



**INSTITUT DES SCIENCES MOLECULAIRES
GROUPE DE PHYSICO ET TOXICO-CHIMIE
ISM / LPTC (UMR CNRS 5255)
UNIVERSITE BORDEAUX 1
BATIMENT A12, 2^{IÈME} ETAGE OUEST
351, COURS DE LA LIBERATION
33 405 TALENCE CEDEX**

A l'attention de

Sabine JEANDENAND

Responsable des Services Techniques du SIBA

05-57-52-74-99

06-84-55-22-73

s.jeandenand@siba-bassin-arcachon.fr

Talence, le

Référence de la demande : Etude des rejets du wharf de La Salie : Phase 2, Opération 1.

Nature Echantillons : Effluents et échantillonneurs passifs

Objet : Caractérisation de la concentration en contaminants organiques et métalliques

Personnel impliqué :

H. Budzinski

N. Tapie

J.L. Gonzalez

K. Le Ménach

T. Geny

Sommaire

I. Contexte et but de l'étude.....	3
II. Matériels et méthodes.....	3
II.1. Techniques d'échantillonnage classique utilisées.....	4
II.2. Techniques d'échantillonnage passif utilisées	4
II.2.1. Principe de fonctionnement des échantillonneurs passifs intégratifs.....	4
II.2.2. POCIS (Polar Organic Compounds Integrative Sampler)	4
II.2.3. Chemcatcher : 2 configurations "hydrophile" et "pseudo-hydrophobe"	5
II.2.4. SPMD (Semi Permeable Membrane Device)	5
II.2.5. DGT (Diffusive Gradient in Thin film)	6
II.3. Sites d'échantillonnage	6
II.4. Molécules analysées et techniques analytiques mises en oeuvre.....	8
II.4.1. Récapitulatif des dosages effectués dans l'effluent au niveau du puits de Biscarosse	8
II.4.2. Récapitulatif des dosages effectués sur les échantillonneurs passifs	9
II.4.3. Synthèse des dosages effectués dans le cadre de cette étude	10
III. Résultats.....	10
III.1. Validation des traceurs moléculaires de l'effluent du Wharf de la Salie.....	10
III.2. Etude de l'impact du rejet de la Salie sur le Banc d'Arguin par les échantillonneurs passifs.....	15
III.2.1. Caractérisation des métaux sur les différents sites	15
III.2.2. Caractérisation des traceurs moléculaires organiques sur les différents sites.....	16
III.2.2.a. Analyses des traceurs moléculaires organiques au niveau du puits de Biscarosse	16
III.2.2.b. Composés organiques retrouvés au pied du Wharf	18
III.2.2.c. Composés organiques retrouvés au niveau d'Arguin	19
III.2.2.d. Composés organiques retrouvés au niveau de la Leyre	21
IV. Conclusion.....	22
V. Bibliographie.....	24

I. Contexte et but de l'étude

Le rejet de substances toxiques d'origines naturelle ou de synthèse, notamment via les rejets de station d'épuration (Focazio et al., 2008), constitue un facteur préoccupant de la dégradation de la qualité de l'environnement. La dispersion volontaire ou involontaire de nombreuses substances (pesticides, organo-halogénés, organo-métalliques, hydrocarbures, métaux, ...) peut induire la contamination de l'environnement, y compris des endroits éloignés des sources d'émissions. L'existence de polluants pour la plupart non identifiées dans l'environnement, nécessite de trouver des stratégies adaptées pour évaluer l'état de santé du milieu naturel. Le milieu aquatique est particulièrement exposé de par son rôle de réceptacle ultime des polluants, de par la sensibilité des espèces y vivant et de par son importance au niveau des cycles globaux. L'effort de surveillance doit donc s'intensifier tant sur le milieu récepteur que sur les rejets. Quand on considère le nombre de composés à analyser et le nombre d'écosystèmes et de rejets à contrôler, il apparaît clairement un enjeu à développer de nouvelles méthodologies d'analyse adaptées aux spécificités des milieux aquatiques (milieu dilué, variabilité spatiale, variabilité temporelle, difficulté d'accès, mélange complexe...) et répondant à une logique d'intégration, d'augmentation de fréquence, et de diminution de coût. C'est dans ce contexte que se situe ce travail sur le Wharf de la Salie et l'étude de son impact sur le milieu récepteur et en particulier sur les zones conchylicoles. Le Wharf de La Salie (canalisation 1,5 m de diamètre sur pilotis basée à quelques kilomètres au sud de l'entrée du bassin et de la dune du Pilat) rejette en moyenne 60 000 m³ d'eaux épurées par jour, les effluents sont directement diffusés dans l'océan à 800 mètres au large de la côte. Ces eaux bien que traitées et bien que conformes aux normes en vigueur, contiennent malgré tout un très grand nombre de substances inconnues et sont donc un sujet d'inquiétudes dans le climat actuel que sous-tend la crise que vit l'ostréiculture arcachonnaise depuis maintenant plusieurs années. Une question récurrente est ainsi posée : quel est l'impact du Wharf de la Salie sur les zones de conchyliculture d'Arguin et du Bassin d'Arcachon ?

Afin d'apporter des éléments de réponse à cette question, une première étude a eu lieu en 2008. Les travaux réalisés ont permis de caractériser les niveaux de contaminants organiques et métalliques de l'effluent du Wharf de la Salie, et de définir des traceurs moléculaires spécifiques représentatifs (substances pharmaceutiques au sens large, alkylphénols, métaux...). Cette première phase a posé les bases de la connaissance chimique de l'effluent et permet donc d'envisager l'étude de son devenir dans le milieu récepteur à travers le suivi des traceurs moléculaires. Une deuxième phase d'étude a donc été mise en place pour tester l'utilisation d'échantillonneurs passifs pour le suivi de l'impact du rejet du Wharf de la Salie sur les zones de production conchylicoles et en particulier sur le Banc d'Arguin. Les travaux effectués dans cette opération ont deux objectifs principaux :

- Valider la représentativité des traceurs moléculaires définis dans la phase 1 par les méthodes d'échantillonnages et d'analyses classiques pour la caractérisation et le suivi du Wharf de la Salie.
- Valider l'utilisation des échantillonneurs passifs intégratifs pour capter les traceurs moléculaires et suivre l'impact du Wharf dans le milieu récepteur grâce à ces échantillonneurs.

II. Matériels et méthodes

L'opération de validation des traceurs moléculaires et de tests des échantillonneurs passifs pour le suivi de l'impact du rejet du wharf de la Salie dans le milieu récepteur s'est déroulée sur trois semaines en avril 2009. Cette opération a couplé des prélèvements « classiques » d'effluents dans le Wharf de la Salie au niveau du puits de Biscarrosse avec la pose d'échantillonneurs passifs dans l'effluent ainsi que dans le milieu récepteur (au pied du Wharf, au niveau du Banc d'Arguin et sur la Leyre au niveau du pont de Lamothe).

II.1. Techniques d'échantillonnage classique utilisées

Des prélèvements ont été réalisés grâce à un préleveur automatique au niveau du puits de Biscarosse, permettant d'obtenir des prélèvements d'effluents moyennés 24h représentatif d'une journée d'activité des stations d'épuration situées en amont. Trois prélèvements ont été réalisés pendant la durée de l'opération le 10/04/09, le 20/04/09 et le 24/04/09.

II.2. Techniques d'échantillonnage passif utilisées

II.2.1. Principe de fonctionnement des échantillonneurs passifs intégratifs

L'échantillonnage « passif » est une technique basée sur les mécanismes de diffusion des polluants du milieu aquatique vers la phase réceptrice du dispositif. Cette phase réceptrice peut être un liquide (SPMD) ou un adsorbant microporeux (POCIS et Chemcatchers) (Gorecki & Namiesnik, 2002; Vrana et al., 2005). L'accumulation des composés à l'intérieur de l'échantillonneur passif est supposée proportionnelle à la concentration dans l'eau pendant la phase de régime intégratif linéaire (Figure 1).

Un échantillonneur passif est défini comme étant un outil capable d'intégrer les composés ciblés présents dans le milieu pendant un temps défini. Classiquement il est composé d'un adsorbant (ou d'un absorbant) capable de piéger les contaminants chimiques du milieu à analyser sans mécanisme d'extraction actif. Les contaminants diffusent donc du milieu vers l'échantillonneur de manière constante jusqu'à une condition d'équilibre non atteinte à l'échelle du temps d'échantillonnage.

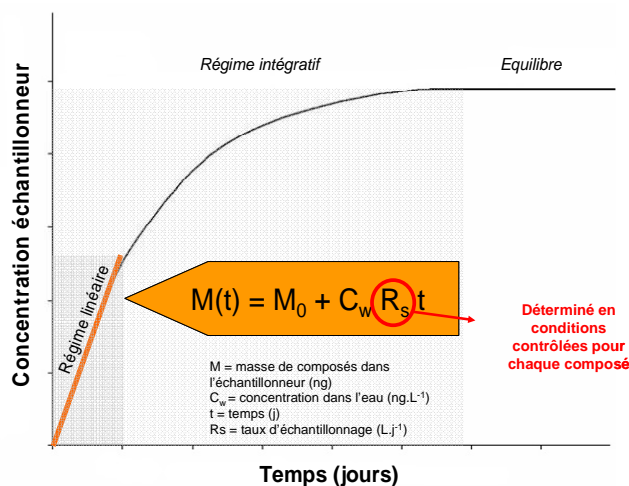


Figure 1 : Principe de l'échantillonnage passif.

