 10	Endosulfan : 0 / 10 HCH : 0 / 10
Guyane	2010 (juil.) Période humide	HCH : 1 / 4	HCH : 0 / 4
	(nov.) Période sèche	HCH : 4 / 4 Cyclodiènes : 4 / 4	HCH : 4 / 4 Cyclodiènes : s.o.
Guyane	2011-2012 (sept.-janv.)	Indéno(1,2,3,-cd)pyrène +Benzo(g,h,i)pérylène : 1 / 27 HCH : 2 / 27 Cyclodiènes : 1 / 27	Indéno(1,2,3,-cd)pyrène +Benzo(g,h,i)pérylène : s.o. HCH : 1 / 27 Cyclodiènes : s.o.

DDT : Dichlorodiphényltrichloroéthane ; HCH : hexachlorocyclohexane ; LR : Languedoc-Roussillon ; NQE-MA : Moyenne Annuelle ; NQE-CMA : Concentration maximale admissible ; PACA : Provence-Alpes-Côte-d'Azur. ; s.o. : sans objet.

IV.2. Bilan des substances analysées et quantifiées par campagne

Afin de constituer une base de données, des tableaux bilans ont été réalisés dans Excel. Un premier fichier ("Bilan par campagne") a permis de recenser pour chaque campagne les EP utilisés et leurs durées d'exposition, les composés analysés et quantifiés, le nombre de masses d'eau prospectées et celles où les substances ont été quantifiées, la méthode de calcul des concentrations dans la masse d'eau (coefficient de diffusion D_m , taux d'échantillonnage R_s empirique, taux d'échantillonnage R_s déterminé *in situ* grâce à un PRC) et les dépassements des NQE. Un exemple de tableau bilan d'une campagne effectuée en milieu marin est présenté dans l'annexe 3.

IV.3. Bilan des concentrations mesurées

Un deuxième fichier Excel ("Bilan par composé") recense les concentrations mesurées lors des campagnes "grande échelle". Chaque onglet contient un tableau correspondant à une substance quantifiée dans les masses d'eau (Figure 29). Les concentrations mesurées dans l'échantillonneur (ng.g^{-1}) et/ou les teneurs correspondantes calculées dans la masse d'eau (ng.L^{-1}) sont répertoriées.

Pour les études de tendances spatiales, les concentrations moyennes, minimales, maximales, ainsi que l'écart type des concentrations sont présentés par campagne, sur l'ensemble des masses d'eau étudiées et par type de masse d'eau. Un exemple de tableau bilan d'une substance est présenté dans le Tableau 22.

L'approche est différente pour la campagne temporelle menée par le BRGM. Les concentrations des différents composés analysés sont rassemblées par station de mesure (Tableau 23).

IV.4. Bilan de la fréquence de quantification des différents composés mesurés

Les données obtenues permettent aussi de faire le bilan campagne par campagne de la fréquence de quantification des différents composés recherchés (Figure 30) ou pour l'ensemble des campagnes réalisées (Tableau 24). Ce bilan indique pour les campagnes traitées, que des substances comme les métaux ont été quantifiées quasi-systématiquement dans l'ensemble des eaux prospectées; que la plupart des pesticides "hydrophiles" échantillonnés par POCIS ou des PCBs échantillonnés par SBSE ne sont pas quantifiés malgré des LQ relativement basses. Pour les autres familles de composés, les taux de quantification sont assez variables.

Ces données (toutes les campagnes n'ont pas été compilées) sont incluses dans le fichier EXCEL ("Bilan par campagne").

Figure 29. Copie d'écran du fichier "Bilan des concentrations mesurées".

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	Composé analysé : Argent									
2	Echantillonneur passif : DGT									
3	NQE-MA (µg/l) -									
4	NQE-CMA (µg/l) -									
5										
6	Campagne		Temps d'immersion	Type de masses	n	Echantillonneur passif				
7	Lieu	Année	moyen^a (j)	d'eau		C_{moy} (ng/g)	ET (ng/g)	ET relatif (%)	Min (ng/g)	Max (ng/g)
8	Méditerranée	2008	2,1	Toutes les ME	20					
9				MET	5					
10				MEC	15					
11	Méditerranée	2009	1,9	Toutes les ME	12					
12				MET	0					
13				MEC	12					
14	Méditerranée	2010	3,3	Toutes les ME	33					
15	(Lagunes)			MET	33					
16				MEC	-					
17	La Réunion	2008	8,7	Toutes les ME	14					
18	(saison sèche)			MET	-					
19				MEC	14					
20	La Réunion	2009	4,7	Toutes les ME	17					
21	(saison humide)			MET	-					
22				MEC	17					
23	Mayotte	2009	2,6	Toutes les ME	7					
24				MET	-					
25				MEC	7					
26	Mayotte	2011	1,2	Toutes les ME	14					
27				MET	-					
28				MEC	14					
29	Guyane	2008	1,7	Toutes les ME	3					
30				MET	2					
31				MEC	1					
32	Guyane	2009	2,0	Toutes les ME	10					
33				MET	5					
34				MEC	5					
35	Guyane	juil-2010	3,6	Toutes les ME	0					
36	(saison humide)			MET	0					
37				MEC	-					
38	Guyane	nov-2010	3,0	Toutes les ME	4					
39	(saison sèche)			MET	4					
40				MEC	-					
41	Guyane	2011		Toutes les ME	2					
42				ME marines	2					

Tableau 22. Exemple de tableau bilan des concentrations d'un composé quantifié lors des campagnes "grande échelle" en milieu marin.

Campagne		Temps d'immersion moyen ^a (j)	Type de masses d'eau (ME)	n	Echantillonneur alternatif					TWA dans les Masses d'eau				
Lieu	Année				C _{moy} (ng.g ⁻¹)	ET (ng.g ⁻¹)	ET relatif (%)	Min (ng.g ⁻¹)	Max (ng.g ⁻¹)	Moyennes (ng.L ⁻¹)	ET (ng.L ⁻¹)	ET relatif (%)	Min (ng.L ⁻¹)	Max (ng.L ⁻¹)
Méditerranée	2008	2,1	Toutes les ME	20						130,4	114,7	88	41,0	446,5
			MET	5						86,8	54,5	63	41,0	180,8
			MEC	15						144,9	126,9	88	42,5	446,5
Méditerranée	2009	1,9	Toutes les ME	10						50,6	33,0	65	9,6	105,5
			MET	0						-	-	-	-	-
			MEC	10						50,6	33,0	65	9,6	105,5
Méditerranée (Lagunes)	2010	3,3	Toutes les ME	33						175,2	350,9	200	2,2	1921,2
			MET	33						175,2	350,9	200	2,2	1921,2
			MEC	-						-	-	-	-	-
La Réunion (saison sèche)	2008	8,7	Toutes les ME	14						167,7	84,9	51	66,8	348,7
			MET	-						-	-	-	-	-
			MEC	14						167,7	84,9	51	66,8	348,7
La Réunion (saison humide)	2009	4,7	Toutes les ME	17						21,9	10,5	48	9,0	49,9
			MET	-						-	-	-	-	-
			MEC	17						21,9	10,5	48	9,0	49,9
Mayotte	2009	2,6	Toutes les ME	7						189,2	140,7	74	84,7	489,8
			MET	-						-	-	-	-	-
			MEC	7						189,2	140,7	74	84,7	489,8
Mayotte	2011	1,2	Toutes les ME	16						28,5	13,5	47	12,6	68,4
			MET	-						-	-	-	-	-
			MEC	16						28,5	13,5	47	12,6	68,4
Guyane	2008	1,7	Toutes les ME	3						860,7	732,3	85	404,3	1705,4
			MET	2						1054,8	-	-	404,3	1705,4
			MEC	1						472,3	-	-	472,3	472,3
Guyane	2009	2,0	Toutes les ME	10						54,0	17,4	32	30,5	86,5
			MET	5						59,6	22,3	37	31,0	86,5
			MEC	5						48,3	10,4	22	30,5	57,8
Guyane (saison humide)	juil-2010	3,6	Toutes les ME	4						416,6	84,0	20	333,8	517,8
			MET	4						416,6	84,0	20	333,8	517,8
			MEC	-						-	-	-	-	-
Guyane (saison sèche)	nov-2010	3,0	Toutes les ME	4						82,0	28,2	34	61,9	123,7
			MET	4						82,0	28,2	34	61,9	123,7
			MEC	-						-	-	-	-	-
Guyane	2011	2,7	Toutes les ME	24						58,1	48,5	83	20,6	192,4
			ME marines	12						54,8	40,4	74	26,4	159,1
			MET	11						56,8	41,8	74	26,4	159,1
			MEC	1						33,2	-	-	33,2	33,2
			EDS	12						61,4	57,0	93	20,6	192,4

^a Plus d'informations concernant les temps d'exposition sont données dans le fichier "Bilan-par-campagne"

EDS : eaux douces de surface ; ET : écart-type ; ME : masse d'eau ; MEC : masse d'eau côtière ; MET : masse d'eau de transition ; n : nombre de masses d'eau où la substance a été quantifiée (NB: le nombre total de masses d'eau prospectées est indiquée dans le fichier "Bilan-par-campagne") ; NQE-CMA : norme de qualité environnementale - concentration maximale admissible ; NQE-MA : norme de qualité environnementale - moyenne annuelle ; TWA : time weighted average.

Tableau 23. Bilan des concentrations mesurées lors d'une campagne temporelle. Exemple de l'eau souterraine du site 3 Fontaines (fréquence d'échantillonnage : 15 jours).

Molécules recherchées	Nombre de mesures	Nombre de mesures > LQ	Calcul avec Rs empirique	Valeur moyenne (µg.L ⁻¹)	Valeur max (µg.L ⁻¹)	Nombre de mesures > 0,1 µg.L ⁻¹
Atrazine	19	19	Mazzella et al, 2007 Ibrahim et al, 2012	0,12	0,22	9
Carbamazepine	19	19		0,01	0,01	0
Chlortoluron	19	19		0,02	0,09	0
Déséthylatrazine (DEA)	19	19		0,35	0,86	19
Desethylterbutylazine	19	19		0,01	0,03	0
Désisoproylatrazine (DIA)	19	19		0,05	0,10	1
Diuron	19	19		0,01	0,02	0
Isoproturon	19	19		0,01	0,05	0
Isoproturon CH3	19	19		0,00	0,01	0
Metazachlore	19	19		0,00	0,01	0
Metolachlore	19	19		0,00	0,00	0
Propazine	19	19		0,00	0,00	0
Propyzamide	19	19		0,00	0,00	0
Simazine	19	19		0,03	0,03	0
Terbutylazine	19	19		0,00	0,00	0
Boscalide	19	2			-	-
Epoxiconazole	19	1			-	-
Metalaxyl	19	1			-	-
Méthabenzthiazuron	19	1			-	-
Acétochlore	19	0			-	-
Alachlore	19	0		-	-	
Amétryne	19	0		-	-	
Azaconazole	19	0		-	-	
Azoxystobine	19	0		-	-	
Bitertanol	19	0		-	-	

Figure 30. Copie d'écran: exemple de la fréquence de quantification de contaminants lors de la campagne réalisée en Guyane en Novembre 2010 (extrait du fichier EXCEL "Bilan par campagne").

