

## Développement et intérêt des techniques DGT, POCIS et SBSE pour la surveillance de la contamination chimique des eaux dans les DOMs

**J.L. GONZALEZ**



*Département ODE (Océanographie et Dynamique des Ecosystèmes)  
Laboratoire environnement ressources de Provence-Azur-Corse (LER/PAC)  
La Seyne/mer .  
**gonzalez@ifremer.fr***

**J. GUYOMARCH**



*Service Analyses et Moyens  
Brest*

## Potentiel des techniques d'échantillonnage passif:

- **Connaissances** sur spéciation / disponibilité des contaminants et les voies d'exposition pour les organismes marins
  
- **Surveillance** dans colonne d'eau (domaine ouvert par la DCE)
  - Méthodes d'analyses conventionnelles lourdes
  - Faible représentativité de l'échantillonnage
  
- **R&D:** automatisation des techniques, nouvelles applications, nouveaux composés....

## **Milieu marin**

*Ce qui est "invisible" n'est pas toujours sans effet...*



*C'est le cas des contaminants chimiques*

- *Présents et toxiques à l'état de "traces"*



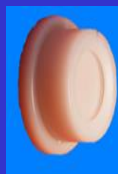
Unité de mesure habituelle: pg/l - ng/l

- *Eau salée: effet de **matrice***

# Les techniques utilisées

## Grande variété de composés chimiques à mesurer

DGT (Diffusive Gradient in Thin film)



Métaux

HAP

PCB

Divers polluants  
industriels

Pesticides

Composés  
pharmaceutiques

SBSE "conventionnelle"  
(Stir Bar Sorptive Extraction):

Contaminants organiques  
hydrophobes  
en collaboration avec le CEDRE



SBSE Stir bar

membrane LDPE ou silicone  
BE/LCO **Transfert BRGM**



POCIS (Polar Organic Chemical  
Integrative Sampler): Contaminants  
organiques hydrophiles  
en collaboration avec LPTC (Univ.  
Bordeaux I)



Techniques "ubiquistes"



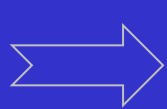
## Méthodes "compactes" = facilités de transport et réduction des coûts



7 stations de mesure en triplicat:  
de pesticides, HAPs, PCBs  
(SBSE)  
de métaux traces: Cd, Pb, Ni,  
Zn...(DGT)