Il existe plusieurs types d'échantillonneurs intégratifs, chaque type étant spécifique d'une gamme de composés. Afin de capter l'ensemble des traceurs ciblés (les médicaments, les alkylphénols, les pesticides et les métaux), 5 types d'échantillonneurs ont été utilisés, les POCIS (*Polar Organic Compounds Integrative Sampler*), les Chemcatchers (2 configurations : "hydrophile" et "pseudo-hydrophobe") les SPMD (*Semi Permeable Membrane Device*) et les DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*).

II.2.2. POCIS (Polar Organic Compounds Integrative Sampler)

Les POCIS sont des échantillonneurs passifs intégratifs utilisés pour le suivi des contaminants hydrophiles ($\log K_{ow} < 4$) comme les pesticides, les substances pharmaceutiques, les détergents, les stéroïdes, les hormones, les produits de soin corporels... Ils permettent d'échantillonner la fraction dissoute sur des périodes de temps de plusieurs semaines. Cet outil permet d'accéder à la concentration moyenne des contaminants sur la durée totale de l'exposition (*TWA concentration : Time-Weighted Average concentration*). Les POCIS sont composés d'une phase absorbante solide emprisonnée entre deux membranes de polyéthersulfone (PES). Ces membranes présentent des diamètres de pores de 0,1 μm permettant le passage des contaminants vers la phase adsorbante (Figure 2).

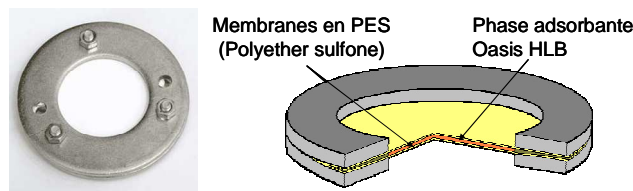


Figure 2 : Schéma d'un POCIS (Polar Organic Compound Integrative Sampler).

II.2.3. Chemcatcher : 2 configurations "hydrophile" et "pseudo-hydrophobe"

Les chemcatchers sont des échantillonneurs passifs intégratifs composés d'un disque adsorbant recouvert d'une membrane contrôlant le passage des contaminants de l'eau vers le disque adsorbant. Ils ont été utilisés ici sous deux configurations, une configuration hydrophile (disque Empore SDB-XC et membrane PES) et une configuration pseudo hydrophobe (disque C18 et membrane PES) (Figure 3). La configuration hydrophile permet d'échantillonner la même gamme de molécules que les POCIS, alors que la configuration "pseudo-hydrophobe" permet théoriquement d'échantillonner des composés ayant un $\log K_{ow}$ plus élevé.

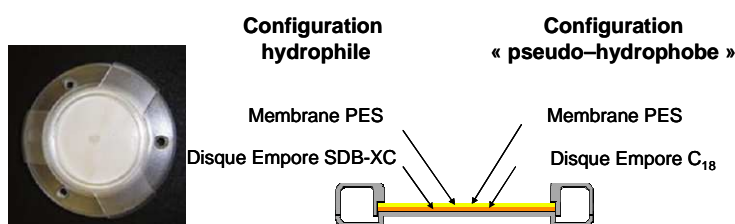


Figure 3 : Schéma des deux configurations de Chemcatcher.

II.2.4. SPMD (Semi Permeable Membrane Device)

Les SPMD ont été développés en 1990 par les chercheurs de l'US Geological Survey pour piéger les composés organiques hydrophobes ($3 < \log Kow < 10$) (Huckins et al., 1990). Ce type d'échantillonneur a été initialement développé pour mimer la bioconcentration des contaminants organiques dans les tissus gras des organismes. Le SPMD est constitué d'un tube souple en polyéthylène basse densité (*Low density polyethylene, LDPE*) contenant une fine couche d'un lipide neutre de haut poids moléculaire (> 600 daltons) comme la trioléine. Un échantillonneur SPMD standard fait environ 2,5 cm de large sur 91,4 cm de long et contient environ 1 ml de trioléine (IRTC, 2005) (Figure 4).

Les contaminants ayant une forte affinité pour le tube en polymère vont être adsorbés à sa surface puis ils vont diffuser jusqu'à la phase lipidique dans laquelle ils vont se concentrer. Le polymère (LDPE), classiquement considéré comme non poreux, permet grâce à des cavités d'environ 10 Å présentes entre les chaînes de polymères la diffusion des contaminants. Le diamètre des cavités est suffisant pour permettre le passage des contaminants, mais va empêcher le passage des molécules plus volumineuses (> 600 daltons) comme les substances humiques et les microorganismes (Huckins et al., 1993). Les SPMD ne vont donc *a priori* ne concentrer que les contaminants dissous et non l'ensemble des contaminants présents dans l'eau. Cependant il est éventuellement possible qu'une faible fraction des contaminants liés à la phase particulaire soient également concentrer par contact direct avec le polymère (IRTC, 2005).

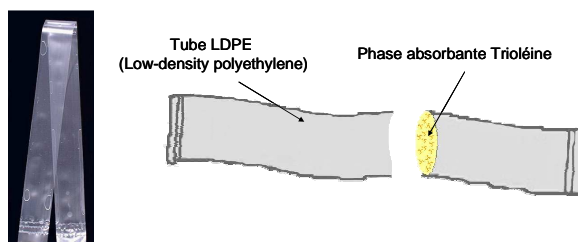


Figure 4 : Schéma d'un SPMD (Semi Permeable Membrane Device).

II.2.5. DGT (Diffusive Gradient in Thin film)

La technique DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*) a été utilisée pour extraire et concentrer *in situ* les composés suivants : cadmium, nickel, plomb, chrome, argent, cuivre, cobalt et zinc. Ces échantillonneurs ont été développés par l'Université de Lancaster en collaboration avec l'Agence de l'Environnement du Royaume Uni. Leur utilisation en routine pour Cd, Cu, Pb, Ni et Zn a fait l'objet d'une accréditation (ISO17025) par le service des accréditations du Royaume Uni (UKAS). Les DGT sont des dispositifs très simples à mettre en œuvre. Ils accumulent les cations métalliques dissous les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, « petits » complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion. Ces dispositifs peuvent permettre une mesure des espèces métalliques dissoutes les plus "labiles" pour les organismes avec des temps de réponse qui peuvent être très courts (quelques heures). Le dispositif est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase pour laquelle les cations métalliques ont une très forte affinité (résine Chelex 100), un hydrogel de diffusion d'épaisseur connue et un filtre de protection en polycarbonate. 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, qui détermine la cinétique d'accumulation sur la résine. Durant l'immersion, la température de l'eau doit être connue car les coefficients de diffusion varient sensiblement avec la température et la valeur mesurée à 25°C, fournie par Lancaster Research Ltd, doit être ajustée. Au minimum, elle est mesurée lors de la mise en place et lors de la récupération des dispositifs, notamment dans les milieux où l'on sait que les variations de température sont relativement faibles.

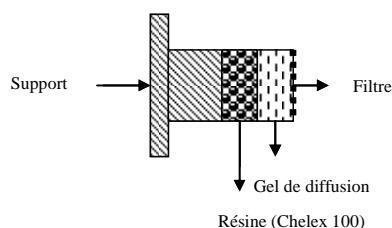


Figure 5 : Vue en coupe d'un dispositif DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*).

II.3. Sites d'échantillonnage

Les opérations d'échantillonnage, intégrant techniques classiques et échantillonnage passif, se sont déroulées sur 3 semaines du 2 avril au 24 avril 2009. Trois prélèvements classiques moyennés 24h ont été réalisés directement dans l'effluent au niveau du puits de Biscarosse juste avant le passage de l'effluent dans le Wharf et son rejet en mer. Les prélèvements par échantillonneurs passifs se sont déroulés sur quatre sites, le puits de Biscarosse (Puits de Bisca), le pied du Wharf de La Salie (Wharf), le Banc d'Arguin (Arguin) et le pont de Lamothe sur la Leyre (Leyre). Les POCIS, les SPMD et les Chemcatchers ont été placés dans le milieu durant ces 3 semaines (Tableau 1). Trois duplicats de chaque type d'échantillonneur ont été posés début avril 2009 sur chaque site ; les premiers duplicats ont été retirés au bout d'une semaine, les deuxièmes au bout de deux semaines et les troisièmes après 3 semaines d'exposition. *A contrario* les DGT n'ont été exposés que pendant la première période (Tableau 2)

Tableau 1 : Période d'échantillonnage des POCIS, SPMD et chemcatchers sur les différents sites.

		Pose des 3 duplicats	Retrait du 1 ^{er} duplicat	Retrait du 2 ^{ème} duplicat	Retrait du 3 ^{ème} duplicat
POCIS SPMD Chemcatcher	Puits de Bisca	3 avril 2009	10 avril 2009	17 avril 2009	24 avril 2009
	Wharf	2 avril 2009	9 avril 2009	17 avril 2009	24 avril 2009
	Arguin	4 avril 2009	10 avril 2009	20 avril 2009	24 avril 2009
	Leyre	3 avril 2009	10 avril 2009	17 avril 2009	24 avril 2009

Tableau 2 : Période d'échantillonnage des DGT sur les différents sites.

		Pose du triplicat	Retrait du triplicat
DGT	Puits de Bisca	3 avril 2009	10 avril 2009
	Wharf	2 avril 2009	9 avril 2009
	Arguin	4 avril 2009	10 avril 2009
	Leyre	3 avril 2009	10 avril 2009

Pour la pose des échantillonneurs passifs, quatre sites ont été ciblés :

- Le puits de Biscarosse (Puits de Bisca)

Le site du puits de Biscarosse permet d'avoir accès à l'effluent avant son passage dans le Wharf et son rejet en mer. Les POCIS, SPMD et Chemcatcher ont été placés dans des cages en inox afin de les protéger, puis fixés sur une plus grande structure inox (Figure 6). Le triplicat de DGT a été directement fixé sur la structure inox. Cette dernière a ensuite été immergée dans le puits de Biscarosse. Les DGT sont relevés au bout d'une semaine. Pour les autres échantillonneurs (POCIS, chemcatchers et SPMD), trois duplicats de chaque type d'échantillonneur ont été posés au début du suivi, puis 1 duplicat de chaque type d'échantillonneur a été relevé par semaine durant 3 semaines.