E		F	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S
PS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises			se en place de la DCE - Campagnes de Juillet et Novembre 2010.									
Contaminants mesurés	Familie	Nombre de ME prospectées	Nombre de ME où la substance a été quantifiée	Calcul de la concentration dans la ME	Calcul avec Dm	Calcul avec Rs empirique	Utilisation d'un PRC (Huokins et al., 2002 Mazzella et al., 2007)	Nombre de dépassements des NQE		Fréquence de détection (%)		
								NQE-MA	NQE-CMA			
5	Ag	Métaux	4	4	x							100
6	Cd	Métaux	4	4	x				0	0		100
7	Co	Métaux	4	4	x							100
8	Cr	Métaux	4	4	x							100
9	Cu	Métaux	4	4	x	Lancaster Research Ltd						100
10	Mn	Métaux	4	4	x							100
11	Ni	Métaux	4	4	x				0	pas applicable		100
12	Pb	Métaux	4	4	x				0	pas applicable		100
13	Zn	Métaux	4	4	x							100
14	124 dichlorodiphénglurée (124 DCPU)	Pesticide	4	0			x					0
15	134 dichlorodiphénglurée (134 DCPU)	Pesticide	4	0			x					0
16	1343 dichlorodiphénglurée (DCPMU)	Pesticide	4	0			x					0
17	Acétochlore	Pesticide	4	4	x							100
18	Acétochlore ESA (acide éthane sulfonique)	Pesticide	4	0			x					0
19	Acétochlore OA (acide oxalique)	Pesticide	4	0			x					0
20	Aorinathrine	Pesticide	4	0			x					0
21	Alachlore	Pesticide	4	0			x		0	0		0
22	Améthryne	Pesticide	4	0			x					0
23	Atrazine	Pesticide	4	0			x		0	0		0
24	Atrazine 2 hydroxy	Pesticide	4	0			x					0
25	Azoxystrobine	Pesticide	4	1	x		x					25
26	Bentazone	Pesticide	4	0			x					0
27	Bifenthrine	Pesticide	4	0			x					0
28	Carbendazime	Pesticide	4	0			x					0
29	Carbétamide	Pesticide	4	0			x					0
30	Carbofuran	Pesticide	4	0			x					0
31	Carbosulfan	Pesticide	4	0			x					0
32	Chlorfenvinphos	Pesticide	4	0			x		0	0		0
33	Chlorméphos	Pesticide	4	0			x					0
34	Chlorotoluron	Pesticide	4	0			x					0
35	Chlorpyrifos-éthyl	Pesticide	4	0			x		0	0		0
36	Chlorpyrifos-méthyl	Pesticide	4	0			x					0

Tableau 24. Fréquence de quantification des différents contaminants recherchés pour l'ensemble des différentes campagnes compilées (extraits du fichier EXCEL "Bilan par campagne").

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

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

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

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

Suite Tableau 24.

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

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

Suite Tableau 24.

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

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

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

Suite Tableau 24.

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

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

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

V. Conclusion

Les campagnes à "grande échelle" ont permis de montrer les avantages opérationnels des techniques d'échantillonnage passif:

- préconcentration (*in situ*: dans le cas des techniques DGT, POCIS, SPMD) et réduction de l'effet de matrice qui permettent d'atteindre les limites de quantification requises par la DCE et de mesurer de nombreux contaminants métalliques et organiques présents à l'état de traces, difficilement quantifiables par les méthodes classiques, notamment dans les eaux marines;
- un transport et conservation de l'échantillon facilité car les analytes se fixent à une matrice leur assurant une plus grande stabilité que dans l'eau (important surtout pour les échantillonnages réalisés dans les DOM et dont les analyses sont réalisées en France Métropolitaine);
- des techniques faciles à mettre en œuvre par du personnel formé et ne nécessitant pas d'infrastructures particulières, permettant de réduire les coûts (notamment les frais de transport).

L'ensemble de toutes les campagnes réalisées montre aussi qu'une grande partie de ces techniques (mise en oeuvre, récupération et conditionnement des EP avant analyse) peuvent être transférées facilement aux acteurs en charge de la surveillance de l'état de la contamination chimique des eaux. Le transfert des techniques analytiques vers des laboratoires prestataires reste à faire.

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

Pour les eaux de transition et/ou côtières, ce bilan permet une première évaluation des composés qui peuvent poser problème par rapport au NQE. Les composés qui présentent le plus fréquemment des dépassements sont:

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

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

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

Les techniques mise en oeuvre présentent toutefois un certain nombre de limitations, que les études réalisées dans le cadre d'Aquaref depuis 2008 ont pour objectif de surmonter. Par exemple, dans le cas des POCIS, la détermination des teneurs en contaminants dans l'eau nécessite un étalonnage des dispositifs ou l'utilisation de PRC (composés de référence et de performance). D'autre part, afin de tenir compte de l'influence des paramètres environnementaux sur l'accumulation des contaminants, il est mieux d'utiliser des PRC, lesquels ne sont pas disponibles pour tous les composés. Enfin, un certain nombre de précautions concernant l'étalonnage, le déploiement et l'analyse des EP ont été mis en lumière. Afin d'améliorer la robustesse des procédures analytiques utilisées par les différents laboratoires partenaires, la mise en place de procédures devrait être envisagée.

Références

Textes réglementaires et normes

Arrêté du 17 décembre 2008 établissant les critères d'évaluation et les modalités de détermination de l'état des eaux souterraines et des tendances significatives et durables de dégradation de l'état chimique des eaux souterraines. JORF n° 5 du 7/01/2009, p. 436.

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. JORF n° 46 du 24/02/2010, p. 3429.

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. JOUE n° L 327 du 22/12/2000, p. 1-73.

Directive 2006/118/CE du Parlement européen et du Conseil du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration. JOUE n° L 372 du 27/12/2006, p. 19-31.

Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. JOUE n° L 348 du 24/12/2008, p. 84-97.

NF EN ISO 5667-23. Qualité de l'eau - Echantillonnage - Partie 23 : Lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface. Norme AFNOR, avril 2011, 24 p.

Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. COM(2011) 876 final, 2011/0429 (COD), 31/01/2012, 35 p.

Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the outcome of the review of Annex X to the Directive 2000/60/EC of the European Parliament and the Council on priority substances in the field of water policy. COM(2011) 875 final, 31/01/2012, 6 p.

Publications, rapports et conférences

Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G.A., Roig B., Gonzalez C., 2006. A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302-322.

AQUAREF, 2008a. Fiche ME1 - Echantillonneurs passifs - Utilisation/validation outil DGT - Métaux dans les eaux. 6 p. <http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche%20ME1%20-%20Echantillonneurs%20passifs%20DGT%20M%C3%A9taux.pdf> (05/03/13).

AQUAREF, 2008b. Fiche ME2 - Echantillonneurs passifs - Utilisation/validation outil SPMD - Contaminants organiques hydrophobes dans les eaux douces et eaux usées. 6 p. <http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche%20ME2%20-echantillonneurs-passifs-SPMD-corrige.pdf> (05/03/13).

AQUAREF, 2009. Fiche ME3 - Echantillonneurs passifs - Utilisation/validation outil POCIS - Pesticides dans les eaux. 9 p. <http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche%20ME3%20-%20POCIS%20-%20Herbicides%20eaux%20douces.pdf> (05/03/13).

AQUAREF, 2010. Fiche ME4 - Echantillonneurs passifs - Utilisation/validation outil POCIS - Substances pharmaceutiques dans les eaux de surface et eaux souterraines. 6 p. <http://www.aquaref.fr/system/files/Fiche%20ME4.pdf> (05/03/13).

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

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

Belles A., 2012. Développement et applications environnementales des échantillonneurs passifs pour la surveillance des écosystèmes aquatiques. Thèse de l'Université de Bordeaux I. 470 p.

- Belzunce M.J., Montero N., Gonzalez J-L., Larreta J., Franco J., 2010. Application of passive samplers for labile metal fraction evaluation in estuarine waters: an example at the bay of Biscay (North-eastern Spain). 15th International Conference on Heavy Metals in the Environment, 19-23 September 2010, Gdańsk, Poland.
- Belzunce M., Montero N., Gonzalez J-L., Larreta J., Franco J., Borja A., 2012. Advantages of using passive samplers in comparison with spot sampling for metal evaluation in estuarine waters: an example from the Bay of Biscay (North-eastern Spain). Chapt 8. In: Heavy Metals in the Environment, Selected Papers from the ICHMET-15 Conference.
- Belzunce M.J., Montero N., Gonzalez J-L., Larreta J., Franco J., 2011. Application of DGTs for labile metal fraction evaluation in 13 estuarine waters: an example from the Southeastern Bay of Biscay. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium. 11-14 May 2011, Krakow, Poland.
- Bicak N., Sherrington D.C., 1995. Mercury sorption by "non-functional" crosslinked polyacrylamides. *Reactive and Functional Polymers* 27 (3),155-161.
- Budzinski H., Soulier C., Lardy S., Capdeville M.J., Tapie N., Vrana B., Miege C., Ait-Aissa S., 2009. Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. Proceeding of the International Conference on Xenobiotics in the Urban Water Cycle (Xenowac) 11th - 13th March 2009, Cyprus.
- Budzinski H., Soulier C., Tapie N., Vrana B., Gonzalez J-L., Munaron D., 2010. Calibration and field evaluation of POCIS and Chemcatcher passive samplers for the monitoring of polar organic compounds in water. IPSW 2009, 3rd International Passive Sampling Workshop, 27-30 May 2009, Prague, Czech Republic.
- Cambert H., Turquet J., Gonzalez J-L., Jamon A., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J., 2012. Réseau Hydrologique du Littoral Mahorais (RHLM) - Rapport final Tranche ferme - Campagne novembre 2011. Juin 2012, 71p.
- Chiffolleau J-F., Auger D., Chartier E., 2002. Dosage de certains métaux traces (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquide-liquide. *Méthodes d'analyse en milieu marin*. Editions IFREMER, Plouzané, France, 40 p.
- Claisse D., 2009. Adaptation de la surveillance chimique pour la DCE conformément à la directive fille 2008/105/CE. Propositions pour l'élaboration de stratégies - Convention 2009 - Action 13. Onema, Ref. R.INT.DCN-BE/2009.05 Convention Onema / Ifremer 2009 (Action n° 13), 32 p.
- Danielsson L.G., Magnusson B., Westerlund S., Zhong K., 1982. Trace metals determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction of dithiocarbamate complexes into freon. *Analytica Chimica Acta* 144, 183-188.
- Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. *Nature* 367, 546-548.
- Dočekalová H., Divis P., 2005. Application of diffusive gradient in thin films technique (DGT) to measurement of mercury in aquatic systems. *Talanta* 65 (5), 1174-1178.
- Divis P., Leermakers M., Dočekalová H., Gao Y., 2005. Mercury depth profiles in river and marine sediments measured by the diffusive gradients in thin films technique with two different specific resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382 (7),1715-1719.
- Gonzalez J-L., 2009a. Évaluation de la contamination chimique des masses d'eau: application des techniques d'échantillonnage passif. Séminaire ONEMA, 2-3 juin 2009, Nantes.
- Gonzalez J-L., 2009b. Les techniques d'échantillonnage passif en soutien à la mise en œuvre DCE-DOM: La Réunion-Guyane-Mayotte. Séminaire ONEMA DCE DOM, 9-10 juin 2009, Nantes.
- Gonzalez J-L., 2011a. Application des techniques d'échantillonnage passif pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau: cas des DOM/TOM. Séminaire inter DOM, ONEMA, 27-28 avril 2011, Nantes.
- Gonzalez J-L., 2011b. Les techniques d'échantillonnage passif: Application à l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. GT ONEMA Eaux littorales, 24 mars 2011, Paris.
- Gonzalez J-L., 2012. Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif - Rapport AQUAREF 2011 - 31 p.