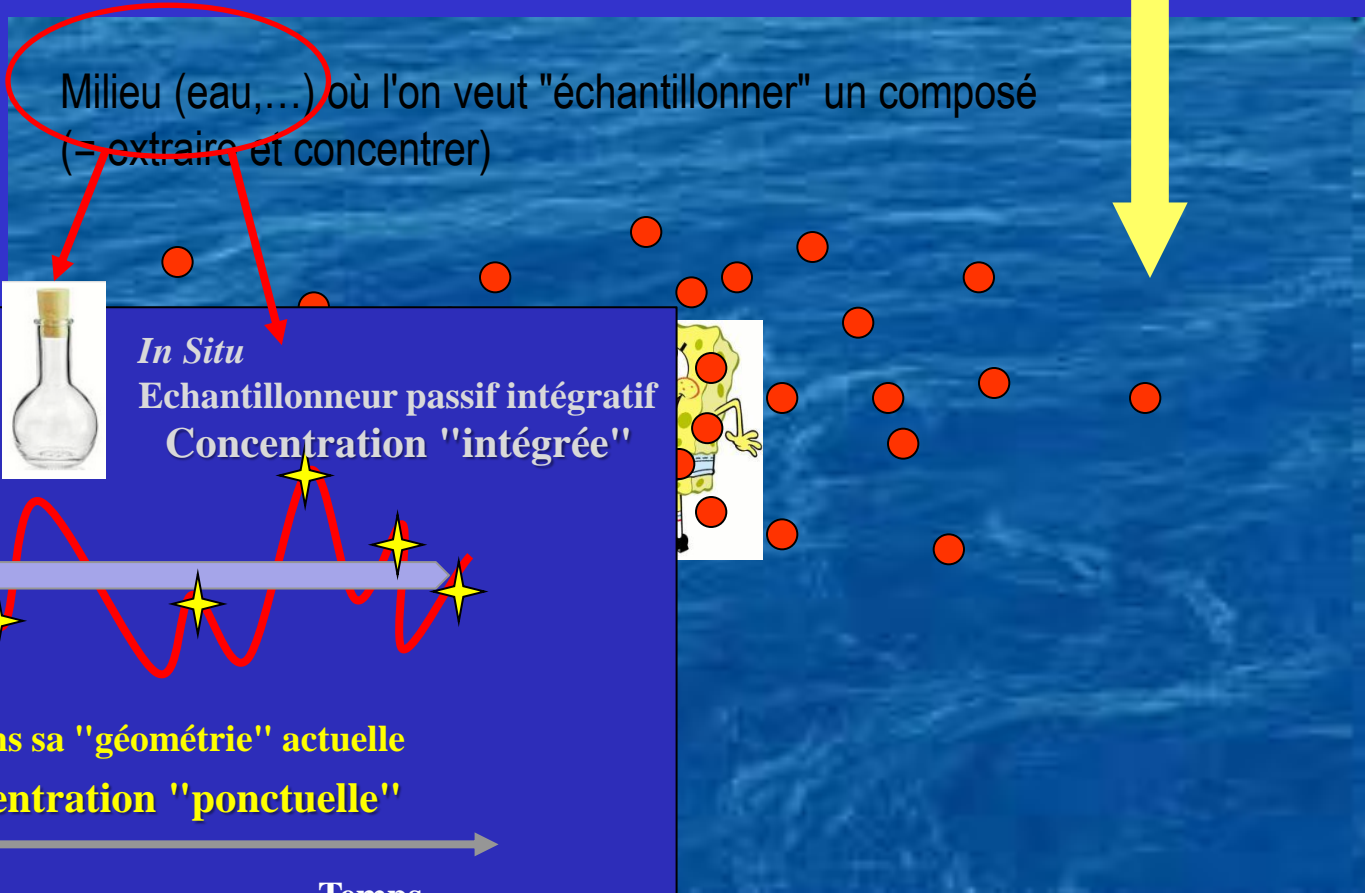
300 litres d'eau



Techniques "tout-terrain", particulièrement pertinentes dans les DOMs

# "un énorme pouvoir de concentration..."

Phase (liquide ou solide) pour laquelle le composé que l'on veut échantillonner à beaucoup d'affinité



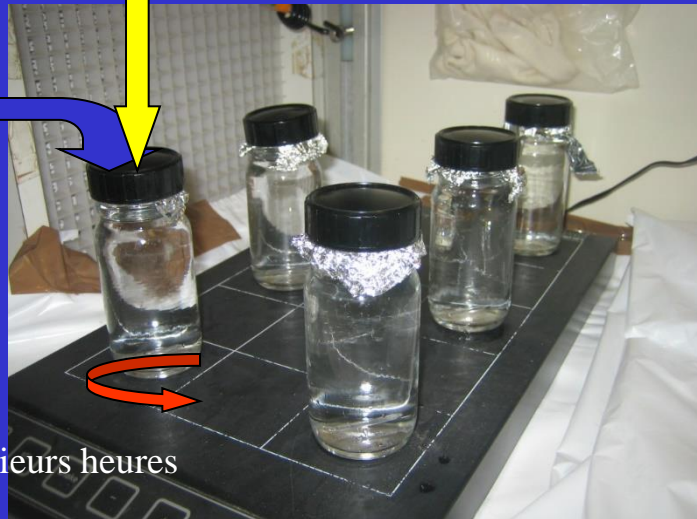
# SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction): Contaminants organiques hydrophobes en collaboration avec le CEDRE (validation milieu marin)

HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique  
PCB : PolyChloroBiphényles  
Pesticides