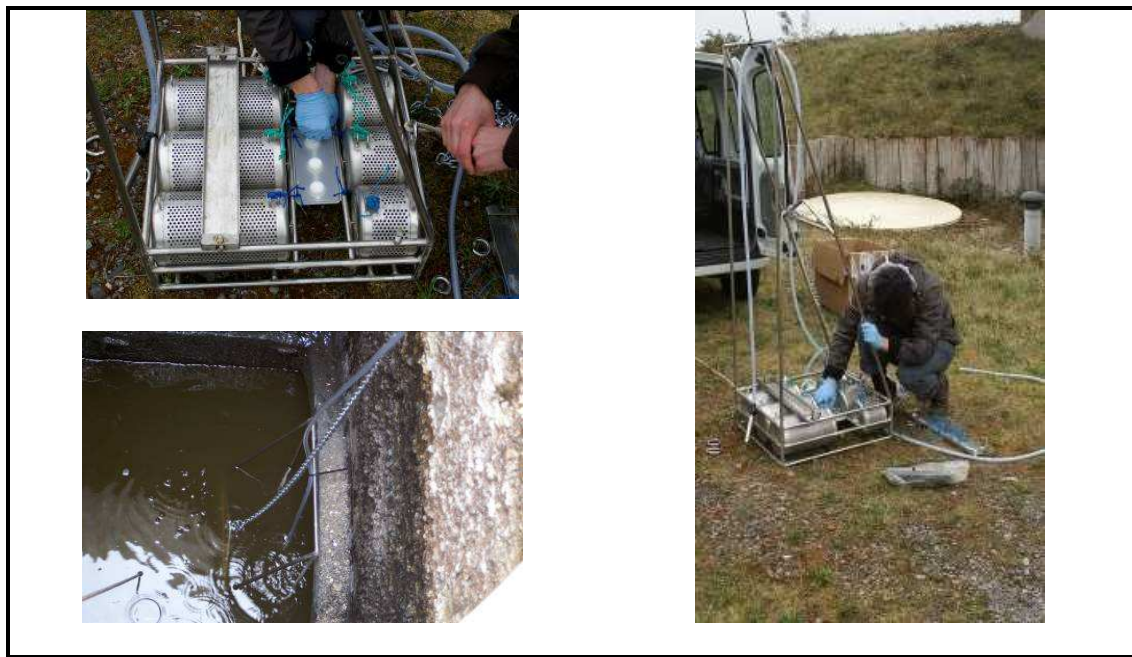


Figure 6 : Fixation des cages contenant les POCIS, Chemcatchers et SPMD et des DGT sur la structure inox et immersion de la structure inox dans l'effluent au niveau du puits de Biscarosse.

- Le pied du Wharf de la Salie (Wharf)

Les cages contenant les POCIS, Chemcatchers et SPMD, ainsi que les DGT ont été fixés par des plongeurs (Société Gentil TSM) aux dernières piles du Wharf afin d'avoir accès à la zone de rejet dans l'océan (Figure 7).



Figure 7 : Fixation des cages contenant les POCIS, Chemcatchers et SPMD et des DGT sur les piles du Wharf.

- Le Banc d'Arguin (Arguin)

Les échantillonneurs ont été fixés sur une structure métallique immergée sur les Parc d'Olivier Laban à Arguin Nord. Ce site a été choisi pour déterminer si les traceurs moléculaires identifiés dans l'effluent de la Salie arrivent à Arguin et impacte les zones de productions conchylicoles (Figure 8).



Figure 8 : Mise à l'eau des échantillonneurs sur le site d'Arguin après fixation sur une structure métallique.

- La Leyre (Leyre)

Des échantillonneurs ont été placés dans la Leyre au niveau du pont de la Lamothe pour caractériser les apports potentiels de la Leyre en substances chimiques à la lagune.

II.4. Molécules analysées et techniques analytiques mises en oeuvre

II.4.1. Récapitulatif des dosages effectués dans l'effluent au niveau du puits de Biscarrosse

Afin de valider la pertinence des traceurs moléculaires retenus dans la phase 1 de l'étude, ces traceurs ont été recherchés dans l'effluent au niveau du puits de Biscarrosse. Ils se répartissent en 5 grandes familles : les alkylphénols, les pharmaceutiques au sens large, les pesticides, les composés organiques volatiles (COV) et les métaux. Les molécules analysées sont listées ci-après :

- Les alkylphénols analysés sont le 4-nonylphénol (4-NP), le 4-ter-octylphénol (4-OP), l'acide nonylphénoxy-acétique (NP1EC), le 4-nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), le 4-nonylphénol diéthoxylé (NP2EO).
- Les substances pharmaceutiques analysées sont l'alprazolam, l'amitriptiline, l'aspirine, le bromazepam, la caféine, la carbamazépine, la clarithromycine, le clenbuterol, le cyclophosphamide, le diazepam, le diclofenac, la doxepine, l'érythromycine, la fluoxétine, le gemfibrozil, l'ibuprofène, l'ifosfamide, l'imipramine, le ketoprofène, le métoprolol, le naproxène, le nordiazepam, le paracétamol, le propranolol, le

ritonavir, le salbutamol, le sulfaméthoxazole, la terbutaline, la théophylline, le triméthoprime, la zidovudine.

- Les pesticides analysés sont l'acetochlore, l'acrinathrine, l'alachlore, l'atrazine, la bifenthrine, le chlorfenvinphos, le chlormephos, le chlorotoluron, le chlorpyrifos-ethyl, le chlorpyrifos-methyl, le chlorsulfuron, la cyanazine, la cyfluthrine, la cypermethrine, la cyromazine, le 124-DCPU, le 134-DCPU, le DCPMU (1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée), la deisopropyl-atrazine, la deltamethrine, la desethyl-atrazine, le diazinon, le dichlorvos, le dimetachlore, le dimethoate, le diuron, l'ethropophos, le fenithrothion, le fenvalerate, l'esfenvalerate, l'irgarol, l'isoproturon, la lambda-cyhalothrine, le linuron, le malathion, le metazachlore, le metolachlore, le metoxuron, le nicosulfuron, la permethrine, le phosalone, le phosmet, la promethrine, le propachlore, la propazine, la simazine, le tau-fluvalinate, le temephos, la terbuthylazine, la terbutryn, le tolclophos-methyl, le trichlorfon.
- Les composés organiques volatiles analysés sont le 1, 2-dichlorobenzène, le 1, 2, 3-trichlorobenzène, le 1, 2, 3-trichlorobenzène, le 1, 2, 4-triméthylbenzène, le 1, 3-dichlorobenzène, le 1,2,4-trichlorobenzène, le 1,3,5-triméthylbenzène, le 2-chlorotoluène, le 4-isopropyltoluène, le benzène, le bromobenzène, le chlorobenzène, l'ethylbenzène, l'isopropylbenzène, le n propylbenzène, le naphthalène, l'o-xylène, le (p+m)-xylène, le sec-butylbenzène, le styrène, le terbutylbenzène, le tétrachloroéthène, le toluène.
- Les métaux analysés sont l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le molybdène (Mo), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le zinc (Zn), l'étain (Sn), le monobutylétain (MBT), le dibutylétain (DBT), le tributylétain (TBT).

II.4.2. Récapitulatif des dosages effectués sur les échantillonneurs passifs

Dans le cadre de ces travaux, cinq types d'échantillonneurs (POCIS, Chemcatchers hydrophiles et hydrophobes, SPMD et DGT) ont été utilisés en fonction de leur affinité pour les composés recherchés. Quatre familles de traceurs moléculaires ont été suivies, les alkylphénols, les pharmaceutiques au sens large, les pesticides, et les métaux. Chaque famille a été suivie sur un type d'échantillonneur spécifique (Tableau 3). Les COV n'ont pas été suivi dans les échantillonneurs passifs, car ceux utilisés ne sont pas efficaces pour les capter correctement. Les molécules suivies sont identiques à celles suivies dans l'effluent, à l'exception des métaux. Le choix des molécules a été fait en fonction de leur représentativité et de la faisabilité de leur analyse dans les échantillonneurs passifs. Les molécules analysées sont listées ci après :

- Les alkylphénols analysés sont le 4-Nonylphénol (4-NP), le 4-ter-Octylphénol (4-OP), l'acide nonylphénoxy-acétique (NP1EC), le 4-nonylphénol monoéthoxylé (NP1EO), le 4-nonylphénol diéthoxylé (NP2EO).
- Les substances pharmaceutiques analysées sont l'alprazolam, l'amitriptiline, l'aspirine, le bromazepam, la caféine, la carbamazépine, la clarithromycine, le clenbuterol, le cyclophosphamide, le diazepam, le diclofenac, la doxepine, l'érythromycine, la fluoxetine, le gemfibrozil, l'ibuprofene, l'ifosfamide, l'imipramine, le ketoprofene, le métoprolol, le naproxene, le nordiazepam, le paracetamol, le propranolol, le ritonavir, le salbutamol, le sulfaméthoxazole, la terbutaline, la théophylline, le triméthoprime, la zidovudine.
- Les pesticides analysés sont l'acetochlore, l'acrinathrine, l'alachlore, l'atrazine, la bifenthrine, le chlorfenvinphos, le chlormephos, le chlorotoluron, le chlorpyrifos-ethyl, le chlorpyrifos-methyl, le chlorsulfuron, la cyanazine, la cyfluthrine, la cypermethrine, la cyromazine, le 124-DCPU, le 134-DCPU, le DCPMU (1-(3,4-dichlorophényl)-3-méthylurée), la deisopropyl-atrazine, la deltamethrine, la desethyl-atrazine, le diazinon, le dichlorvos, le dimetachlore, le dimethoate, le diuron, l'ethropophos, le fenithrothion, le fenvalerate, l'esfenvalerate, l'irgarol, l'isoproturon, la lambda-cyhalothrine, le linuron, le malathion, le metazachlore, le metolachlore, le metoxuron, le nicosulfuron, la permethrine, le phosalone, le phosmet, la promethrine, le propachlore, la propazine, la simazine, le tau-fluvalinate, le temephos, la terbuthylazine, la terbutryn, le tolclophos-methyl, le trichlorfon.
- Les métaux analysés sont le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cobalt (Co), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le plomb (Pb) et le zinc (Zn).