Gonzalez J-L., 2013. Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif - Rapport d'avancement AQUAREF 2012 - 12 p.

Gonzalez J-L., 2014. Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif - Rapport Final AQUAREF 2013 - 19 p.

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

Gonzalez J-L., Cambert H., Jamon A., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., Turquet J., 2012b. Evaluation de la contamination chimique des eaux Mahoraises grâce aux techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) - Campagne novembre 2011. Rapport Final, Contrat PARETO/Ifremer n° 12/3211894/F, 45p.

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

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H., Andral B., 2010a. Application des techniques d'échantillonnage passif pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. Journée technique AERMC/IFREMER, 9 mars 2010, Marseille.

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H., Andral B., Boissery P., 2010b. Utilisation des échantillonneurs passif pour l'évaluation de la contamination chimique des eaux marines : application à la Méditerranée française. 39th CIESM Congress, 10-14 May 2010, Venice, Italy.

Gonzalez J-L, Guyomarch J., Tapie N., Munaron D., Budzinski H., Turquet J., Cambert H., Andral B., Boissery P., 2009a. Evaluation of chemical contamination of marine waters: "large scale" application of the DGT technique. Conference on DGT and the Environment, 7-9 October 2009, Sardinia, Italy.

Gonzalez J-L, Masset J-F., Guyomarch J., Vuillemin R., 2007. Suivi de la contamination chimique des masses d'eau : application des techniques d'échantillonnage passif. 7ème Congrès International GRUTTEE "Suivi et Devenir des Contaminants dans l'Environnement". 29-31 octobre 2007, Pau.

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

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

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., 2011c. PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagnes Juillet et Novembre 2010. Convention IRD / Ifremer 2010, 45 p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., 2012c. PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagne Juillet 2010 (Période Humide). Convention IRD/Ifremer 2010, Mars 2012 - RST.RBE/BE/CM/2012-02/TOULON, 29 p.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., 2013. PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE, POCIS). Application et soutien à la mise en place de la DCE - Campagne 2011-2012.

Gonzalez J-L., Tapie N., Guyomarch J., Budzinski H., Van Ganse S., Luglia M., 2012d. PROJET PEPS Guyane - Evaluation de la contamination chimique des eaux guyanaises par les techniques d'échantillonnage passif: Application et soutien à la mise en place de la DCE. Campagne Octobre 2009. Convention IRD/IFREMER N° réf 10/1218624/F, Mars 2012 - RST.RBE/BE/CM/2012-01/TOULON, 70p.

- Gonzalez J-L., Tapie N., Munaron D., Budzinski H., 2009c. PROJET PEPS Méditerranée (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique). Rapport Convention Cadre Ifremer / AERM&C Utilisation échantillonneurs passifs - Méditerranée - Contrat n° 08/3211080/F. Juin 2009, 90p.
- Gonzalez J.L., Turquet J., H. Cambert, 2005. Evaluation des concentrations en contaminants métalliques dans les eaux littorales de La Réunion par la technique DGT (gel à gradient de diffusion): résultat des premiers essais (mission d'avril 2005). 22 p.
- Gonzalez J-L., Turquet J., Cambert H., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J., Andral B., 2009d. Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises: Campagnes Octobre 2008, Février 2009, PROJET PEPS La Réunion (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique), Rapport d'avancement. Juin 2009. 21p.
- Gonzalez J-L., Turquet J., Cambert H., Budzinski H., Tapie N., Guyomarch J., Andral B., 2010c. PROJET PEPS La Réunion (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique) : Mise en place d'échantillonneurs passifs pour la caractérisation de la contamination chimique des masses d'eau côtières réunionnaises. Rapport final, Convention IFREMER / DIREN n°07/1216859/TF. 89p.
- Gourlay-Francé C., Gonzalez J-L., 2010a. Echantillonneurs passifs pour la mesure des contaminants chimiques dissous dans l'eau: Validité des techniques, possibilités d'utilisation à grande échelle. Séminaire ONEMA "Journées Micropolluants Aquatiques", 10-12 mars 2010, Paris.
- Gourlay-Francé C., Gonzalez J-L., 2010b. Utilisation des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la contamination chimique des masses d'eau. *Techniques Sciences et Méthodes* 3, 24-35.
- Gourlay-Francé C., Lorgeoux C., Tusseau-Vuillemin M.-H., 2008. Polycyclic aromatic hydrocarbon sampling in wastewaters using semipermeable membrane devices: Accuracy of time-weighted average concentration estimations of truly dissolved compounds. *Chemosphere* 73 (8), 1194-1200.
- Gutierrez A., Baran N., Togola A., Alberic P., 2009. Projet MASQUES : Méthodes Alternatives pour le Suivi de la Qualité des Eaux Souterraines : Application aux produits phytosanitaires et substances émergentes. Rapport BRGM/RP-57455-FR, Août 2009. 72 p.
- Huckins J.N., Petty J.D., Lebo J.A., Almeida F., Booij K., Alvarez D.A., Cranor W.L., Clark R.C., Mogensen B.B., 2002. Development of the permeability/performance reference compound approach for in situ calibration of semipermeable membrane devices. *Environmental Science and Technology* 36 (1), 85-91.
- Huckins J.N., Tubergen M.W., Manuweera G.K., 1990. Semipermeable membrane devices containing model lipid: A new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 20 (5), 533-552.
- Huckins J.N., Petty J.D., Booij K., 2006. *Monitors of organic chemicals in the environment, semipermeable membrane devices*. Springer, New York. 223 p.
- Ibrahim I., Togola A., Gonzalez C., 2012. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration. *Environmental Science and Pollution Research* (sous presse), DOI: 10.1007/s11356-012-1284-3.
- Irstea, 2011. Biodisponibilité des contaminants dans le bassin de la Seine : outils de mesure, variabilité spatiale, facteurs biogéochimiques de contrôle de la biodisponibilité. Rapport Irstea/Agence de l'eau Seine-Normandie, Convention n° 171555, août 2011, 43 p.
- Konieczka P., Namiesnik J., 2010. Estimating uncertainty in analytical procedures based on chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A* 1217, 882-891.
- Lardy-Fontan S., Lalere B., 2010. Une vision métrologique sur les approches intégratives du suivi de l'environnement : Etat de l'art et perspectives, pp. 18. Convention ONEMA-LNE n°1187/09-Document DMSI/1.
- Le Goff, R., Ropert, M., Scolan, P., Garric, J., Nicet, J.-B., Cambert, H., Turquet, J., 2010. Projet "Bon Etat" 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. Rapport Ifremer RST-DOIRUN/2010-05, p. 149.

Lohmann R., Booij K., Smedes F., Vrana B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research International* 19 (6),1885-1895.

Mathon E., Togola A., Guillemain C., Margoum C., Amalric L., Ghestem J.-P., 2011. Applicabilité de solutions analytiques pour l'analyse de polluants organiques dans le cadre de programmes de surveillance DCE dans les DOM. Rapport RP-60415-FR, 38 p.

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

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

Miège C., Budzinski H., Jacquet R., Soulier C., Pelte T. Coquery M., 2011a. L'échantillonnage intégratif par POCIS. Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surfaces. *Techniques-Sciences-Méthodes* n° 1/2, pp. 80-94.

Miège C., Budzinski H., Jacquet R., Soulier C., Pelte T. Coquery M., 2012a. Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water. *Journal of Environmental Monitoring* 14, 626-635.

Miège C., Mazzella N, Schiavone S., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Lalère B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Munaron D., Tixier C., Coquery M., 2011b. Exercice d'intercomparaison *in situ* d'échantillonneurs passifs pour le suivi des métaux, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des pesticides dans les eaux de surface. Séminaire Aquaref "Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement", Nantes, 24 novembre 2011.

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

Montero N., Belzunce M., Gonzalez J-L., Garmendia J.M., Menchaca I., Franco J., 2011a. Application of Evaluation of DGTs and bioassays to characterize the impact of an effluent plume in an estuarine system. Séminaire Aquaref "Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement", 24 novembre 2011, Nantes.

Montero N., Belzunce M., Gonzalez J-L., Larreta J., Franco J., 2012. Evaluation of Diffusive Gradients in Thin-Films (DGTs) as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the Water Framework Directive. *Marine Pollution Bulletin* 64(1), 31-39.

Montero N., Belzunce M., Larreta J., Franco J., Gonzalez J-L., 2011b. Evaluation of DGTs suitability as a monitoring tool for the assessment of the chemical status of transitional waters within the Water Framework Directive. 4th International Passive Sampling Workshop and Symposium, 11-14 May 2011, Krakow, Poland.

Munaron D., 2011. Développement d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour le suivi des herbicides polaires de la DCE en milieu marin. Rapport interne. Convention Ifremer/Agence de l'Eau RM&C 2007-2008.

Munaron, D., 2012. Calibration d'échantillonneurs passifs (POCIS) pour le suivi des contaminants hydrophiles de l'annexe X de la DCE. *Rapport Ifremer /AERM&C, RST/LER-/LR/12-01* (Janvier 2012), 76p.

Munaron D., Hubert M., Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J., 2013. PEPS-LAG : Projet échantillonneurs passifs pour la surveillance de la contamination chimique des lagunes méditerranéennes. Rapport Ifremer RST/LER/LR 13-01, Février 2013. 81p.

Munaron D., Tapie N., Budzinski H., Andral B., Gonzalez J.-L., 2012. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 114, 82-92.

Munaron D., Tapie N., Gonzalez J.L., Budzinski H., 2009. Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in French mediterranean coastal lagoons and seawaters. Use of passive samplers (POCIS). 4th European Conference on Coastal Lagoon Research, 14-18 December 2009, Montpellier.

- Ort C., Lawrence M.G., Reungoat J., Mueller J.F., 2010. Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science & Technology* 44, 6289-6296.
- Petty, J. D., Huckins, J. N., Alvarez, D. A., 2002. Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water. US Patent, 6,478,961 November 12, 2002.
- Petty, J. D., Huckins, J. N., Alvarez, D. A., Brumbaugh, W. G., Cranor, W. L., Gale, R. W., Rastall, A. C., Jones-Lepp, T. L., Leiker, T. J., Rostad, C. E., Furlong, E. T., 2004. A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere* 54 (6), 695-705.
- Roy, G., Vuillemin, R., Guyomarch, J., 2005. On-site determination of polynuclear aromatic hydrocarbons in seawater by stir bar sorptive extraction (SBSE) and thermal desorption GCMS. *Talanta* 66 (3), 540-546.
- Strandberg B., Sunesson A.-L., Sundgren M., Levin J.-O., Sällsten G., Barregard L., 2006. Field evaluation of two diffusive samplers and two adsorbent media to determine 1,3-butadiene and benzene levels in air. *Atmospheric Environment* 40 (40), 7686-7695.
- Tapie N., Dévier M.H., Soulier C., Creusot N., Le Menach K., Aït-Aïssa S., Vrana B., Budzinski H., 2011a. Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. *Water Science and Technology* 63 (10), 2418-2426.
- Tapie N., Munaron D., Gonzalez J.L., Budzinski H., 2009. Application of POCIS for the monitoring of pesticides, pharmaceuticals and alkylphénols in marine water. SETAC Europe 19th Annual Meeting, 31 may - 4 june 2009, Göteborg, Sweden.
- Tapie N., Munaron D., Turquet J., Cambert H., Luglia M., Gonzalez J.L., Budzinski H., 2011b. Avantages de l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour le suivi de la contamination en pesticides des eaux littorales. XXXI^{ème} congrès du Groupe Français des Pesticides, 25-27 mai 2011, Orléans.
- Togola A., Budzinski H., 2007. Development of Polar Organic Integrative Samplers for Analysis of Pharmaceuticals in Aquatic Systems. *Analytical Chemistry* 79, 6734-6741.
- Turquet J., Nicet J-B., Cambert H., Denis Y., Gonzalez J-L., Bigot L., Guyomarch J., Budzinski H., Tapie N., Jamon A., Pribat B., 2010a. Définition des réseaux de surveillance DCE de la qualité des masses d'eau côtières de l'île de Mayotte - Rapport final Tome 1 Synthèse et propositions. N° HASAR091005-1.
- Turquet J., Nicet J-B., Cambert H., Denis Y., Gonzalez J-L., Bigot L., Guyomarch J., Budzinski H., Tapie N., Jamon A., Pribat B., 2010b. Définition des réseaux de surveillance DCE de la qualité des masses d'eau côtières de l'île de Mayotte - Rapport final Tome 2 Cartographie des données DCE par masse d'eau. N° HASAR091005-2.
- Vrana B., Allan I.J., Greenwood R., Mills G.A., Dominiak E., Svensson K., Knutsson J., Morrison G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends in Analytical Chemistry*, 24(10), 845-868.
- Wolska L., Rawa-Adkonis M., Namiesnik J., 2005. Determining PAHs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382, 1389-1397.
- Zhang H. and Davison W., 1995. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry* 67, 19, 3391-3400.