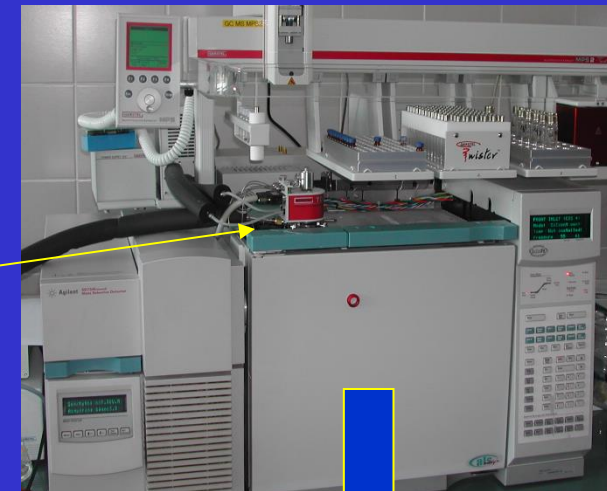
Mesures en triplicat (3X100mL)  
Ajout étalons internes

Ajout 10ml solution standard (étalons) + Barreau SBSE

Prélèvement  
(eau brute)  
100ml

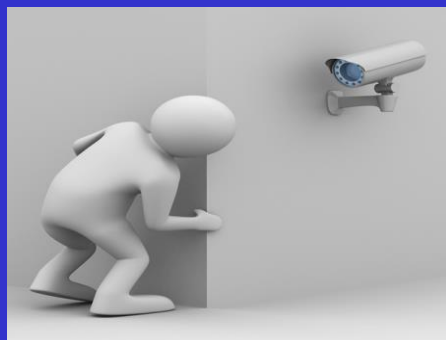


TD (Thermo Desorption)



GC (Chromatographie Gazeuse)  
MS (Spectrométrie de Masse)

# Surveillance





## Contexte (hors activités Recherche)

### La directive cadre sur l'eau (DCE)



Objectif général: d'atteindre d'ici à 2015 **le bon état** des différents milieux sur tout le territoire européen (2027 : dernière échéance pour la réalisation des objectifs)



**Une directive EUROPEENE:** lie tout État membre sur le résultat à atteindre = "loi-cadre"

Les pays sont responsables des moyens à mettre en œuvre pour atteindre l'objectif fixé par la Directive.



Guadeloupe

grande échelle

opérationnalité

Channel

Techniques:

DGT

Les concentrations de contaminants métalliques, organiques hydrophiles et hydrophobes ont été mesurées dans **plus de 250 masses d'eau différentes** (pour certaines prospectées plusieurs fois à des périodes différentes).

Les résultats obtenus sont parmi les premiers disponibles en milieu marin côtier. Ils ont permis de mettre en évidence la présence de certains composés organiques (pesticides, médicaments) à de faibles niveaux de concentrations (de l'ordre du ng/L).

Plus de **200 contaminants** ont été mesurés:

- 10aine de métaux
- 10aine alkylphenols
- 20aine HAP
- 100aine pesticides
- 20aine PCB
- 30aine pharmaceutiques

Ces campagnes se sont accompagnées d'**actions de formation** à la mise en œuvre de ces techniques: **plus de 300 personnes** ont été formées (DOMs, Méditerranée, Atlantique-Manche).

## Mesures SBSE: exemple de résultats récents (Campagnes DCE Guyane)

### Saison sèche

			ET													
			Approague Aval Régina		Approague Aval Régina		Mahuri Pont D6		Maroni Aval St Laurent		Oiapook Aval St Georges		Pont Kourou RNI		Pont Iracoubo RNI	
LD (ng/L)	LQ (ng/L)	Composés	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s
1,50	5,00	naphtalene	5,85	0,32	5,02	nc	<LQ	nc	19,46	0,27	30,63	0,24	10,92	nc	5,13	nc
1,50	5,00	1-methylnaphtalene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	9,78	0,70	19,89	0,77	<LQ	nc	<LQ	nc
3,00	10,00	2-methylnaphtalene	<LQ	nc	<LD	nc	<LD	nc	12,34	0,80	31,75	1,23	<LD	nc	<LQ	nc
0,30	1,00	benzothiophene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	2,10	0,61	3,75	0,05	<LD	nc	<LD	nc
0,30	1,00	biphényl	1,02	nc	<LD	nc	<LD	nc	1,13	nc	4,83	0,47	<LD	nc	<LD	nc
0,15	0,50	acénaphthylene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LQ	nc	1,04	0,10	<LD	nc	<LD	nc
0,15	0,50	acénaphthene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LQ	nc	1,52	0,19	<LD	nc	<LD	nc
0,15	0,50	perylene	0,55	nc	0,88	0,03	0,51	nc	0,68	0,11	1,24	0,24	<LQ	nc	0,78	nc
PCBs																
0,15	0,50	endosulfan alpha	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc

			MEC											
			Pont Mana D8		Pont Sinnamaru RNI		Cayenne Côte		Pointe Beague		Les Hattes		Kourou côte	
LD (ng/L)	LQ (ng/L)	Composés	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s
1,50	5,00	naphtalene	<LD	nc	68,65	1,46	<LD	nc	<LD	nc	<LQ	nc	<LD	nc
1,50	5,00	1-methylnaphtalene	<LD	nc	47,22	1,07	<LD	nc	<LD	nc	<LQ	nc	<LD	nc
3,00	10,00	2-methylnaphtalene	<LD	nc	77,25	1,11	<LD	nc	<LD	nc	<LQ	nc	<LD	nc
0,30	1,00	benzothiophene	<LD	nc	114	0,06	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
0,30	1,00	biphényl	<LD	nc	42,32	0,99	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
0,15	0,50	acénaphthylene	<LD	nc	0,60	0,05	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
0,15	0,50	acénaphthene	<LD	nc	3,43	0,18	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
0,15	0,50	perylene	0,84	0,08	<LQ	nc	0,57	##	0,96	nc	<LQ	nc	<LD	nc
PCBs														
0,15	0,50	endosulfan alpha	0,51	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc

### Campagne 1

- HAPs: 8/24 composés recherchés
- PCBs: 0/14 congénères recherchés
- Pesticides: 1/29 composés recherchés (à une seule station)

### Saison "humide"

			ET											
			Approague Aval Régina		Mahuri Pont D6		Maroni Aval St Laurent		Oiapook Aval St Georges		Pont Kourou RNI		Cayenne pont RNI	
LD (ng/L)	LQ (ng/L)	Composés	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s
1,50	5,00	naphtalene	<LD	nc	<LD	nc	12,56	1,08	18,13	1,24	<LD	nc	<LD	nc
1,50	5,00	1-methylnaphtalene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
1,50	5,00	2-methylnaphtalene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
0,30	1,00	biphényl	<LD	nc	<LQ	nc	2,24	nc	1,27	nc	<LD	nc	<LD	nc
0,15	0,50	acénaphthylene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
0,30	1,00	acénaphthene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
1,50	5,00	fluorene	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc	<LD	nc
0,30	1,00	perylene	0,59	nc	<LQ	nc	1,00	0,21	0,75	0,05	<LQ	nc	<LQ	nc
PCBs														
Pesticides														

			MEC											
			Cayenne côte		Pointe Beague		Les Hattes		Kourou côte					
LD (ng/L)	LQ (ng/L)	Composés	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s	mojenne	s				
1,50	5,00	naphtalene	7,43	2,16	<LD	nc	16,96	0,35	<LD	nc				
1,50	5,00	1-methylnaphtalene	<LD	nc	<LD	nc	34,65	1,58	<LD	nc				
1,50	5,00	2-methylnaphtalene	<LD	nc	<LD	nc	40,36	2,04	<LD	nc				
0,30	1,00	biphényl	<LD	nc	<LQ	nc	10,78	0,60	1,59	nc				
0,15	0,50	acénaphthylene	<LD	nc	<LD	nc	0,94	0,08	<LD	nc				
0,30	1,00	acénaphthene	<LD	nc	<LD	nc	0,74	0,05	<LD	nc				
1,50	5,00	fluorene	<LD	nc	<LD	nc	5,35	0,17	<LD	nc				
0,30	1,00	perylene	<LQ	nc	0,81	0,05	0,88	0,15	<LQ	nc				
PCBs														
Pesticides														

### Campagne 2

- HAPs: 4/24 composés recherchés
- PCBs: 0/14 congénères recherchés
- Pesticides: 0/29 composés recherchés

## COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MESURÉES PAR RAPPORT AUX NORMES DE QUALITÉ ENVIRONNEMENTALES (NQE)

Comparaison faite à titre indicatif pour DGT et POCIS.