Tableau 3 : Echantillonneurs passifs intégratifs analysés pour le suivi des composés traceurs.

Familles de composés suivies	POCIS	Chemcatchers	SPMD	DGT
Alkylphénols	✗	✗	✗	
Pharmaceutiques	✗	✗		
Pesticides	✗	✗	✗	
Métaux				✗

II.4.3. Synthèse des dosages effectués dans le cadre de cette étude

Le Tableau 4 récapitule les analyses effectuées sur l'effluent du wharf au niveau du puits de Biscarrosse et sur les différents échantillonneurs passifs.

Tableau 4 : Récapitulatifs des dosages effectués dans l'effluent du Wharf et dans les échantillonneurs passifs.

Classe de composés	Famille de composés	Abréviation	Matrices analysées		Mode d'analyse
			Effluent	Echantillonneurs passifs	
Alkylphénols	Alkylphénols	AKP	✗	✗	LC/MS/MS
Pharmaceutiques	Médicaments d'usage courant	PHARM	✗	✗	LC/MS/MS
	Antibiotiques, antiviraux, anticancéreux, anti VIH	ANT	✗	✗	LC/MS/MS
Pesticides	Triazine, Pyréthrinoides, Chloroacétanilides, Organophosphorés	Pest GC	✗	✗	GC/MS
	Phénylurées	Pest LC	✗	✗	LC/MS/MS
Composés Organiques Volatiles	COV	COV	✗		GC/MS
Métaux		MET	✗	✗	ICP/MS

III. Résultats

III.1. Validation des traceurs moléculaires de l'effluent du Wharf de la Salie

Les traceurs moléculaires identifiés dans la phase 1 du projet (alkylphénols, pharmaceutiques, pesticides, composés organiques volatiles (COV) et métaux) ont été analysés dans l'effluent du Wharf de la Salie prélevé au niveau du puits de Biscarrosse. Les résultats obtenus lors des trois prélèvements d'avril 2009 sont présentés dans le Tableau 5, ainsi que ceux obtenus lors de la phase 1 (5 juin 2008) pour référence et comparaison. Afin de faciliter la lecture du tableau, seules les molécules détectées sont présentées.

Ces résultats permettent de confirmer et de valider les traceurs moléculaires identifiés lors de la phase 1.

Tableau 5 : Concentrations des composés retrouvés dans l'effluent au niveau du puits de Biscarosse évaluées par échantillonnage direct (nd : non détecté, na : non analysé, LQ : limite de quantification).

		Jun 2008	Avril 2009			
		Effluent 05/06/08 ng.L ⁻¹	Effluent 08/04/09 ng.L ⁻¹	Effluent 20/04/09 ng.L ⁻¹	Effluent 24/04/09 ng.L ⁻¹	LQ ng.L ⁻¹
AKP	NP2EO	1517	322	486	245	9
AKP	NP1EO	1533	70	193	216	9
AKP	OP	nd	30	48	266	9
AKP	4-NP	297	1 819	1 813	1 657	9
AKP	NP1EC	451	1 189	1 064	1 811	9
pesticide	simazine	na	nd	3	nd	3
pesticide	diuron	349	246	53	129	1
pesticide	metoxuron	6	2	nd	nd	1
pesticide	DCPMU	15	8	4	6	1
pesticide	chlorotoluron	7	9	5	nd	1
pesticide	isoproturon	9	14	22	nd	1
médicament	alprazolam	nd	nd	3	4	1
médicament	amitriptiline	nd	5	4	12	1
médicament	aspirine	7 722	2 933	2 150	137	1
médicament	bromazepam	19	81	93	21	1
médicament	cafeine	3715	1879	1636	1900	1
médicament	carbamazépine	248	163	164	317	1
médicament	clenbuterol	nd	nd	92	nd	1
médicament	diclofenac	245	759	743	1025	1
médicament	doxepine	nd	114	127	78	1
antibiotique	érythromycine	nd	126	113	214	1
médicament	fluoxetine	nd	nd	3	15	1
médicament	gemfibrozil	417	131	157	399	1
médicament	ibuprofene	1201	964	827	1177	1
médicament	imipramine	nd	nd	nd	1	1
médicament	ketoprofene	303	1 447	1 172	2 145	1
médicament	naproxene	124	766	767	1 224	1
médicament	nordiazepam	9	14	12	24	1
médicament	paracétamol	12784	1064	873	nd	1
médicament	salbutamol	5	9	10	15	1
médicament	terbutaline	5	nd	nd	4	1
médicament	théophylline	1744	382	481	673	1
antibiotique	clarithromycine	12	1 025	1 133	1 240	2
antibiotique	sulfaméthoxazole	23	254	342	745	1
antibiotique	triméthoprime	4	44	63	242	2
β bloquant	metoprolol	12	929	654	801	3
β bloquant	propranolol	nd	153	122	457	2
anti cancéreux	cyclophosphamide	na	nd	nd	15	3
anti VIH	ritonavir	16	nd	nd	59	15
anti VIH	zidovudine	na	828	315	449	5
COV	1, 2-dichlorobenzène	43	190	Nd	176	6
COV	1, 2, 4-triméthylbenzène	2	127	75	20	6
COV	1, 3-dichlorobenzène	nd	67	72	28	6
COV	1,2,4-trichlorobenzène	11	3	2	nd	6
COV	1,3,5-triméthylbenzene	4	48	48	19	6
COV	2-chlorotoluène	na	275	362	46	6
COV	4-isopropyltoluène	733	183 390	118 275	155	6
COV	benzène	na	726	145	915	300
COV	bromobenzène	na	nd	99	nd	6
COV	chlorobenzène	nd	nd	nd	nd	6
COV	ethylbenzène	35	186	202	178	6
COV	isopropylbenzène	nd	20	26	7	6
COV	n-propylbenzène	na	93	114	9	6
COV	naphtalène	34	60	79	21	1
COV	o-xylène	28	136	123	110	6
COV	(p+ m)-xylène	75	165	192	154	6
COV	sec butylbenzène	na	20	8	0	6
COV	styrène	42	281	386	305	100
COV	terbutylbenzene	na	15	10	nd	6
COV	tetrachloroethene	nd	56	126	nd	6
COV	toluène	722	1 661	1 834	1 271	150
Métaux	As	5 600	240	nd	820	100
Métaux	Cd	57	nd	90	nd	20
Métaux	Cu	11 700	1 000	900	900	100
Métaux	Mo	2 020	1 100	1 100	640	50
Métaux	Ni	2 650	830	1 700	2 500	100
Métaux	Pb	14 630	nd	310	nd	100
Métaux	Zn	258 000	24 000	75 000	62 000	1 000

Concernant les alkylphénols, les cinq molécules recherchées (le 4-nonylphénol, le 4-octylphénol, le 4-NP1EO, le 4-NP2EO, le 4-NP1EC) ont été retrouvées dans l'effluent. Ces résultats sont cohérents avec les résultats de la première étude de juin 2008, bien qu'on observe une certaine variabilité des concentrations du 4-nonylphénol et NP1EC. Ces composés sont par ailleurs suivis dans le cadre de l'étude variabilité des effluents des stations d'épuration collectés par le Wharf de la Salie. Il faut tout de même noter que les concentrations retrouvées restent très inférieures aux moyennes nationales retrouvées dans les effluents, que ce soit dans des effluents urbains (respectivement 2380 ng.L⁻¹ pour le nonylphenol et 330 ng.L⁻¹ d'octylphenol) ou dans des effluents industriels (respectivement de 33 400 ng.L⁻¹ et de 16 530 ng.L⁻¹). Ces valeurs de comparaison sont extraites des données du rapport d'étude N° DRC-07-82615-13836C intitulé « Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains : Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations » (nommée action 3RSDE). Ce rapport recense 106 substances chimiques dans les rejets aqueux de 2876 sites volontaires, majoritairement des installations classées, mais aussi 167 stations d'épuration urbaines et 22 centres de production d'électricité.