Annexe 1: Techniques d'échantillonnage passif mises en oeuvre dans le cadre des campagnes "grande échelle"

1.1. DGT (Diffusive Gradient in Thin film)

Les DGT ont été développés par l'Université de Lancaster (Davison et Zhang, 1994 ; Zhang et Davison, 1995) en collaboration avec l'Agence de l'Environnement du Royaume Uni. Leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation (ISO 17 025) par le service des accréditations du Royaume Uni (UKAS).

Les DGT sont des dispositifs simples à mettre en oeuvre. Ils accumulent sur une résine les cations métalliques dissous les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion. Dans le cadre des campagnes "grande échelle", les DGT ont généralement été déployés durant 1 à 3 jours. Leur utilisation a montré que cette approche est applicable pour de nombreux éléments métalliques : Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn.

Le dispositif commercialisé par DGT Research Ltd. (Lancaster, UK) est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité (résine Chelex® 100), un hydrogel de diffusion d'épaisseur connue et un filtre de protection en polycarbonate (figure 1). Les cations métalliques migrent à travers le gel de diffusion et se fixent de façon irréversible sur la résine. C'est la diffusion, contrôlée par les propriétés physiques du gel, la température et la concentration en métal dans le milieu à échantillonner, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine.

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

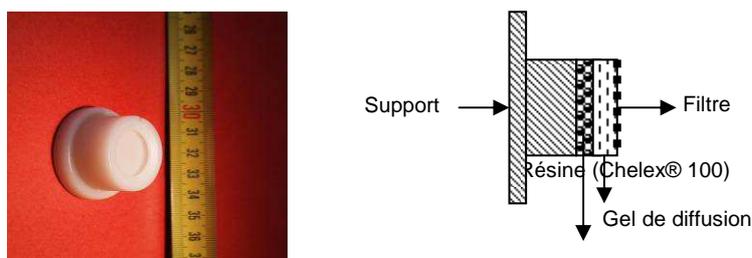


Figure 1. DGT et vue en coupe d'un dispositif DGT (*les proportions ne sont pas respectées*).

1.2. POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler)

Les POCIS ont été mis au point par les chercheurs américains de l'USGS au début des années 2000 (Petty *et al.*, 2002, 2004). Aujourd'hui, ils font partie des outils utilisés dans les programmes de surveillance de différents pays : aux Etats-Unis (notamment par différentes agences fédérales : USGS, USEPA, US Fish and Wildlife Service) ; au Royaume Uni (adoptés par l'Agence de l'Environnement pour assurer une partie de leur étude nationale sur les pesticides).

Ces dispositifs ont été conçus pour l'échantillonnage intégratif et *in situ* des composés organiques hydrophiles ($\log K_{ow} < 3$) : pesticides, substances pharmaceutiques, perturbateurs endocriniens (estrogènes, alkylphénols...). Les différents POCIS présentent des phases réceptrices spécifiques permettant la diffusion sélective des contaminants dissous selon leur affinité pour ces dernières. Ils permettent de détecter la présence de contaminants (analyse qualitative) mais

également, après "calibration" en laboratoire et éventuellement par un dopage *in situ* avec des composés de référence et de performance (PRC), d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition, qui est généralement de l'ordre de 3 à 5 semaines (analyse semi-quantitative ou quantitative) (Miège *et al.*, 2012a, 2012b ; Munaron, 2012 ; Munaron *et al.*, 2012).

Pour les campagnes "grande échelle", des POCIS en configuration "pharmaceutique" contenant la phase Oasis® HLB (un copolymère de divinylbenzène et de n-pyrrolidone) ont été utilisés. Chaque POCIS contient 200 mg de phase solide adsorbante emprisonnée entre deux membranes microporeuses semi perméables en polyéthersulfone (PES). Les membranes sont maintenues par deux disques en acier inoxydable serrés en trois points par des vis (figure 2). La surface totale d'échange avec le milieu est d'environ 41 cm², le rapport entre la surface d'échange et la masse de phase adsorbante est de l'ordre de 200 cm².g⁻¹. En fonction des campagnes, les dispositifs ont été achetés directement chez ExposMeter AB (Tavelsjö, Suède) ou préparés au LPTC avec une phase "Oasis® HLB bulk sorbent" (60 µm) commandée chez Waters (Guyancourt, France), des membranes "PES SUPOR 100 disc filters" (0,1 µm, ø 90 mm) commandées chez VWR (Fontenay-sous-Bois, France) et des anneaux en inox fabriquées par Alaser (Pessac, France). Les

Au cours de l'immersion, la température et la salinité (en milieu marin) de l'eau ont été mesurés car ces paramètres influencent les taux d'échantillonnage des molécules cibles.

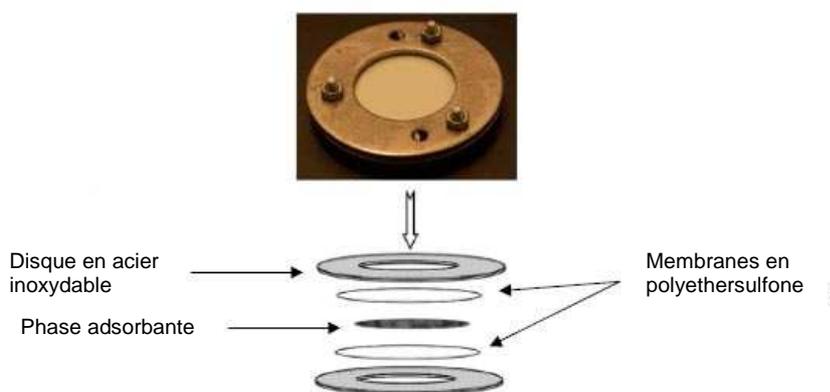


Figure 2. Photographie d'un POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) et vue éclatée de ce dernier.

1.3. SPMD (Semi-Permeable Membrane Device)

Les membranes semi-perméables (SPMD) sont développées depuis les années 90 (Huckins *et al.*, 1990). Ce sont aujourd'hui les échantillonneurs passifs les plus couramment utilisés pour mesurer les molécules organiques hydrophobes dans des milieux aquatiques variés : dans les eaux de surface, eaux interstitielles des sédiments et eaux souterraines (Huckins *et al.*, 2006), les effluents (Gourlay-Francé *et al.*, 2008) ou encore dans l'air (Strandberg *et al.*, 2006).

Une SPMD est constituée d'un tube plat en polyéthylène (PET) renfermant un film lipidique de trioléine (figure 3). Les SPMD standards sont commercialisées par ExposMeter AB (Tavelsjö, Suède). Ce sont des tubes plats de 91,4 cm de long, 2,5 cm de large qui contiennent 1 mL (915 mg) de trioléine. Leur volume est estimé à 4,95 cm³. Elles sont réceptionnées dans des boîtes en métal hermétiques. Cet ensemble est placé dans le milieu à analyser pendant une durée variable. La membrane en polyéthylène est considérée comme non-poreuse mais le mouvement thermique des polymères permet la formation de cavités dont le diamètre maximal est estimé à environ 10 Å (Huckins *et al.*, 1990). La formation de ces pores, ainsi que l'hydrophobie des polymères du PET permettent la solubilisation dans la membrane des micropolluants organiques hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$) qui migrent jusqu'à la phase lipidique. Généralement, les classes de composés échantillonnés par les SPMD sont les HAP, les composés organochlorés, les alkylphénols... Le diamètre moléculaire de ces micropolluants étant légèrement inférieur à celui des pores, ceci permet de penser que seuls les micropolluants organiques dissous libres peuvent être échantillonnés.

Sur site, les SPMD sont déployées pour une durée de 2 semaines dans des cages commercialisées par ExposMeter AB (Figure b). Ces dispositifs permettent, après "calibration" en laboratoire et par un dopage *in situ* avec des composés de référence et de performance, d'évaluer une concentration moyenne "intégrée" sur le temps d'exposition (analyse quantitative) (Miège *et al.*, 2012b).

Au cours de l'immersion, la température et le pH de l'eau, ainsi que les teneurs en anions et cations ont été mesurés.

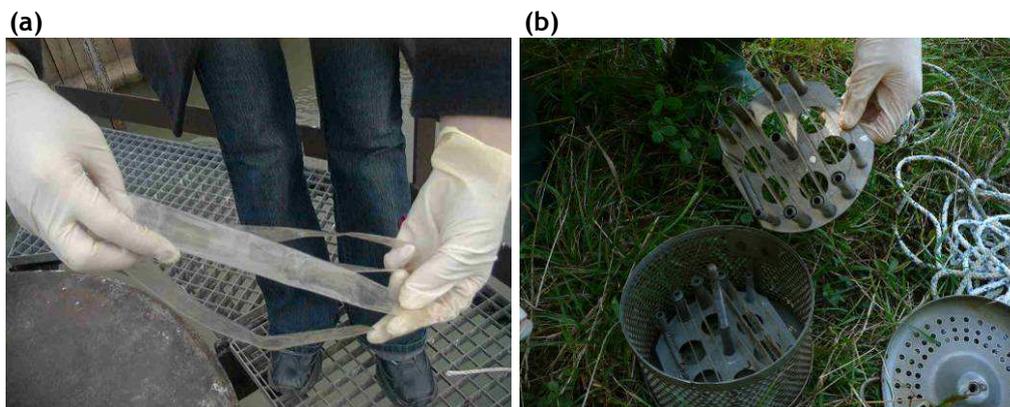


Figure 3. a) SPMD standard après exposition en rivière ; b) SPMD préparée pour déploiement

1.4. SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction)

La SBSE utilisée de façon "conventionnelle" permet d'extraire et concentrer des composés de faible polarité ($\log K_{ow} > 3$) d'une matrice aqueuse et d'atteindre des limites de détection inférieures au ng.L^{-1} . 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).