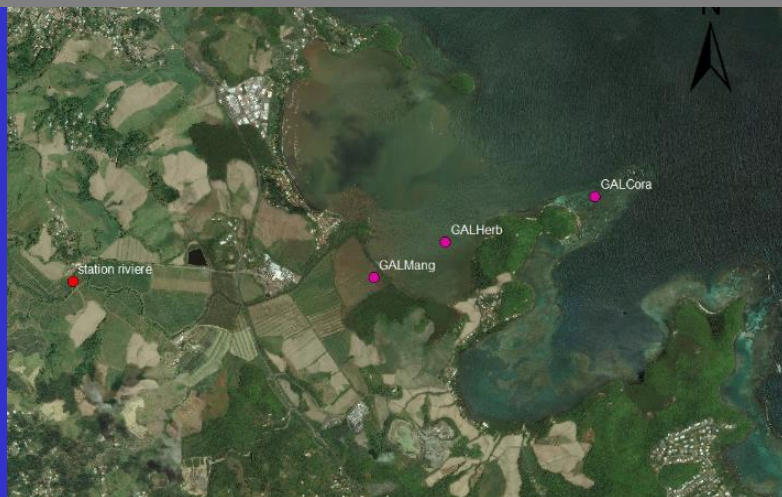
Concernant la SBSE: méthode "DCE compatible" pour les contaminants hydrophobes (la DCE demande pour ces contaminants une analyse sur échantillon ponctuel "eau brute").

- ✓ Il est à noter que les LQ de ces techniques sont compatibles avec les limites fixées par la DCE (sauf dans le cas de l'endosulfan).
- ✓ Pour les 2 campagnes, cette comparaison montre qu'aucun des contaminants mesurés par les techniques DGT, POCIS et SBSE ne présente des niveaux supérieurs aux NQE.

	NQE-MA Eaux de transition / Eaux marines (ng/l)	NQE-CMA Eaux marines (ng/l)	LQ requise (1/3 de la NQE-MA)	LQ de l'EP utilisé ng/L
<b>Métaux (DGT)</b>				
Cd	200	1500	67	5
Pb	7200	so	2400	5
Ni	20000	so	6667	5
<b>Pesticides (POCIS)</b>				
Alachlore (SBSE aussi)	300	700	100	0.02
Atrazine (SBSE aussi)	600	2000	200	0.02
Cybutryne	2,5	16	0.8	
Dichlorvos	0.06	0.07	0.02	0.06
Diuron	200	1800	67	0.04
Isoproturon	300	1000	100	0.13
Simazine	1000	4000	333	0.2
Terbuthryne	6,5	34	2	0.04
<b>Pesticides (SBSE)</b>				
Pesticides cyclodiènes	Σ=5	so	1.7	1
Aldrine				
Dieldrine				
Endrine				
Isodrine				
Endosulfan	0.5	4	0.2	0.5
Hexachlorobenzène	10	50	3	0.5
DDT total	25	so	8	1
<b>Alkylphénols (POCIS)</b>				
Nonylphénol 4NP	300	2000	100	1.71
Octylphénol 4OP	10	so	3	0.4
<b>HAP (SBSE)</b>				
Naphtalène	1200	so	400	5
Anthracène	100	400	33	0.5
Fluoranthène	100	1000	33	5
Benzo(b+k)fluoranthène	Σ=30	so	10	0.5
Benzo(a)pyrène	50	100	17	0.5
Benzo(g,h,i)pérylène + Indéno(1,2,3-cd)pyrène	Σ=2	so	0.7	0.5

## **Projet Chlordécone Martinique: Surveillance prospective – évaluation de la pertinence des EIP (membranes silicone – POCIS)**

Campagnes de prélèvements (démarrage en 2018) sur une radiale terre-mer (site de la Baie du Galion). Les prélèvements en rivière seront réalisés sur la rivière du Galion, l'une des plus contaminée de Martinique. Le suivi en mer sera réalisé sur trois stations selon un gradient côte-large.