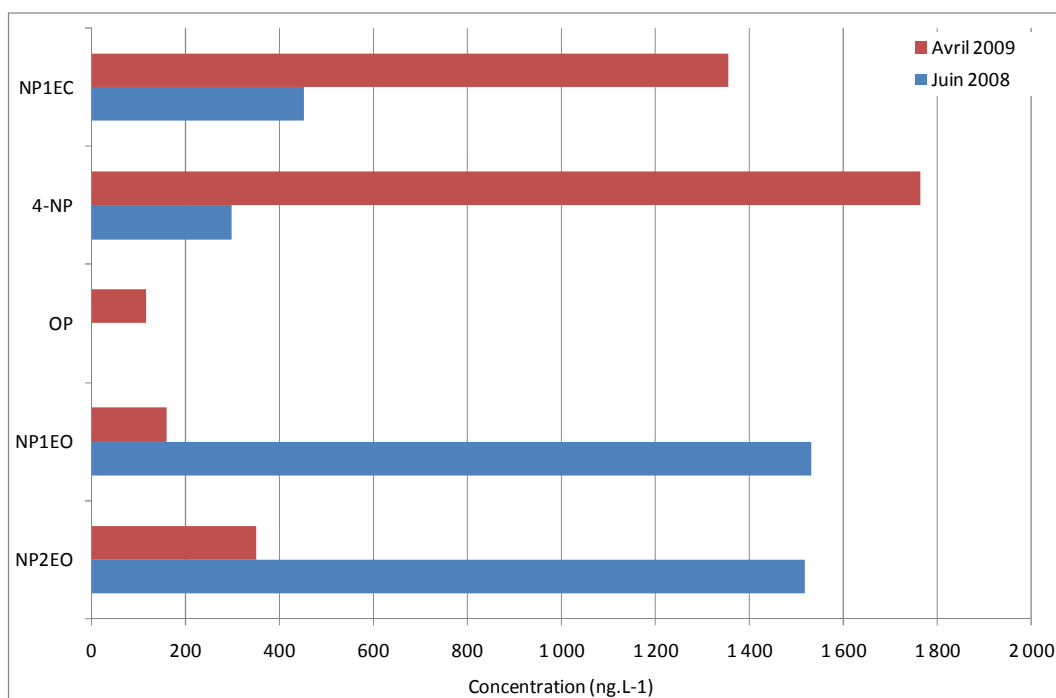


Figure 9 : Comparaison des concentrations en alkylphénols retrouvées en Juin 2008 et en Avril 2009.

Sur les 31 molécules pharmaceutiques recherchées dans le cadre de cette étude 29 ont été retrouvées, mais à des niveaux de concentrations très différents (Figure 10). Onze molécules (alprazolam, amitriptiline, bromazepam, clenbuterol, cyclophosphamide, fluoxetine, imipramine, nordiazepam, ritonavir, salbutamol, terbutaline) présentent des concentrations moyennes sur la somme des trois prélèvements inférieures à 100 ng.L⁻¹. Sept molécules (carbamazépine, doxepine, érythromycine, gemfibrozil, propranolol, sulfaméthoxazole, triméthoprime) présentent des concentrations moyennes entre 100 et 500 ng.L⁻¹. Sept molécules (diclofenac, ibuprofène, metoprolol, naproxène, paracétamol, théophylline, zidovudine) présentent des concentrations entre 500 et 1000 ng.L⁻¹. Quatre molécules (aspirine, caféine, clarithromycine, ketoprofène) présentent des concentrations supérieures à 1000 ng.L⁻¹. Ces résultats sont cohérents avec les premiers résultats obtenus en juin 2008. Il faut tout de même noter la forte diminution des concentrations de paracétamol et d'aspirine entre juin 2008 et avril 2009. Les substances pharmaceutiques n'ayant pas fait partie des molécules ciblées dans le cadre du RSDE, les données obtenues dans le cadre de cette étude seront donc comparées avec les données de la littérature obtenues dans des effluents de station d'épuration. Globalement les données obtenues sont cohérentes avec celles de la littérature (Tableau 6).

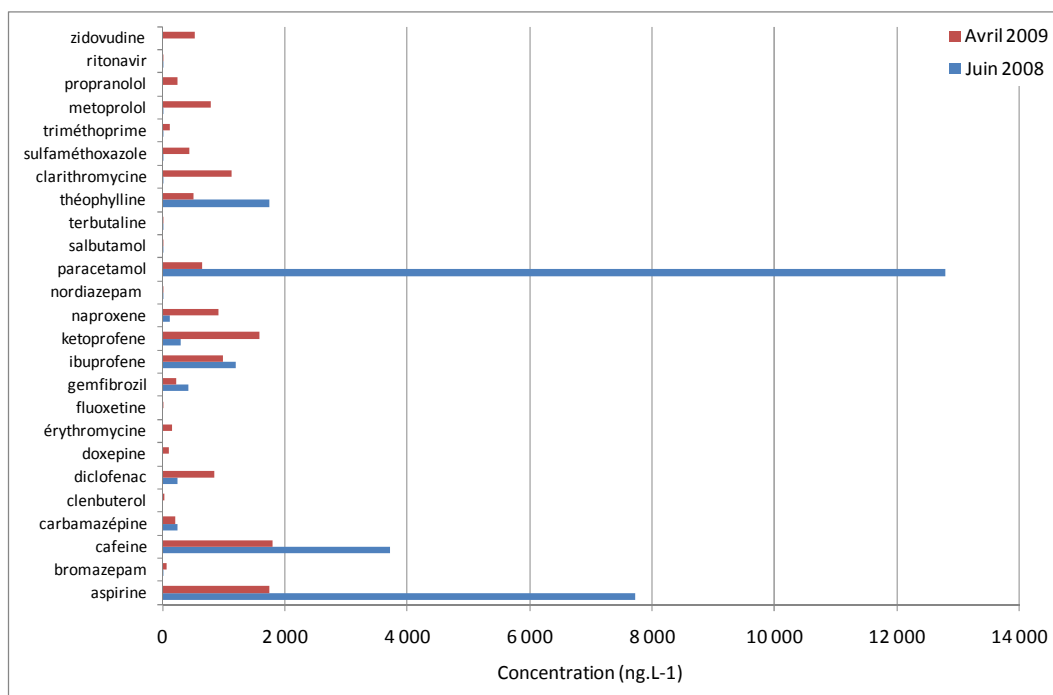


Figure 10 : Comparaison des concentrations en substances pharmaceutiques retrouvées en Juin 2008 et en Avril 2009.

Tableau 6 : Comparaison des données obtenues pour les pharmaceutiques avec les données de la littérature.

	Cette étude ng.l ⁻¹	Lieu	Données Bibliographique ng.l ⁻¹	Référence
Aspirine	137 - 7 722	France	57 - 1010	Togola 2006
Caféine	1636 - 3715	France	94 - 857	Togola 2006
		Etats Unis	jusqu' à 9 900	Batt et al., 2006
		Suède	Jusqu' à 220	Bendz et al., 2005
Carbamazépine	163 - 317	France	194 - 1506	Togola 2006
		Suède	Jusqu' à 1180	Bendz et al., 2005
		-	150 - 2300	Miege et al 2009
Clarithromycine	12 - 1240	Allemagne	240	Hirsch et al, 1999
		-	359	Miege et al., 2009
Diclofénac	245 - 1025	France	81 - 3243	Togola 2006
		-	35 - 1950	Miege et al., 2009
Erythromycine	113 - 214	Allemagne	2500	Hirsch et al, 1999
		Allemagne	150 - 430	Huschek et al, 2004
		UK	10 -1840	Petrovic et al, 2005
		Canada	80	Petrovic et al, 2005
Gemfibrozil	131 - 417	France	100 - 1372	Togola 2006
		-	60 - 1340	Miege et al., 2009
Ibuprofène	827 - 1201	France	67 - 1768	Togola 2006
		Allemagne	jusqu' à 3400	Terns, 1998
		-	2 - 24 600	Miege et al., 2009
Ketoprofène	303 - 950	France	139 - 3341	Togola 2006
		-	40 - 1620	Miege et al., 2009
Metoprolol	12 - 929	France	80	Andréozzi et al., 2003
		Italie	10 - 100	Andréozzi et al., 2003
Paracetamol	nd - 12 784	France	424 - 16 667	Togola 2006
		Allemagne	jusqu' à 6000	Ternes, 1998
Propranolol	122 - 457	France	oct-40	Andréozzi et al., 2003
		Italie	oct-90	Andréozzi et al., 2003
Sulfaméthoxazole	23 - 745	Italie	oct-30	Andréozzi et al., 2003
		Allemagne	400	Hirsch et al, 1999

Parmi les 51 pesticides recherchés seules 5 molécules (la simazine, le métoxuron, le chlorotoluron, l'isoproturon, le diuron et son métabolite principal le DCPMU) sont retrouvées à des concentrations inférieures à 25 ng.L⁻¹, à l'exception du diuron, herbicide d'usages agricole, urbain et domestique (Figure 11). Sa concentration varie entre 53 à 246 ng.L⁻¹ sur la période de l'étude. Ces concentrations restent très inférieures à celle retrouvées dans l'étude RSDE (1320 ng.L⁻¹ dans les effluents urbains et 8850 ng.L⁻¹ dans les effluents industriels).