Cette technique est basée sur l'extraction par sorption des molécules hydrophobes dans un polymère, le polydiméthylsiloxane (PDMS). Ce polymère d'épaisseur 0,5 à 1 mm (en fonction des applications) recouvre un barreau d'agitation aimanté Twister® (Gerstel, Mülheim an der Ruhr, Allemagne) de 20 mm de long plongé dans l'échantillon d'eau à analyser (figure 4). Après la phase d'extraction (en batch) qui dure quelques heures dans un volume d'échantillon de l'ordre de 100 mL, l'analyse des composés est faite "en direct" à partir du barreau, par thermo-désorption et analyse par GC-MS.

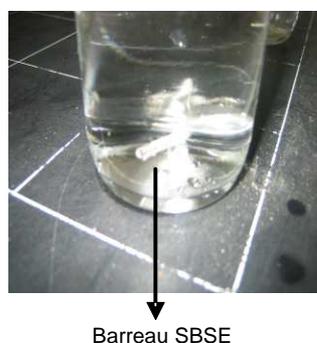


Figure 4. Extraction par SBSE dans un échantillon d'eau.

2. Protocoles de traitement et d'analyse des échantillonneurs intégratifs : DGT, POCIS et SPMD

Pour l'ensemble des études, une correction a été appliquée au résultat brut final pour tenir compte des rendements d'extraction et d'éluion préalablement calculés.

2.1. DGT

Les DGT ont été traités dans les conditions requises pour l'analyse d'éléments traces à l'Ifremer de La Seyne-sur-Mer (campagnes eaux côtières et de transition) ou à l'Irstea d'Anthony (campagnes eaux continentales). L'ouverture des DGT, la récupération des résines a été réalisée à l'abri d'éventuelles contaminations (hotte à flux laminaire). La résine de chaque DGT a été retirée, placée dans un tube en polyéthylène "propre" et éluee (pendant au moins 24h avant analyse) avec 1,8 mL d'acide nitrique suprapur 1M. Tout le matériel utilisé avait été préalablement conditionné, qualité "éléments traces". L'éluat a été analysé par ICP-MS pour déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques accumulés dans la résine.

La concentration en métal "labile" dans le milieu (C_{DGT} , en $ng \cdot cm^{-3}$) est calculée de la manière suivante :

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

avec M : masse du cation métallique analysée après éluion de la résine (ng) ; Δg : épaisseur du gel (cm) ; t : temps d'immersion du DGT (s) ; A : surface du gel exposée (cm^2) ; D_m : coefficient de diffusion du métal dans le gel ($cm \cdot s^{-1}$), prédéterminé par DGT Research Ltd. et corrigé en fonction de la température mesurée dans le milieu d'exposition.

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

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

2.2. POCIS

2.2.1. Généralités pour toutes les campagnes

Après exposition dans le milieu, les échantillonneurs ont été réceptionnés, congelés au laboratoire et stockés à $-20^\circ C$ dans l'attente des analyses.

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

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

$$C_{\text{POCIS}} = C_{\text{eau}} \cdot R_s \cdot t \quad (\text{Eq. 2})$$

avec C_{pocis} : concentration dans le POCIS (ng.g^{-1}) ; C_{eau} : concentration moyenne dans l'eau pendant la période d'exposition (ng.L^{-1}) ; R_s : taux d'échantillonnage ($\text{L.j}^{-1}.\text{g}^{-1}$) ; t : temps d'exposition (j).

Le taux d'échantillonnage est contrôlé par les conditions hydrodynamiques (courantologie/turbulence du milieu), biologiques (fouling) et physico-chimiques (température et salinité) lors de l'exposition, ainsi que les propriétés intrinsèques des composés dont on veut connaître la concentration. Un R_s empirique peut être évalué par "calibration" en laboratoire (analyse semi-quantitative). Sa caractérisation est difficile d'autant qu'elle doit se faire pour chaque molécule et qu'elle demande d'importants moyens expérimentaux pour être correctement appréciée. Aussi toutes les molécules recherchées ne disposent pas de données de R_s dans la littérature permettant d'évaluer les concentrations moyennes de l'eau environnante lors de la période d'exposition des POCIS. Des R_s ont toutefois été estimés pour certains pesticides (Mazzella *et al.*, 2007 ; Belles, 2009 ; Munaron, 2011, 2012 ; Ibrahim *et al.*, 2012), pour les composés pharmaceutiques (Togola et Budzinski, 2007 ; Budzinski *et al.*, 2009) et les alkylphénols (Arditsoglou et Voutsas, 2008).

Afin d'améliorer l'aspect quantitatif des techniques POCIS, des composés de référence et de performance peuvent être introduits avant leur exposition (Mazzella *et al.*, 2007). Les PRC (*Performance Reference Compounds*) sont des marqueurs internes qui permettent l'estimation des vitesses d'échanges *in situ*. En pratique, ce sont des composés ayant des propriétés physico-chimiques proches des molécules recherchées et naturellement absents du milieu (généralement des composés deutérés ou isotopiquement substitués). Pour les POCIS, la caféine C_{13} , le salbutamol d_3 et le DIA d_5 ont été utilisés. Le taux d'échantillonnage (R_s) établit un lien direct entre la quantité de composés retenue par les POCIS et leur concentration dans le milieu. Cependant le R_s est soumis à des variations (figure 5) en fonction des conditions du milieu (hydrodynamisme, température, biofouling...). L'introduction de PRC et le suivi de leur désorption du POCIS vers le milieu va permettre de calculer la constante de désorption k_e des PRC *in situ* :

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

avec k_e : constante de désorption (j^{-1}) ; $m_{d\text{ PRC}}$: masse de PRC après exposition des POCIS (ng) ; $m_{d0\text{ PRC}}$: masse de PRC avant exposition des POCIS (ng) ; t : temps d'exposition (j).

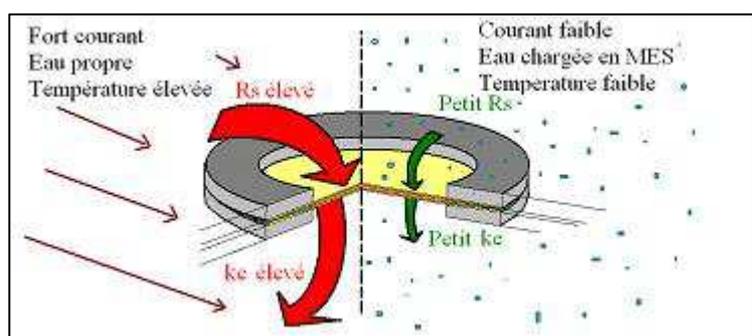


Figure 5. Facteurs influençant le k_e et le R_s (Source : Belles, 2009).

Cette constante est directement corrélée au R_s et varie en fonction des conditions du milieu : plus le k_e est faible, plus le R_s sera faible, et inversement (figure 6). L'obtention de cette constante dans les conditions environnementales permet ensuite, par comparaison aux R_s et aux k_e obtenus durant les calibrations en laboratoire, de déterminer un taux d'échantillonnage *in situ* (Eq. 4). Ce $R_{s\text{ in situ}}$ déterminé dans les conditions d'exposition permet de déterminer la concentration en analytes dans le milieu.

$$R_{s\text{ in situ}} = (k_{e\text{ in situ}}/k_{e\text{ calibration}}) \cdot R_{s\text{ calibration}} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec $R_{s \text{ in situ}}$ et $R_{s \text{ calibration}}$ les taux d'échantillonnage in situ et lors de la calibration en laboratoire ($L \cdot j^{-1} \cdot g^{-1}$) ; $k_{e \text{ in situ}}$ et $k_{e \text{ calibration}}$ les constantes de désorption in situ et lors de la calibration en laboratoire (j^{-1}).

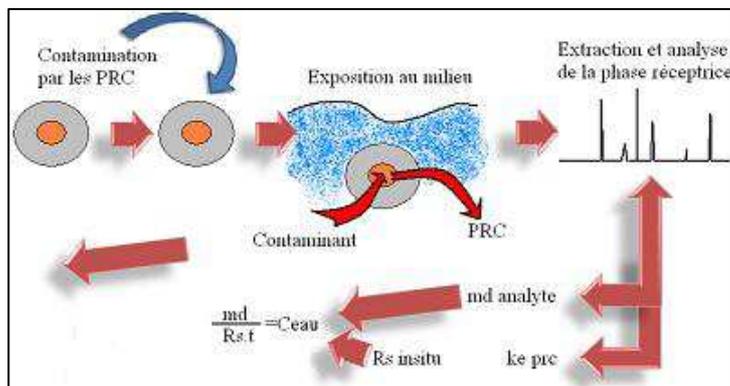


Figure 6. Principe de quantification par les PRC (k_e : constante de désorption, $m_{d \text{ PRC}}$: masse de PRC après exposition des POCIS, $m_{d0 \text{ PRC}}$: masse de PRC avant exposition des POCIS, t : temps d'exposition) (Source : Belles, 2009).

Cette méthode de quantification par les PRC a été utilisée pour déterminer les concentrations des pesticides et des substances pharmaceutiques durant les campagnes menées par l'Ifremer depuis 2010 : Méditerranée (lagunes) 2010, Guyane 2010 et 2011-2012, Mayotte 2011. Pour les études menées par le BRGM, la correction par les PRC n'a pas été réalisée.

Les protocoles analytiques appliqués aux POCIS diffèrent selon les laboratoires traitant les échantillons (molécules différentes et/ou pratiques propres). Les spécificités des protocoles du LPTC, de l'Ifremer de Sète et du BRGM sont présentées dans les parties II.3.2.2. à II.3.2.4..

2.2.2. Spécificités des campagnes traitées par le LPTC

Pour la majorité des campagnes de l'Ifremer (Méditerranéenne 2008, 2010, DOM 2008-2012), le traitement des POCIS et les analyses ont été réalisés par le Laboratoire de Toxicologie et Physico-Chimie de l'environnement (LPTC, UMR 5805 CNRS-Université de Bordeaux I), dans des salles dédiées à l'analyse de micropolluants à l'état traces et ultra-traces. Afin de permettre l'analyse de plusieurs familles de contaminants (pesticides, substances pharmaceutiques et alkylphénols) avec des procédures analytiques différentes, trois POCIS ont dû être déployés à chaque station. Les mesures n'ont pas été réalisées en réplicats, sauf lors de la campagne Méditerranée 2010 ($n = 2$).

La quantification des composés d'intérêt est réalisée par étalonnage interne. Les étalons spécifiques des pesticides (alachlore d_{13} , atrazine d_5 , carbofuran d_3 , chlorpyrifos-éthyl d_{10} , *cis*-perméthrine (phénoxy- $^{13}C_6$), DEA d_7 , diuron d_6 , hexazinone d_6 , irgarol d_9 , malathion d_6 , simazine d_5 , terbutylazine d_5), des substances pharmaceutiques (amitriptyline d_6 , aspirine d_4 , bromazepam d_4 , caféine d_9 , carbamazépine d_{10} , diazepam d_5 , diclofénac d_4 , fluoxétine d_5 , gemfibrozil d_6 , ibuprofène d_3 , ketoprofène d_3 , naproxène d_3 , nordiazepam d_5 , paracétamol d_4) et des alkylphénols (*p*-n-NP ^{13}C , 4 NP d_8 , OP d_2 , NP1EO d_2 , *p*-n-NP, BPA d_{16} , NP1EC) sont introduits par gravimétrie dans les flacons d'élution. Les composés d'intérêt sont élués de la phase absorbante successivement par 10 mL de méthanol, puis 10 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (*v/v* : 50/50), suivi par 10 mL de dichlorométhane. Les extraits sont récupérés dans les flacons d'élution contenant les étalons internes (40-70 ng ajoutés par POCIS).