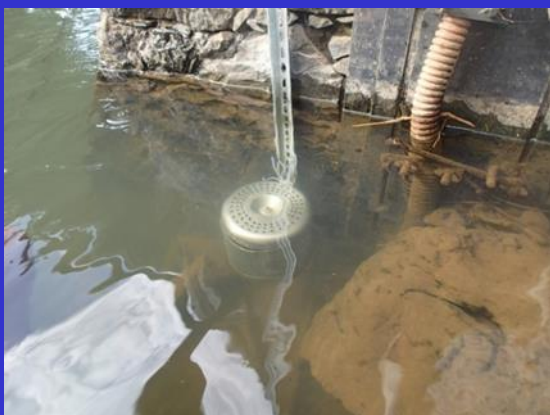
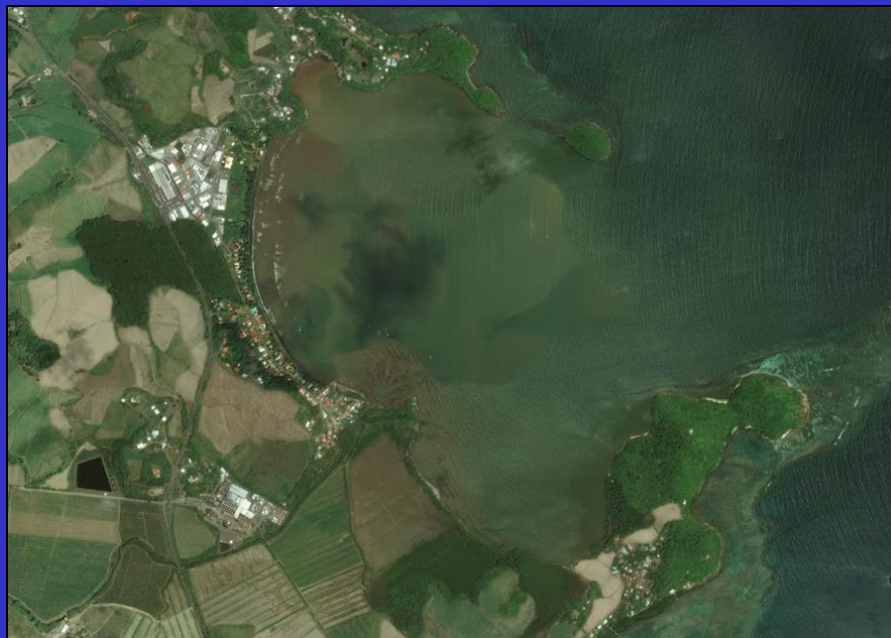


### **Phase 1: Développement analytique:**

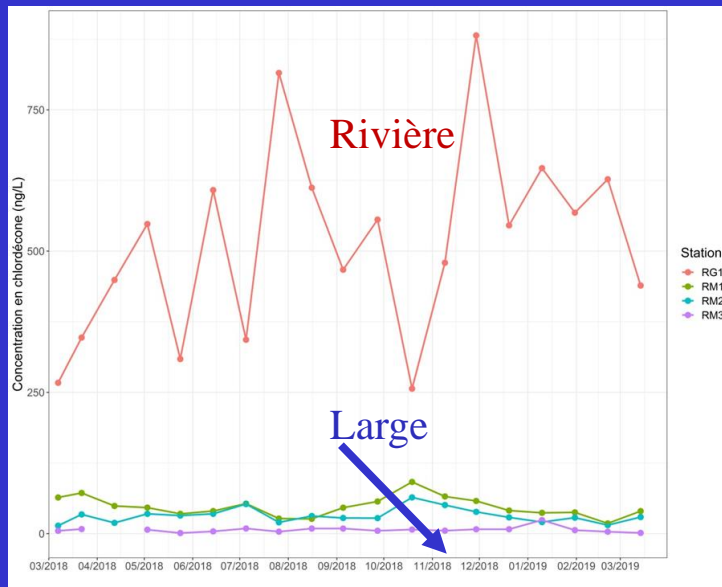
- protocole d'extraction-analyse Liq/Liq-LC/MS/MS (LPTC). Objectif: atteindre d'une Limite de Quantification inférieure au ng/l.
- développement des membranes silicone
- développement de la technique POCIS (LPTC)
- développement de la technique SBSE (CEDRE) qui pourrait permettre à terme de réaliser l'extraction sur place et de limiter le transport d'échantillons d'eau volumineux (particulièrement intéressant dans les DOMs).