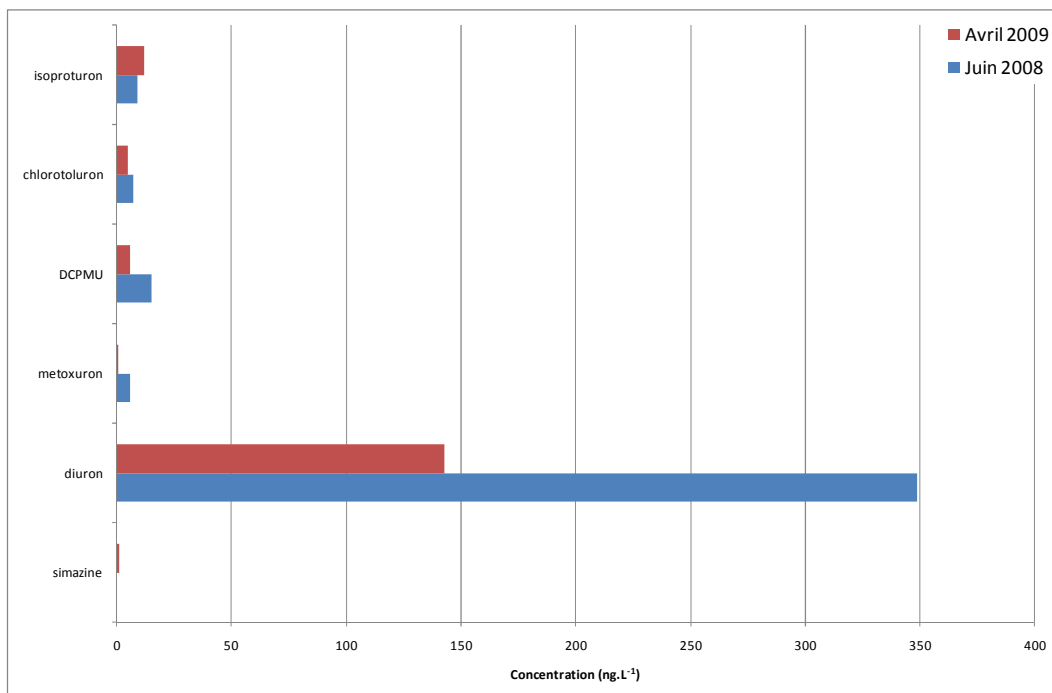


Figure 11 :. Comparaison des concentrations en pesticides retrouvées en Juin 2008 et en Avril 2009.

Les traceurs plus spécifiques d'un usage industriel comme les COV sont également retrouvés. Les résultats retrouvés sont cohérents avec ceux du juin 2008, avec cependant une forte augmentation de l'isopropyltoluène sur les deux premiers prélèvements d'avril 2009 (Figure 12). Ce composé a été identifié comme traceur de l'activité industrielle de la papeterie SMURFIT KAPPA dans la première phase de l'étude et fait l'objet d'un suivi régulier dans le cadre de l'étude de la variabilité des stations d'épuration collectées par le Wharf.

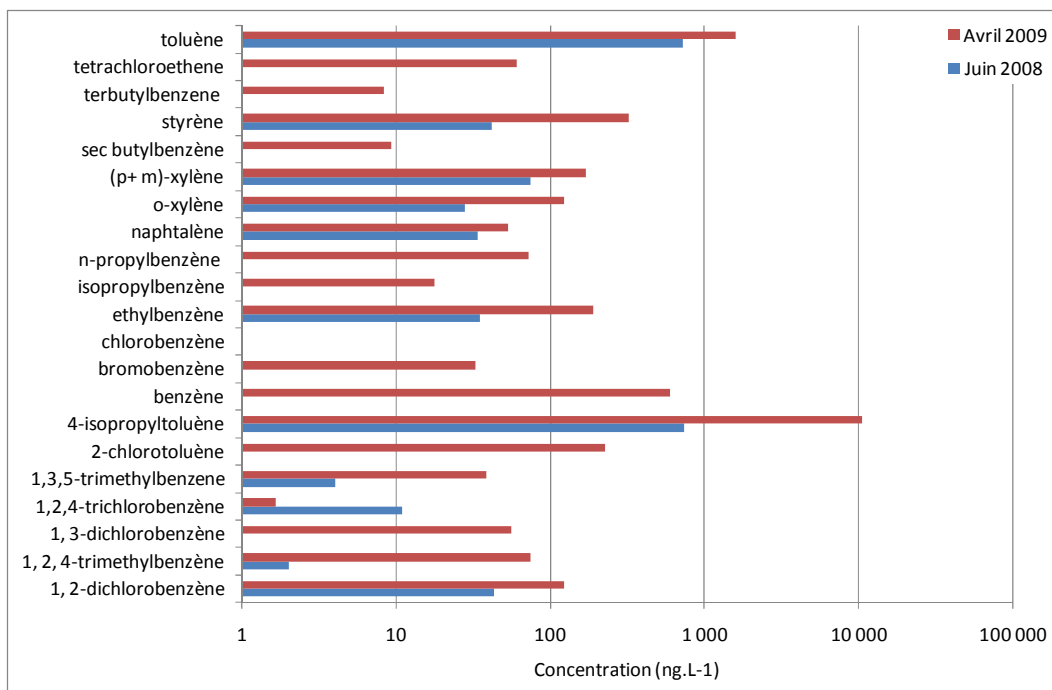


Figure 12 :. Comparaison des concentrations en VOC retrouvées en Juin 2008 et en Avril 2009.

L'ensemble des métaux ciblés a été retrouvé au niveau de l'effluent. Les concentrations retrouvées en avril 2009 sont beaucoup plus faibles que celles observées en juin 2008 (Figure 13), toutes les concentrations retrouvées étant néanmoins très inférieures aux valeurs retrouvées dans le cadre du RSDE (Tableau 7).

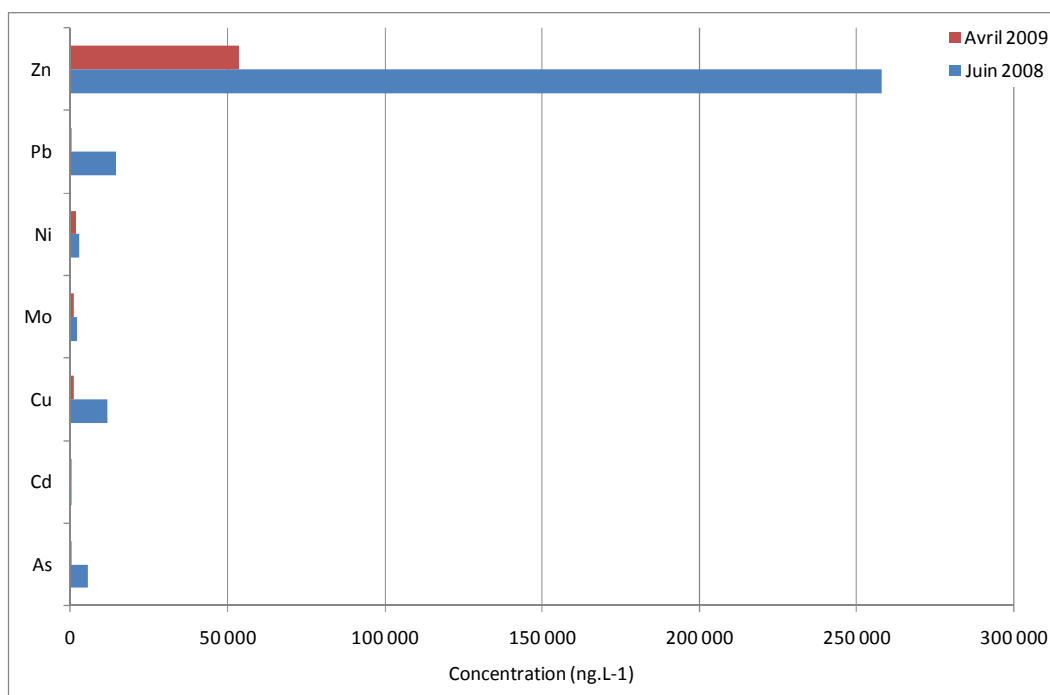


Figure 13 : Comparaison des concentrations en métaux retrouvées en Juin 2008 et en Avril 2009.

Tableau 7 : Comparaison des données obtenues pour les métaux avec celles du RSDE.

	As ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Cd ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Ni ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Concentration moyenne effluent industriel	20,19	133,86	331,50	592,27	191,26	1610,96
Concentration moyenne effluent urbain	4,30	6,45	22,87	535,51	6,22	85,62

En conclusion, les traceurs moléculaires (alkylphénols, pesticides, COV, métaux et substances pharmaceutiques) choisis dans la première phase de l'étude sont bien retrouvés dans l'effluent prélevé au niveau du puits de Biscarosse. Le degré de spécificité de ces traceurs diffère en fonction des sources d'introduction possibles de ces composés dans l'environnement ; ainsi, les substances pharmaceutiques dont les voies majoritaires d'introduction dans l'environnement sont les stations d'épuration sont bien plus spécifiques du Wharf à l'échelle du Bassin d'Arcachon que ne le sont les pesticides, les alkylphénols et les métaux qui peuvent avoir d'autres sources d'introduction dans le Bassin.

III.2. Etude de l'impact du rejet de la Salie sur le Banc d'Arguin par les échantillonneurs passifs

Afin de définir l'impact du rejet du Wharf de la Salie sur les zones conchylicoles d'Arguin, des échantillonneurs de type POCIS, SPMD, Chemcatchers et DGT ont été placés directement dans l'effluent au niveau du puits de Biscarosse (Puits de Bisca) puis dans le milieu récepteur au pied du Wharf de la Salie (Wharf), au niveau du banc d'Arguin (Arguin) et au niveau du pont de Lamothe sur la Leyre (Leyre) afin de suivre les traceurs moléculaires définis dans la phase 1 de l'étude.

III.2.1. Caractérisation des métaux sur les différents sites

Des échantillonneurs passifs spécifiques des métaux (DGT) ont été placés sur les différents sites d'étude afin d'évaluer le niveau de contamination métallique. Afin d'appréhender correctement les résultats il faut garder en mémoire que les voies d'introduction des métaux dans l'environnement sont diverses et peuvent être d'origines naturelle ou anthropique. Cette multiplicité des sources d'introduction implique que les métaux ne peuvent pas être considérés comme des traceurs spécifiques du rejet du Wharf, mais comme des marqueurs du niveau de contamination métallique globale. Les résultats obtenus après une semaine d'immersion des DGT sont présentés dans le Tableau 7. Le DGT étant un outil quantitatif fiable et validé, les résultats obtenus sur les différents sites sont présentés en ng.L^{-1} .