L'analyse des pesticides a été réalisée par deux techniques. L'extrait obtenu après élution du POCIS est séparé en trois aliquotes :

- une aliquote de sauvegarde (conservée à $-20^\circ C$).
- une aliquote reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise par du méthanol (100 μL) et ensuite injectée en UHPLC/MS/MS.
- une aliquote reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise par de l'acétate d'éthyle (100 μL) et ensuite injectée en GC/MS.

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

- une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C).
- une aliquote reconcentrée sous flux d'azote, reprise dans l'acétonitrile (100 µL) puis analysée par RRLC/MS/MS (ESI-).
- une aliquote reconcentrée sous flux d'azote et reprise dans un mélange eau/acétonitrile (100 µL) pour une analyse par RRLC/MS/MS (ESI+).

En ce qui concerne l'analyse des alkylphénols, l'extrait obtenu après élution du POCIS est séparé en deux aliquotes :

- une aliquote de sauvegarde (conservée à -20°C).
- une aliquote reconcentrée sous flux d'azote, puis reprise dans du méthanol (100 µL) pour une analyse par UHPLC/MS/MS.

Des blancs de "manipulations" ont été réalisés et les résultats présentés sont corrigés par le blanc.

2.2.3. Spécificités des campagnes traitées par l'Ifremer de Sète

Lors des campagnes menées en Méditerranée en 2008 et 2009, des POCIS ont été déployés par l'Ifremer de Sète, en triplicats afin de déterminer leur reproductibilité. La partie analytique a été réalisée par un laboratoire prestataire de services, l'IDHESA Bretagne Océane (*anciennement le Pôle Analytique des Eaux de Plouzané*). Seuls les pesticides ont été mesurés. Il est à noter qu'en 2008, le LPTC et l'Ifremer ont traité des POCIS afin de mener une comparaison interlaboratoires.

L'élution est réalisée par passage de 8 mL d'un mélange méthanol/acétone 50/50 (v/v). Les éluats obtenus sont ensuite évaporés sous flux d'azote, puis repris par un mélange de solvants. Les extraits ont été analysés par GC/MS et LC/MS-MS.

2.2.4. Spécificités des campagnes traitées par le BRGM

La campagne du BRGM, ciblée sur l'étude de substances phytosanitaires et pharmaceutiques, a permis de mettre en évidence les variations temporelles sur des stations de référence. Un seul POCIS a été exposé par site (pas de réplicats).

La quantification des composés d'intérêt est réalisée par étalonnage interne. Les étalons internes (atrazine d₅, diazepam d₅, oxazepam d₅, simazine d₁₀) sont introduits par gravimétrie dans les flacons d'élution. Les composés d'intérêt sont élués de la phase par 10 mL d'acétonitrile. Les extraits sont récupérés dans les flacons d'élution contenant les étalons internes. Les extraits sont reconcentrés à 0,5 mL et injectés successivement par trois analyses : deux pour l'analyse des substances phytosanitaires et une pour l'analyse des substances pharmaceutiques (toutes par UHPLC/MS/MS). La concentration en étalons internes dans l'extrait analysé est de 50 ng.mL⁻¹.

2.3. SPMD

Les SPMD ont été déployées puis traitées par l'Irstea. Afin de tenir compte de la variabilité des mesures, les EP ont été déployés en triplicats. La veille du déploiement, les SPMD ont été dopés en PRC selon le protocole suivant :

- Percer la membrane à une extrémité.
- A l'aide d'une micro-seringue, mettre la solution de PRC dans la trioléine : 100 µL d'un mélange de HAP deutérés (acénaphène d₈ et fluorène d₁₀ à 12 mg.L⁻¹, anthracène d₁₀ à 24 mg.L⁻¹, fluoranthène d₁₀ et benzo(ghi)pérylène d₁₂ à 10 mg.L⁻¹) et 100 µL d'une solution à 10 mg.L⁻¹ de chaque PCB (PCB 4, PCB 29, PCB 155, PCB 204). La manipulation se fait sous hotte.
- Refermer la membrane à cette extrémité en utilisant un soude-sac.

Après déploiement, les SPMD ont été nettoyés de leur biofilm, pesées, puis traitées au laboratoire suivant le protocole suivant :

- Dialyse de 48h dans 250 mL d'heptane dopée avec 100 µL d'étalon interne,
- Concentration à l'évaporateur rotatif jusqu'à 1 mL,
- Purification sous colonne de silice,
- Elution avec 15 mL heptane/DCM (à 98/2),

- Elution avec 10 mL heptane/DCM (à 80/20),
- Evaporation à sec sous flux azote,
- Reprise des extraits dans 1 mL d'heptane.

Les extraits ont ensuite été analysés par GC-MS (HAP) et GC-ECD (PCB et pesticides organochlorés). La quantification des composés d'intérêt a été réalisée par étalonnage interne. Les HAP deutérés naphthalène d_8 , acénaphthène d_{10} , phénanthrène d_{10} , chrysène d_{12} et perylène d_{12} ont été introduits par gravimétrie dans les flacons d'élution. Leur concentration finale dans l'extrait analysé était de l'ordre de 500 ng.mL^{-1} .

L'accumulation des composés dans la SPMD (à la fois dans la trioléine et dans la membrane) est modélisée par un échange cinétique du premier ordre :

$$\frac{dC_S}{dt} = k_u \cdot C_{lab} - k_e \cdot C_S \quad (\text{Eq. 1})$$

où C_{lab} est la concentration labile dans l'eau en composés disponibles pour l'accumulation (ng.L^{-1}), C_S est la concentration dans la SPMD (ng.L^{-1}), k_u est la constante d'accumulation (j^{-1}) et k_e la constante d'élimination (j^{-1}).

La concentration en contaminant labile moyennée sur la durée d'exposition est donnée par l'intégration de l'équation d'échange ci-dessus, en supposant que l'eau se comporte comme un réservoir infini de concentration C_{lab} :

$$C_{lab} = \frac{C_S}{K_{SPMD}(1 - e^{-k_e \cdot t})} \quad (\text{Eq. 2})$$

où K_{SPMD} est le coefficient de partage entre la SPMD et l'eau ($K_{SPMD} = k_u/k_e$, sans unité).

Pour estimer la concentration labile dans l'eau d'une substance, il est donc nécessaire de connaître K_{SPMD} et k_e , qui dépendent des composés considérés. La constante d'échange k_e dépend aussi des conditions environnementales (température, hydrodynamique, présence de biofilm...). Il est donc indispensable d'avoir une calibration in situ, ce que permet l'utilisation des PRC (Huckins *et al.*, 2002).

Sur la base d'une synthèse de données expérimentales (Huckins *et al.*, 2006), un modèle empirique relie K_{SPMD} et le coefficient de partage octanol-eau K_{OW} :

$$\log K_{SPMD} = a_0 + 2,321 \log K_{OW} - 0,1618 (\log K_{OW})^2 \quad (\text{Eq. 3})$$

avec $a_0 = -2,61$ pour les PCB, les HAP et le DDE (pesticide) ; $a_0 = -3,20$ pour les autres pesticides.

Cette relation est aujourd'hui utilisée pour toute application des SPMD en milieu aquatique pour des températures entre 2 et 30°C .

Les constantes de vitesse sont déterminées au laboratoire en même temps que K_{SPMD} . Les données obtenues en laboratoire sont ensuite corrigées au moyen des mesures de PRC. L'utilisation des PRC est basée sur un principe de cinétique d'échange isotrope. Le comportement des PRC suit la même équation que les autres composés, avec une concentration toujours nulle dans l'eau, d'où l'équation suivante :

$$C_{PRC} = C_{PRC0} e^{-k_e \cdot t} \quad (\text{Eq. 4})$$

avec C_{PRC0} et C_{PRC} les teneurs en PRC dans les blancs (moyenne des blancs "labo" et "terrain") et dans la SPMD exposée (ng.L^{-1}), t le temps d'exposition (j) et k_e la constante d'échange (j^{-1}).

Plusieurs PRC ont été injectés dans les SPMD avant exposition. Pour une meilleure approximation des échanges, le PRC choisi pour le calcul est celui pour lequel la perte de PRC est comprise entre 20 et 80 %. Dans les faits, c'est le plus souvent l'anthracène- d_{10} qui est utilisé.

La détermination de k_e pour les molécules étudiées à partir de k_{e-PRC} se fait ensuite suivant une méthodologie décrite ci-après :

- Le taux d'échantillonnage, R_s qui représente le volume d'eau extrait par la SPMD par unité de temps d'exposition est calculé pour le PRC :

$$R_{s_{\text{PRC}}} = \frac{K_{\text{SPMD}} \cdot V_S}{k_e \text{ PRC}} \quad (\text{Eq. 5})$$

où V_S est le volume de la SPMD (4,95 cm³).

- Pour une même SPMD, les taux d'échantillonnage des différents composés sont reliés à R_{PRC} suivant la relation :

$$\frac{R_{s_{\text{composé}}}}{R_{s_{\text{PRC}}}} = \frac{\alpha_{\text{composé}}}{\alpha_{\text{PRC}}} \quad (\text{Eq.6})$$

où les constantes α sont évalués à partir d'un modèle empirique basé sur une régression sur les valeurs obtenues par différentes études et intégrant un large panel de molécules (PCB, HAP, chlorobenzènes, dioxines et furannes, pesticides) :

$$\log \alpha = 0,0130 (\log K_{\text{OW}})^3 - 0,3173 (\log K_{\text{OW}})^2 + 2,244 \log K_{\text{OW}} \quad (\text{Eq. 5})$$

- La constante d'échange k_e est ensuite déduite de la valeur de R_s suivant la relation :

$$k_e = \frac{K_{\text{SPMD}} \cdot V_S}{R_S} \quad (\text{Eq.7})$$

3. Extraction simplifiée en laboratoire des échantillons d'eau par SBSE (conditionnement et analyse)

A chaque station, lors des opérations de mise à l'eau des EP, un prélèvement d'eau de 500 mL en vue d'une analyse SBSE a été réalisé. Les prélèvements ont été effectués manuellement avec des flacons en verre préalablement traités (verrerie propre passée au four 4 heures à 450°C, ou à défaut, nettoyée et rincée avec du méthanol pour analyse, et conservée dans du papier aluminium pyrolysé).

Au laboratoire (local pour les DOM ou CEDRE pour la France Métropolitaine), chaque échantillon est réparti dans 3 flacons en verre (100 mL d'échantillon non filtré dans chaque flacon). 10 mL de la solution d'étalons internes (naphtalène d_8 , biphenyle d_{10} , phénanthrène d_{10} , pyrène d_{10} , benzo(a)anthracène d_{12} , benzo(a)pyrène d_{12} , benzo(g,h,i)pérylène d_{12} à 100 ng.L⁻¹) sont ensuite introduits dans chacun des triplicats. Afin d'éviter toute contamination des échantillons, les mesures de volumes ont été réalisées avec de la verrerie conditionnée (pyrolysée et conservée dans du papier aluminium). La durée de conservation des étalons internes au réfrigérateur est de 1 mois maximum. Pour certaines campagnes, l'ajout de solution étalon a été réalisé directement sur le terrain.