### **Phase 2: Acquisition données, comparaison et validation des méthodes:**

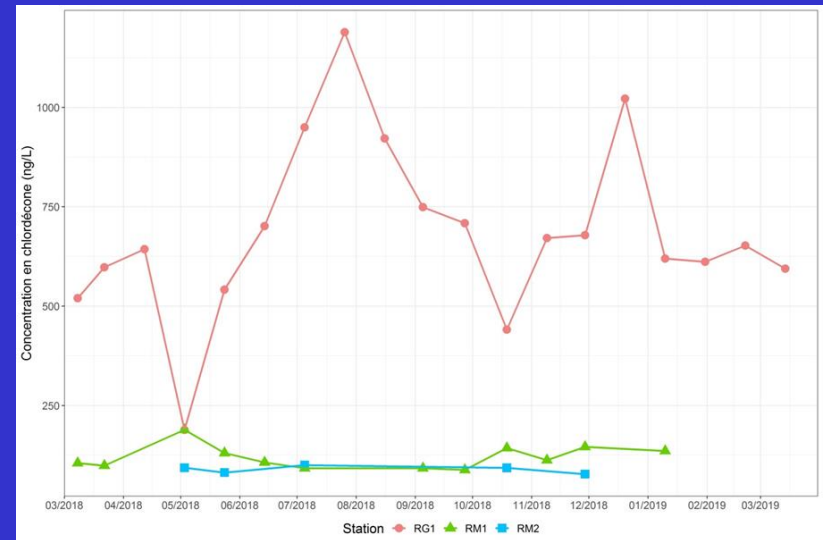
Les prélèvements servant de support pour les analyses seront réalisés mensuellement sur une radiale terre-mer (site contaminé de la baie du Galion) permettant ainsi d'apporter des connaissances sur la cinétique de contamination en mer (saisonnalité, dilution), en complément de l'exercice national de démonstration.



## Quelques exemples de résultats



Evolution temporelle de la concentration en chlordécone dans l'eau (prélèvements ponctuels). Analyses LPTC .



Evolution temporelle des concentrations en chlordécone mesurées par la méthode SBSE. Analyses CEDRE

# AMÉLIORATION DE LA CONNAISSANCE DES PRESSIONS POUR LE CONTINUUM TERRE-MER DE 3 BASSINS VERSANTS DE MAYOTTE ET DE LEURS MEL ASSOCIÉES PAR L'UTILISATION D'EIP