Tableau 8 : Concentrations moyennes en métaux mesurées sur les différents sites par la technique DGT.

	Puits de Bisca	Wharf	Arguin	Leyre
Cd ng.L ⁻¹	15 (2)	26 (3)	10 (2)	21 (3)
Co ng.L ⁻¹	54 (2)	31(2)	25 (2)	620 (3)
Cr ng.L ⁻¹	146 (2)	99 (2)	53 (2)	30 (3)
Pb ng.L ⁻¹	174 (2)	382 (3)	12 (2)	16 (2)
Zn ng.L ⁻¹	7 000 (2)	5 000(3)	900 (2)	2000 (3)
Ni ng.L ⁻¹	848 (3)	313 (3)	196 (2)	655 (3)
Cu ng.L ⁻¹	537 (1)	492 (2)	198 (2)	21 (2)

Les valeurs en rouge correspondent aux concentrations maximales et celles en vert aux minimales. Les valeurs entre parenthèses indiquent le nombre de DGT utilisés pour calculer la concentration moyenne.

Les concentrations les plus élevées sont retrouvées dans l’effluent au niveau du puits de Biscarrosse, mais restent très inférieures à la moyenne des concentrations retrouvées dans le cadre du RSDE (Tableau 7). Le cadmium et le plomb sont retrouvés en concentrations significatives au pied du Wharf, à titre de comparaison le plomb présente des valeurs comparables à celles observées dans des baies impactées par ce métal, comme la baie du Lazaret (Toulon). Le plomb peut donc être considéré comme un traceur du rejet du Wharf.

Le site d'Arguin présente les concentrations en métaux traces les plus faibles. Pour la plupart des éléments, les teneurs mesurées sont de l'ordre de celles qui ont été déterminées par cette technique dans des eaux marines peu contaminées (Gonzalez et al., 2009). Ces faibles concentrations, en particulier ces faibles concentrations en plomb semblent indiquer que le rejet du Wharf n’a pas d’impact significatif sur les niveaux métalliques enregistrés à Arguin.

Les concentrations mesurées à la Leyre sont relativement faibles, notamment dans le cas de Cr et Cu, mais elles sont extrêmement élevées (plus d'un facteur 10) en ce qui concerne le cobalt. Ces fortes concentrations restent cependant à confirmer.

III.2.2. Caractérisation des traceurs moléculaires organiques sur les différents sites

Des échantillonneurs passifs de type POCIS, Chemcatcher et SPMD ont été placés sur les différents sites étudiés (puits de Biscarrosse, pied du Wharf, Arguin et le pont de Lamothe). Les résultats obtenus grâce à l’analyse des échantillonneurs passifs intégratifs seront présentés en quantité de composé accumulé dans les échantillonneurs.

III.2.2.a. Analyses des traceurs moléculaires organiques au niveau du puits de Biscarrosse

Des échantillonneurs passifs intégratifs spécifiques des molécules organiques (POCIS, Chemcatcher, SPMD) ont été placés directement dans l’effluent au niveau du puits de Biscarrosse afin de valider la capacité des échantillonneurs à capter les traceurs moléculaires choisis. Les différents composés retrouvés dans les différents échantillonneurs immergés dans l’effluent sont présentés dans le Tableau 9. Tous les alkylphénols et la quasi-totalité des substances pharmaceutiques recherchées sont retrouvés dans les échantillonneurs, ce qui confirme leur pertinence en tant que traceurs moléculaires et la capacité des échantillonneurs passifs intégratifs à les concentrer. Au niveau des pesticides, une dizaine de molécules ont été retrouvées : le diuron et son métabolite (DCPMU), le propachlore, la simazine, l’atrazine, la terbuthylazine, le diméthachlore, la terbutyryne, le metoxuron et le chlorotoluron, la permethrine et l’isoproturon.

Tableau 9 : Quantité de composés retrouvés dans les différents échantillonneurs (POCIS, SPMD et Chemcatchers) au niveau du puits de Biscarosse (nd : non détecté - nq : non quantifié - na : non analysé).

	POCIS 10/04/09	POCIS 20/04/09	POCIS 24/04/09	Chemphil 10/04/09	Chemphil 20/04/09	Chemphil 24/04/09	Chemphob 10/04/09	Chemphob 20/04/09	Chemphob 24/04/09	SPMD 10/04/09	SPMD 20/04/09	SPMD 24/04/09
NP2EO	361	427	500	85	148	180	45	109	239	95	106	184
NP1EO	191	287	365	74	115	171	23	43	196	111	188	290
OP	96	123	175	nq	nd	19	3	22	9	102	237	259
4 np	106	249	359	189	49	979	76	45	182	683	896	1 218
NP1EC	450	1 060	1 093	189	269	648	184	593	746	nd	nd	nd
dichlorvos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
trichlorfon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlormephos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
propachlore	200	363	202	nd	142	210	162	349	nd	nd	nd	nd
ethrophophos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
deisopropyl-atrazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
desethyl-atrazine	nd	40	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
dimethoate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
simazine	nd	54	42	10	nd	46	6	22	33	nd	nd	nd
atrazine	nd	16	86	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyromazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
propazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
terbutylazine	nd	14	22	7	6	7	3	6	8	nd	nd	nd
diazinon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
dimetachlore	nd	nd	nd	57	nd	nd	41	128	122	nd	nd	nd
acetochlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorpyrifos-methyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tolclophos-methyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
alachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
promethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
terbutryn	59	127	188	29	nd	nd	nd	63	141	nd	nd	nd
fenitrothion	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
s-metolachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
malathion	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorpyrifos-ethyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyanazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
metazachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
irgarol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorfenvinphos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phosmet	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
bifenthrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phosalone	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
lambda-cyhalothrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
acrinathrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
permethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	49	47	64
cyfluthrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cypermethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
deltamethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
fenvalerate+esfenvalerate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tau-fluvalinate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
temephos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
nicosulfuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
124 dichlorodiphenylurée	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
DCPU	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
chlorsulfuron	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
linuron	1	2	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
diuron	47	92	106	23	32	71	229	53	118	na	na	na
metoxuron	3	3	4	1	1	nd	nd	nd	nd	na	na	na
DCPMU	5	5	4	1	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
chlorotoluron	3	5	6	1	2	3	10	2	11	na	na	na
isoproturon	3	6	8	2	3	2	14	3	3	na	na	na
bromazepam	nd	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
clenbuterol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	16	nd	nd	na	na	na
nordiazepam	27	27	59	3	8	18	nd	18	14	na	na	na
salbutamol	1	1	1	1	1	2	nd	1	nd	na	na	na
carbamazépine	153	189	261	91	235	363	96	399	257	na	na	na
terbutaline	nd	nd	nd	nd	nq	nd	3	nd	nd	na	na	na
cafeine	377	810	482	187	199	280	31	299	216	na	na	na
théophylline	233	291	136	40	104	79	44	238	54	na	na	na
fluoxetine	8	8	19	1	5	20	nd	20	3	na	na	na
paracetamol	52	185	16	4	nd	10	nd	nd	nd	na	na	na
alprazolam	nd	2	2	1	nd	1	nd	nd	3	na	na	na
diazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
imipramine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	na	na	na
doxepine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
amitriptiline	nd	11	18	3	5	11	nd	nd	14	na	na	na
aspirine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nq	nq	na	na	na
ibuprofene	259	683	763	246	480	789	23	146	149	na	na	na
naproxene	275	539	696	161	266	378	5	47	24	na	na	na
gemfibrozil	114	135	244	41	75	127	10	107	76	na	na	na
ketoprofene	428	849	1 024	372	566	947	15	149	95	na	na	na
diclofenac	453	591	835	175	316	443	38	231	198	na	na	na
clarithromycine	142	84	180	127	223	322	62	215	229	na	na	na
érythromycine	115	126	254	54	57	140	nd	nd	nd	na	na	na
sulfaméthoxazole	46	79	80	17	13	12	nd	nd	nd	na	na	na
triméthoprime	15	24	38	10	14	27	3	19	16	na	na	na
metoprolol	593	998	2 692	250	548	546	122	661	456	na	na	na
propranolol	247	246	459	72	138	173	42	211	200	na	na	na
ifosamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
cyclophosphamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
ritonavir	6	5	4	1	1	2	1	1	1	na	na	na

III.2.2.b. Composés organiques retrouvés au pied du Wharf

Les quantités retrouvées dans les échantillonneurs au pied du Wharf sont présentées dans le Tableau 11. Seuls les alkylphénols et quelques traces de pharmaceutiques sont retrouvés ; cela semble signifier que l'effluent est très rapidement et très fortement dilué en mer (d'un facteur supérieur à 200). On ne peut cependant pas exclure que les échantillonneurs n'aient pas été placés de façon optimale pour capter les composés relargués par le Wharf.

Tableau 10 : Quantité de composés retrouvés dans les différents échantillonneurs (POCIS, SPMD et Chemcatchers) au pied du Wharf (nd : non détecté – nq : non quantifié - na : non analysé).