Un barreau SBSE est ensuite introduit dans chacun des triplicats en utilisant une pince inox conditionnée (conditions de nettoyage identiques à la verrerie). Les flacons sont refermés en plaçant une nouvelle feuille d'aluminium pyrolysée entre l'ouverture et le bouchon (afin d'éviter le contact entre l'échantillon et le plastique du bouchon). Les flacons sont ensuite placés sur un agitateur magnétique multi-postes (figure 7). La phase d'extraction (agitation) dure 16 heures (vitesse de rotation de 500 tours/minute), elle est réalisée à l'abri de la lumière.

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

Les barreaux ont été pris en charge par le CEDRE pour l'analyse par GC-MS. La désorption thermique des composés hydrophobes concentrés par la phase de PDMS du barreau SBSE permet d'introduire les analytes dans le couplage GC-MS. Cette étape est réalisée par un désorbiteur thermique (TDU : *Thermal Desorption Unit*) monté en série avec un injecteur à programmation de

température (CIS : *Cooled Injection System*). NB : Depuis 2012, les analyses sont réalisées par GC-MS/MS afin d'augmenter la sensibilité et la sélectivité de la méthode.

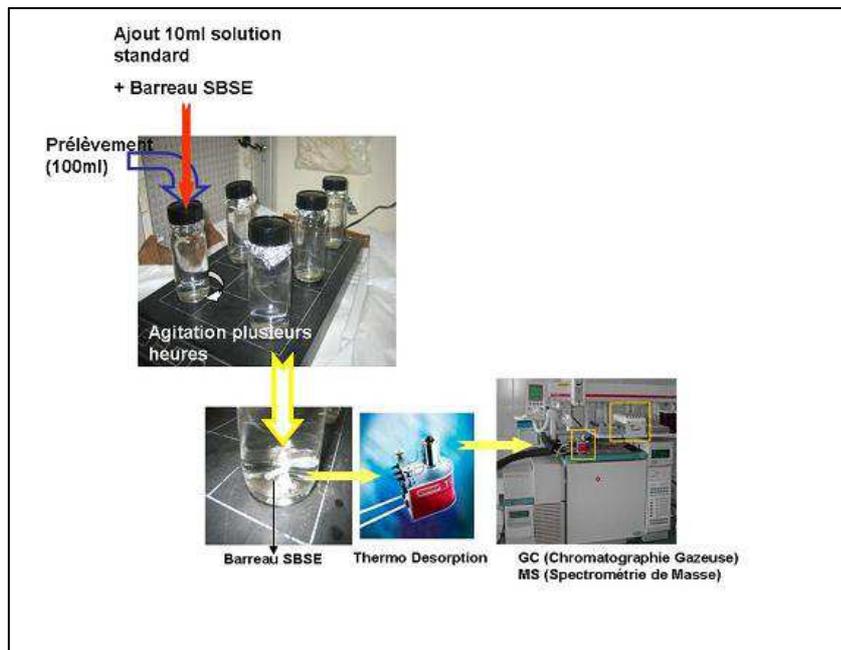


Figure 7. Extraction et concentration des composés organiques hydrophobes par la technique SBSE.

Annexe 2: Contaminants chimiques mesurés et échantillonneurs passifs utilisés lors des campagnes menées par l'Ifremer, l'Irstea et le BRGM (classés par familles de composés).

	Campagnes		
	Ifremer	Irstea	BRGM
Alkylphénols			
acide nonylphénoxy acétique (NP1EC)	POCIS		
bisphénol A (BPA)	POCIS		
4-nonylphénol (4 NP)	POCIS		
4-nonylphénol diéthoxylé (NP2EO)	POCIS		
4-nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO)	POCIS		
4-ter-octylphénol (4 OP)	POCIS		
Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)			
acénaphène	SBSE	SPMD	
acénaphylène	SBSE		
anthracène	SBSE	SPMD	
benzo(a)anthracène	SBSE	SPMD	
benzo(a)pyrène	SBSE	SPMD	
benzo(b)fluoranthène	SBSE	SPMD	
benzo(e)pyrène	SBSE		
benzo(g,h,i)perylène	SBSE	SPMD	
benzo(k)fluoranthène	SBSE	SPMD	
benzothiophène	SBSE		
biphényl	SBSE		
chrysène	SBSE	SPMD	
dibenzo(a,h)anthracène	SBSE	SPMD	
dibenzothiophène	SBSE		
fluoranthène	SBSE	SPMD	
fluorène	SBSE	SPMD	
indéno(1,2,3-cd)pyrène	SBSE	SPMD	
naphtalène	SBSE		
pérylène	SBSE		
phénanthrène	SBSE	SPMD	
pyrène	SBSE	SPMD	
Métaux			
argent	DGT		
cadmium	DGT	DGT	
cobalt	DGT	DGT	
chrome	DGT	DGT	
cuivre	DGT	DGT	
manganèse	DGT	DGT	
nickel	DGT	DGT	
plomb	DGT	DGT	
zinc	DGT	DGT	

	Campagnes	
lfremer	Irstea	BRGM

Pesticides		
1,2,4 dichloro phénylurée (124 dcpu)	POCIS	
1,3,4 dichloro phénylurée (134 dcpu)	POCIS	
1,3,4 dichloro phényl (3) méthylurée (dcpmu)	POCIS	
acétochlore	POCIS	POCIS
acétochlore ESA	POCIS	
acétochlore OA	POCIS	
acrinathrine	POCIS	
alachlore	POCIS / SBSE	POCIS
aldrine	SBSE	SPMD
améthryne	POCIS	POCIS
atrazine	POCIS / SBSE	POCIS
atrazine 2 hydroxy	POCIS	
azaconazole		POCIS
azoxystrobine	POCIS	POCIS
azimesulfuron	POCIS	

bentazone	POCIS	
bifenthrine	POCIS	
bitertanol		POCIS
boscalide		POCIS
carbendazime	POCIS	
carbétamide	POCIS	
carbofuran	POCIS	
carbosulfan	POCIS	
chlordane (cis, trans, oxy)		SPMD
chlorfenvinphos	POCIS	
chlorméphas	POCIS	
chloroxuron		POCIS
chlorothalonil	POCIS	
chlorotoluron	POCIS	POCIS
chlorpyrifos-éthyl	POCIS	
chlorsulfuron	POCIS	
cyanazine	POCIS	POCIS
cyfluthrine	POCIS	
cyperméthrine	POCIS	
cyproconazole		POCIS
cyprodinil		POCIS
cyromazine	POCIS	
deltaméthrine	POCIS	
deséthylatrazine (DEA)	POCIS	POCIS
deséthyl terbutylazine	POCIS	POCIS
desisopropylatrazine (DIA)	POCIS	POCIS
desmetryne		POCIS
diazinon	POCIS / SBSE	
dichlorodiphényldichloroéthylène (2,4' et 4,4'-DDE)	SBSE	SPMD
dichlorodiphényldichloroéthane (2,4'- et 4,4'-DDD)	SBSE	SPMD
dichlorodiphényltrichloroéthane (2,4'- et 4,4'-DDT)	SBSE	SPMD
dichlorvos	POCIS	
diclofluanide	POCIS	
dieldrine	SBSE	SPMD
difenoconazole		POCIS
diflufénican	POCIS	
dimétachlor	POCIS	
diméthoate	POCIS	
diméthénamide	POCIS	POCIS

diméthyltolylsulfamide (DMST)	POCIS		
diméthylphenylsulfamide (DMSA)	POCIS		
diuron	POCIS		POCIS
endosulfan (α, β)	POCIS / SBSE	SPMD	
endosulfan sulfate	SBSE		
endrine	SBSE	SPMD	
epoxyconazole			POCIS
éthropophos	POCIS		
fénithrothion	POCIS		
fenpropimorphe			POCIS
fenvalerate+esfenvalerate	POCIS		
fipronil	POCIS		
fipronil sulphate	POCIS		
fipronil sulfone	POCIS		
flazasulfuron	POCIS		

	Campagnes		
	lfremer	Irstea	BRGM
Pesticides			
fluazifop-p-butyl	POCIS		
flusilazole	POCIS		POCIS
heptachlore		SPMD	
hexachlorobenzène (HCB)		SPMD	
hexachlorocyclohexane (α, β, γ, δ-HCH)	SBSE	SPMD	
hexaconazole	POCIS		POCIS
hexazinone	POCIS		POCIS
hydroxysimazine	POCIS		
imazalil			POCIS
imazamethabenz-méthyl			POCIS
imidaclopride	POCIS		
iodosulfuron-méthyl-sodium	POCIS		
irgarol® (ou cybutyrne)	POCIS		
isodrine	SBSE	SPMD	
isoproturon	POCIS		POCIS
isoproturon-méthyl			POCIS
isoproturon-éthyl			POCIS
isoxaben			POCIS
lambda-cyhalothrine	POCIS		
linuron	POCIS		
linuron metalaxyl			POCIS
malathion	POCIS		
métamitrone			POCIS
métazachlore	POCIS / SBSE		POCIS
métconazole			POCIS
methabenzthiazuron			POCIS
méthiocarb	POCIS		
méthoxychlore		SPMD	
metobromuron			POCIS
métolachlore	POCIS / SBSE		POCIS
métolachlore ESA	POCIS		
métolachlore OA	POCIS		
métoxuron	POCIS		POCIS
mésosulfuron-méthyl	POCIS		
metribuzine			POCIS
métsulfuron-méthyl	POCIS		
mirex		SPMD	
monolinuron	POCIS		POCIS
monuron			POCIS

napropamide		POCIS
neburon	POCIS	POCIS
nicosulfuron	POCIS	
oxadixyl		POCIS
penconazole		POCIS
perméthrine	POCIS	
phosalone	POCIS	
phosmet	POCIS	
prochloraze		POCIS
prométhrine	POCIS	POCIS
propachlore	POCIS	
propanil		POCIS
propazine	POCIS	POCIS
propiconazole	POCIS	POCIS
propyzamide		POCIS
prosulfocarbe		POCIS

	Campagnes		
	lfremer	Irstea	BRGM
Pesticides			
prosulfuron	POCIS		
pyméthrozine	POCIS		
quizalofop-ethyl	POCIS		
quizalofop-p-téfuryl	POCIS		
sebuthlazine			POCIS
simazine	POCIS		POCIS
tau-fluvalinate	POCIS		
tébuconazole	POCIS		POCIS
téméphos	POCIS		
terbuthrine	POCIS		POCIS
terbuthylazine	POCIS		POCIS
tétraconazole	POCIS		POCIS
thiaméthoxan	POCIS		
tolclophos-méthyl	POCIS		
tolyfluanide	POCIS		
transheptachlorepoxyde		SPMD	
trichlorfon	POCIS		
trifluraline	POCIS		
trifloxystrobine			POCIS
Polychlorobiphényles (PCB)			
congénère 7	SBSE		
congénère 28	SBSE	SPMD	
congénère 35	SBSE	SPMD	
congénère 52	SBSE	SPMD	
congénère 77		SPMD	
congénère 101	SBSE	SPMD	
congénère 105	SBSE	SPMD	
congénère 118	SBSE		
congénère 135	SBSE		
congénère 138	SBSE	SPMD	
congénère 153	SBSE	SPMD	
congénère 156	SBSE	SPMD	
congénère 169	SBSE	SPMD	
congénère 180	SBSE	SPMD	
congénère 209		SPMD	
Substances pharmaceutiques			
acide fenofibrique			POCIS
alprazolam	POCIS		POCIS
amitriptiline	POCIS		

aspirine	POCIS	
atenolol		POCIS
bezafibrate		POCIS
bromazepam	POCIS	POCIS
caféine	POCIS	
carbamazépine	POCIS	POCIS
clenbuterol	POCIS	
diazepam	POCIS	POCIS
diclofénac	POCIS	POCIS
doxepine	POCIS	
fluoxetine	POCIS	
gemfibrozil	POCIS	
ibuprofène	POCIS	
imipramine	POCIS	
kétoprofène	POCIS	POCIS