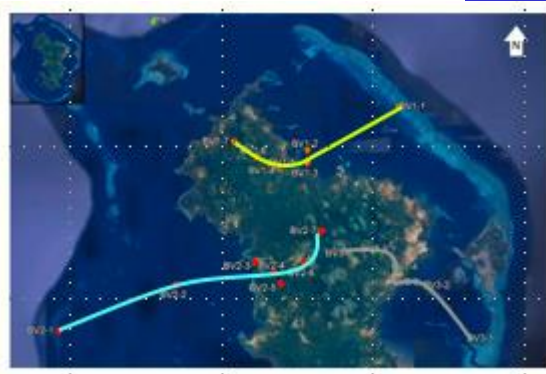


## 3 bassins versants / 3 pressions: agriculture, urbaine, forestière

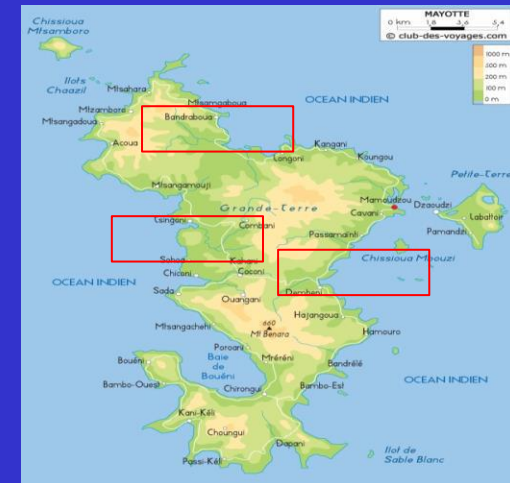
### Stratégie échantillonnage :

#### 3 radiales de 6 points :

- station terre amont
  - station terre milieu
  - station terre aval
  - station estuaire
  - station lagon champ proche
  - station lagon champ moyen
- + station champ lointain



2 campagnes : saison sèche et saison humide





## *Nouvelles applications*



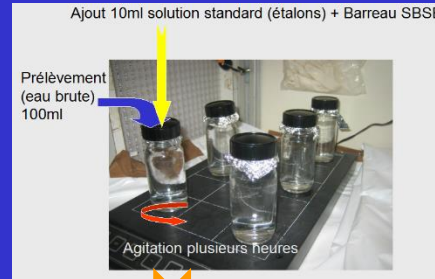
*R&D: Développement et améliorations*



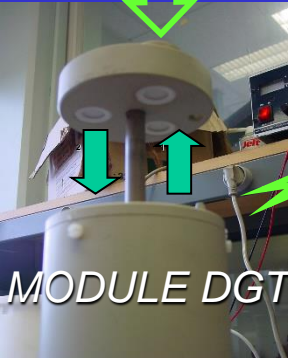
# 2006: Systèmes automatisés et portables ("valises"): en collaboration avec CEDRE et RDT (Recherches et développements Technologiques – Ifremer)



Technique DGT



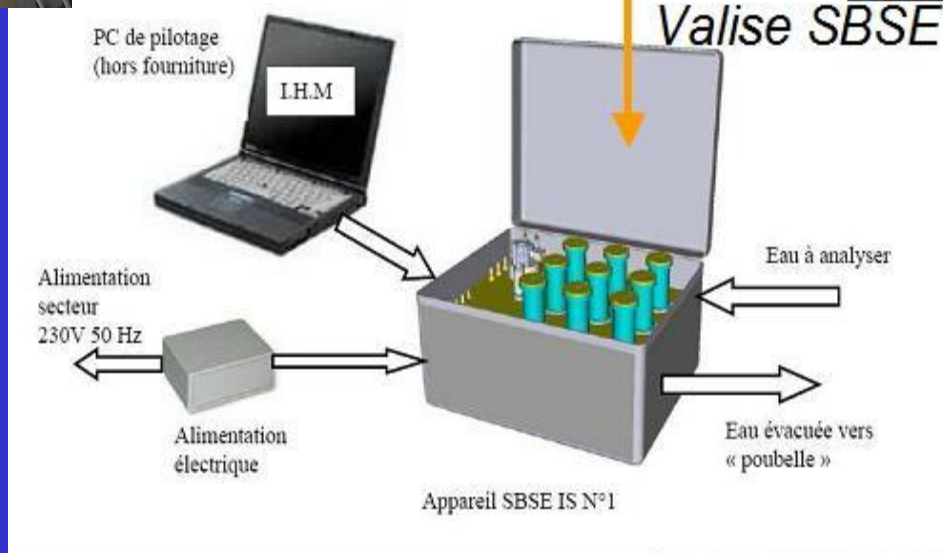
Technique SBSE



MODULE DGT



Station benthique FRAME



## Nouvelles applications

- ✓ Suivi STEPs
- ✓ Suivi dragages
- ✓ Mesures TBT
- ✓ Mesure *in situ* en temps réel des contaminants dissous et particulaires (Zones portuaires).  
*Contrat AMARIS*





**Merci pour votre attention**