	Campagnes		
	lfremer	Irstea	BRGM
Substances pharmaceutiques			
lorazepam			POCIS
metoprolol			POCIS
naproxène	POCIS		
nordiazepam	POCIS		
oxazepam			POCIS
paracétamol	POCIS		
propranolol			POCIS
salbutamol	POCIS		
sulfamethoxazole			POCIS
terbutaline	POCIS		
théophylline	POCIS		
triméthoprim			POCIS
zolpidem			POCIS

ANNEXE 3: Exemple de tableau bilan d'une campagne "grande échelle" (Méditerranée 2009)

Campagne	Lieu	Année	EP utilisé	Durée d'exposition	Contaminants mesurés	Famille	Substance prioritaire de la DCE*	Substance prioritaire dangereuse de la DCE	Substance détectée	Nombre de ME prospectées	Nombre de ME où la substance a été quantifiée				
Méditerranée	2009	DGT	26-66 h	Moyenne (h) : 46	Ag	Métaux			x	12	12				
					Cd	Métaux		x	x	12	9				
					Co	Métaux			x	12	12				
					Cr	Métaux			x	12	12				
					Cu	Métaux			x	12	12				
					Ni	Métaux	x		x	12	12				
					Pb	Métaux		x	x	12	10				
					Zn	Métaux			x	12	12				
					POCIS	28-40 j	Moyenne (j) : 36	Ecart-type relatif (%) : 14	Acétochlore	Pesticide				6	0
									Alachlore	Pesticide	x			6	0
									Atrazine	Pesticide	x		x	6	6
									Azimesulfuron	Pesticide				6	0
									Carbendazime	Pesticide			x	6	4
									Chlorotoluron	Pesticide				6	0
									Déséthyl-atrazine (DEA)	Pesticide			x	6	4
									Déséthyl-terbuthylazine	Pesticide				6	0
									Désisopropyl-atrazine (DIA)	Pesticide				6	40
									Diméthénamide	Pesticide				6	0
		Diuron	Pesticide	x							6	0			
		Flazasulfuron	Pesticide								6	0			
		Iodosulfuron-méthyl-sodium	Pesticide								6	0			
		Irgarol	Pesticide								6	0			
		Isoproturon	Pesticide	x							6	0			
		Linuron	Pesticide								6	0			
		Mésosulfuron-méthyl	Pesticide								6	0			
		Métolachlore	Pesticide								6	0			
		Métoxuron	Pesticide				6	0							
		Métazachlore	Pesticide				6	0							
		Monolinuron	Pesticide				6	0							
		Propachlore	Pesticide				6	0							
		Propazine	Pesticide				6	0							
		Simazine	Pesticide	x			x	6	1						
		Terbuthylazine	Pesticide				x	6	6						
		Terbutryne	Pesticide					6	0						
		Neburon	Pesticide					6	0						

Contaminants mesurés	Famille	Calcul de la concentration dans la ME	Calcul avec Dm	Calcul avec Rs empirique	Utilisation d'un PRC	Nombre de dépassements des NQE	
						NQE-MA	NQE-CMA
Ag	Métaux	x	Lancaster Research Ltd				
Cd	Métaux	x				0	0
Co	Métaux	x					
Cr	Métaux	x					
Cu	Métaux	x					
Ni	Métaux	x				0	pas applicable
Pb	Métaux	x				0	pas applicable
Zn	Métaux	x					
Acétochlore	Pesticide						
Alachlore	Pesticide					0	0
Atrazine	Pesticide	x		Mazzela et al . (2007), Belles (2009), Munaron (2011)		0	0
Azimesulfuron	Pesticide						
Carbendazime	Pesticide						
Chlorotoluron	Pesticide						
Déséthyl-atrazine (DEA)	Pesticide	x		Mazzela et al . (2007), Belles (2009), Munaron (2011)			
Déséthyl-terbutylazine	Pesticide						
Désisopropyl-atrazine (DIA)	Pesticide						
Diméthénamide	Pesticide						
Diuron	Pesticide					0	0
Flazasulfuron	Pesticide						
Iodosulfuron-méthyl-sodium	Pesticide						
Irgarol	Pesticide						
Isoproturon	Pesticide					0	0
Linuron	Pesticide						
Mésosulfuron-méthyl	Pesticide						
Métolachlore	Pesticide						
Métoxuron	Pesticide						
Métazachlore	Pesticide						
Monolinuron	Pesticide						
Propachlore	Pesticide						
Propazine	Pesticide						
Simazine	Pesticide	x		Mazzela et al. (2007), Belles (2009), Munaron (2011)		0	0
Terbutylazine	Pesticide	x					
Terbutryne	Pesticide						
Neburon	Pesticide						

Campagne										
Lieu	Année	EP utilisé	Durée d'exposition	Contaminants mesurés	Famille	Substance prioritaire de la DCE*	Substance prioritaire dangereuse de la DCE	Substance détectée	Nombre de ME prospectées	Nombre de ME où la substance a été quantifiée
Méditerranée	2009	SBSE	-	Naphtalène	HAP	x		x	34	33
				Benzothiophène	HAP			x	34	25
				Biphényl	HAP			x	34	21
				Acénaphtylène	HAP			x	34	24
				Acénaphène	HAP			x	34	30
				Fluorène	HAP			x	34	31
				Dibenzothiophène	HAP			x	34	14
				Phénanthrène	HAP			x	34	31
				Anthracène	HAP		x	x	34	17
				Fluoranthène	HAP	x		x	34	15
				Pyrène	HAP			x	34	17
				Benzo[a]anthracène	HAP			x	34	4
				Chrysène	HAP			x	34	10
				Benzo[b]fluoranthène	HAP		x	x	34	5
				Benzo[k]fluoranthène	HAP		x	x	34	7
				Benzo[e]pyrène	HAP			x	34	5
				Benzo[a]pyrène	HAP		x	x	34	2
				Pérylène	HAP			x	34	1
				Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	HAP		x	x	34	0
				Dibenzo(a,h)anthracène	HAP			x	34	0
				Benzo(g,h,i)peryène	HAP		x	x	34	1
				PCB_7	PCB			x	34	34
				PCB_28	PCB			x	34	1
				PCB_52	PCB			x	34	24
				PCB_35	PCB			x	34	20
				PCB_101	PCB			x	34	2
				PCB_135	PCB				34	0
				PCB_105	PCB				34	0
				PCB_138	PCB				34	0
				PCB_118	PCB			x	34	34
				PCB_153	PCB			x	34	0
				PCB_156	PCB			x	34	0
				PCB_180	PCB			x	34	0
				PCB_169	PCB			x	34	0

Contaminants mesurés	Famille	Calcul de la concentration dans la ME	Calcul avec Dm	Calcul avec Rs empirique	Utilisation d'un PRC	Nombre de dépassements des NQE	
						NQE-MA	NQE-CMA
Naphtalène	HAP	x				0	pas applicable
Benzothiophène	HAP	x					
Biphényl	HAP	x					
Acénaphthylène	HAP	x					
Acénaphène	HAP	x					
Fluorène	HAP	x					
Dibenzothiophène	HAP	x					
Phénanthrène	HAP	x					
Anthracène	HAP	x				0	0
Fluoranthène	HAP	x				0	0
Pyrène	HAP	x					
Benzo[a]anthracène	HAP	x					
Chrysène	HAP	x					
Benzo[b]fluoranthène	HAP	x				0	pas applicable
Benzo[k]fluoranthène	HAP	x				0	pas applicable
Benzo[e]pyrène	HAP	x					
Benzo[a]pyrène	HAP	x				0	0
Pérylène	HAP	x					
Indéno(1,2,3,-cd)pyrène	HAP					0	pas applicable
Dibenzo(a,h)anthracène	HAP						
Benzo(g,h,i)pérylène	HAP	x				0	pas applicable
PCB_7	PCB	x					
PCB_28	PCB	x					
PCB_52	PCB	x					
PCB_35	PCB	x					
PCB_101	PCB	x					
PCB_135	PCB						
PCB_105	PCB						
PCB_138	PCB						
PCB_118	PCB	x					
PCB_153	PCB						
PCB_156	PCB						
PCB_180	PCB						
PCB_169	PCB						

Campagne	EP utilisé	Durée d'exposition	Contaminants mesurés	Famille	Substance prioritaire de la DCE*	Substance prioritaire dangereuse de la DCE	Substance détectée	Nombre de ME prospectées	Nombre de ME où la substance a été quantifiée	
Lieu	Année									
Méditerranée	2009	SBSE	-	Alpha_HCH	Pesticide		x	x	34	21
				Beta_HCH	Pesticide		x	x	34	0
				Gamma_HCH	Pesticide		x		34	0
				Delta_HCH	Pesticide		x	x	34	18
				Aldrine	Pesticide	x		x	34	4
				Isodrine	Pesticide	x		x	34	2
				Dieldrine	Pesticide	x			34	0
				Endrine	Pesticide	x		x	34	0
				Alachlore	Pesticide	x		x	34	17
				Atrazine	Pesticide	x		x	34	7
				Diazinon	Pesticide			x	34	15
				Endosulfan	Pesticide			x	34	13
				Endosulfan sulfate	Pesticide			x	34	7
				Métazachlore	Pesticide			x	34	7
				Métolachlore	Pesticide			x	34	25
				2,4'_DDE	Pesticide			x	34	0
				4,4'_DDE	Pesticide	x		x	34	0
				2,4'_DDD	Pesticide			x	34	0
				4,4'_DDD	Pesticide	x		x	34	8
				2,4'_DDT	Pesticide	x			34	0
				4,4'_DDT	Pesticide	x		x	34	0

* Les cyclodiènes (aldrine, isodrine, dieldrine, endrine) et la somme des isomères de DDT (4,4'_DDE, 4,4'_DDD, 2,4'_DDT, 4,4'_DDT) étaient considérés prioritaires jusqu'au 13 janvier 2009.

Contaminants mesurés	Famille	Calcul de la concentration dans la ME	Calcul avec Dm	Calcul avec Rs empirique	Utilisation d'un PRC	Nombre de dépassements des NQE	
						NQE-MA	NQE-CMA
Alpha_HCH	Pesticide	x				17 $\Sigma(\alpha\beta\gamma\delta)\text{HCH}$	0 $\Sigma(\alpha\beta\gamma\delta)\text{HCH}$
Beta_HCH	Pesticide						
Gamma_HCH	Pesticide						
Delta_HCH	Pesticide	x					
Aldrine	Pesticide	x				0	pas applicable
Isodrine	Pesticide	x				0	pas applicable
Dieldrine	Pesticide					0	pas applicable
Endrine	Pesticide					0	pas applicable
Alachlore	Pesticide	x				0	pas applicable
Atrazine	Pesticide	x				0	0
Diazinon	Pesticide	x					
Endosulfan	Pesticide	x				14	1
Endosulfan sulfate	Pesticide	x					
Métazachlore	Pesticide	x					
Métolachlore	Pesticide	x					
2,4'_DDE	Pesticide						
4,4'_DDE	Pesticide					0	pas applicable
2,4'_DDD	Pesticide						
4,4'_DDD	Pesticide	x				0	pas applicable
2,4'_DDT	Pesticide					0	pas applicable
4,4'_DDT	Pesticide					0	pas applicable

(Poggio Mezzana)