	POCIS 10/04/09	POCIS 20/04/09	POCIS 24/04/09	Chemphil 10/04/09	Chemphil 20/04/09	Chemphil 24/04/09	Chemphob 10/04/09	Chemphob 20/04/09	Chemphob 24/04/09	SPMD 10/04/09	SPMD 20/04/09	SPMD 24/04/09
	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
NP2EO	12	nd	18	17	25	8	2	2	2	3	nd	4
NP1EO	44	7	8	18	41	7	3	3	2	5	2	8
OP	5	nq	8	15	nd	nd	nd	nd	3	14	nd	nd
4 np	34	nd	nq	159	154	87	42	33	47	25	9	16
NP1EC	nd	nd	nq	nd	nd	nq	nd	nd	3	nd	nd	nd
dichlorvos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
trichlorfon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlormephos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
propachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ethropophos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
deisopropyl-atrazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
desethyl-atrazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
dimethoate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
simazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
atrazine	nd	nd	nd	nd	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyromazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
propazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
terbutylazine	nd	nd	nd	nd	nd	1	1	1	1	nd	nd	nd
diazinon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
dimetachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
acetochlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorpyrifos-methyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tolclophos-methyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
alachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
promethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
terbutryn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
fenithrothion	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
s-metolachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
malathion	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorpyrifos-ethyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyanazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
metazachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
irgaryl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorfenvinphos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phosmet	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
bifenthrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phosalone	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
lambda-cyhalothrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
acrinathrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
permethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyfluthrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cypermethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
deltamethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
fenvalerate+esfenvalerate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tau-fluvalinate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
temephos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
nicosulfuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
124 dichlorodiphenylurée	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
DCPU	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
chlorsulfuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
linuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
diuron	nd	nd	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
metoxuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
DCPMU	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
chlortoluron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
isoproturon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
bromazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
clenbuterol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
nordiazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
salbutamol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
carbamazépine	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nq	nq	na	na	na
terbutaline	nd	nd	nd	nd	nd	6	6	nd	nd	na	na	na
cafeine	nd	nd	25	nq	6	nq	6	nq	nq	na	na	na
théophylline	nd	nd	nq	nq	nq	nq	19	nq	14	na	na	na
fluoxetine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
paracetamol	nd	nq	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
alprazolam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
diazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
imipramine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
doxepine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
amitriptiline	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
aspirine	nd	nd	nd	nq	nq	nd	nq	nd	nd	na	na	na
ibuprofene	nq	nq	6	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
naproxene	nd	nq	nq	nq	nq	nd	nd	nd	nd	na	na	na
gemfibrozil	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	14	nd	na	na	na
ketoprofene	nd	nd	11	nd	13	10	nd	nd	nd	na	na	na
diclofenac	nd	nd	nq	nq	nq	nq	nd	nq	nq	na	na	na
clarithromycine	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
érythromycine	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
sulfaméthoxazole	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
triméthoprime	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
metoprolol	nd	nd	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nq	na	na	na
propranolol	nd	nq	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
ifosamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
cyclophosphamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
ritonavir	nq	nq	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na

III.2.2.c. Composés organiques retrouvés au niveau d'Arguin

Seuls les alkylphénols et des traces de pesticides sont retrouvés au niveau d'Arguin (Tableau 12). Les substances pharmaceutiques ne sont pas détectées à des concentrations significatives dans les échantillonneurs. Les concentrations en pesticides retrouvés à Arguin sont faibles, ce qui est cohérent avec les suivis « pesticides » réalisés dans le cadre du projet Région ASCOBAR et du suivi ZOSTERES. Les teneurs en alkylphénols sont cohérentes avec celles retrouvées dans d'autres milieux lagunaires en Méditerranée (Gonzalez et al., 2009). On peut également noter que le NP1EC, qui est une molécule classiquement retrouvée dans les rejets de stations d'épuration possédant un traitement biologique et qui est présent dans l'effluent du Wharf, n'est pas retrouvé au niveau d'Arguin ce qui semble confirmer que le rejet du Wharf n'impacte pas le Banc d'Arguin en terme chimique.

Tableau 11 : Quantité de composés retrouvés dans les différents échantillonneurs (POCIS, SPMD et Chemcatchers) au niveau d'Arguin
(nd : non détecté – nq : non quantifié - na : non analysé).

	POCIS 10/04/09	POCIS 20/04/09	POCIS 24/04/09	Chemphil 10/04/09	Chemphil 20/04/09	Chemphil 24/04/09	Chemphob 10/04/09	Chemphob 20/04/09	Chemphob 24/04/09	SPMD 10/04/09	SPMD 20/04/09	SPMD 24/04/09
NP2EO	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng	ng
NP1EO	nd	nd	nd	12	23	25	nq	10	nq	nd	nd	nq
OP	nq	nd	7	36	25	39	nq	13	7	nq	nq	nq
4 np	nq	27	nq	nq	nd	29	nd	nd	nd	nd	nd	7
NP1EC	54	15	nq	139	290	205	nd	nd	47	6	7	19
dichlorvos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
trichlorfon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlormephos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
propachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ethropophos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
deisopropyl-atrazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
desethyl-atrazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
dimethoate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
simazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
atrazine	4	nd	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyromazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
propazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
terbutylazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	1	1	nd	nd	nd
diazinon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
dimetachlore	7	nd	7	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
acetochlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorpyrifos-methyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tolclophos-methyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
alachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
promethrine	2	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
terbutryn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
fenitrothion	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
s-metolachlore	nq	nd	3	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
malathion	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorpyrifos-ethyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyanazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
metazachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
irgarol	3	nd	6	2	6	3	nd	2	nd	nd	nd	nd
chlorfenvinphos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phosmet	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
bifenthrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phosalone	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
lambda-cyhalothrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
acrinathrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
permethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyfluthrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cypermethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
deltamethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
fenvalerate+esfenvalerate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tau-fluvalinate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
temephos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
nicosulfuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
124 dichlorodiphenylurée	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
DCPU	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
chlorsulfuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
linuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
diuron	nd	nd	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
metoxuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
DCPMU	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
chlorotoluron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
isoproturon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
bromazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
clenbuterol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
nordiazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
salbutamol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
carbamazépine	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nd	nd	na	na	na
terbutaline	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nq	nq	na	na	na
cafeine	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nq	nq	nd	na	na	na
théophylline	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
fluoxetine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
paracetamol	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
alprazolam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
diazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
imipramine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
doxepine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
amitriptiline	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
aspirine	nd	nd	nd	nq	nq	nq	nq	nd	nd	na	na	na
ibuprofene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
naproxene	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
gemfibrozil	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
ketoprofene	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nd	na	na	na
diclofenac	nd	nd	nd	nd	nq	nq	nd	nd	nd	na	na	na
clarithromycine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
érythromycine	nd	nd	nd	nq	nq	nq	nd	nd	nd	na	na	na
sulfaméthoxazole	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
triméthoprime	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
metoprolol	nd	nd	nd	nq	nq	nq	nq	nq	nq	na	na	na
propranolol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
ifosamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
cyclophosphamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
ritonavir	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na

III.2.2.d. *Composés organiques retrouvés au niveau de la Leyre*

Afin de tracer également d'éventuels apports par la voie continentale des échantillonneurs ont été placés dans la Leyre. Des alkyphénols et des pesticides ont été détectés dans les échantillonneurs mais à des teneurs faibles. Les molécules retrouvées (métolachlore, diméthachlor, diuron et linuron) sont cohérentes avec celle retrouvées lors du suivi des tributaires du Bassin d'Arcachon dans le cadre du projet ASCOBAR et proviennent du bassin versant de la Leyre (métolachlore en particulier) ou d'un usage local de ces pesticides.

Tableau 12 : Quantité de composés retrouvés dans les différents échantillonneurs (POCIS, SPMD, Chemcatchers) au niveau de la Leyre
(nd : non détecté – nq : non quantifié - na : non analysé).

	POCIS 10/04/09	POCIS 20/04/09	POCIS 24/04/09	Chemphil 10/04/09	Chemphil 20/04/09	Chemphil 24/04/09	Chemphob 10/04/09	Chemphob 20/04/09	Chemphob 24/04/09	SPMD 10/04/09	SPMD 20/04/09	SPMD 24/04/09
NP2EO	nd	nd	nd	11	18	13	ng	ng	ng	ng	ng	ng
NP1EO	10	11	8	10	26	5	5	nq	nq	nq	nd	nd
OP	nq3	nq	nq	nd	12	6	nd	nd	nd	nd	nd	nq
4 np	nq	nd	79	128	150	227	69	41	40	25	15	29
NP1EC	nd	nq	nq	nd	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nd
dichlorvos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
trichlorfon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlormephos	nd	nd	nd	nd	5	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
propachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
ethoprophos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
déiisopropyl-atrazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
desethyl-atrazine	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
dimethoate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
simazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
atrazine	nd	nd	nd	nd	8	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyromazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
propazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
terbutylazine	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nq
diazinon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
dimetachlore	12	7	7	nd	nq	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd
acetochlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorpyrifos-methyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tolclophos-methyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
alachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
promethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
terbutryn	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
fenitrothion	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
s-metolachlore	26	65	129	12	243	68	20	32	32	nd	nd	nd
malathion	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorpyrifos-ethyl	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyanazine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
metazachlore	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Irgarol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
chlorfenvinphos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phosmet	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
bifenthrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
phosalone	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
lambda-cyhalothrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
acrinathrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
permethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cyfluthrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
cypermethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
deltamethrine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
fervalerate+esfervalerate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
tau-fluvalinate	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
temephos	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
nicosulfuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
124 dichlorodiphenylurée	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
DCPU	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
chlorsulfuron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
linuron	nd	4	5	nd	27	nd	nd	nd	nd	na	na	na
diuron	1	2	4	nd	8	nd	nd	nd	nd	na	na	na
metoxuron	nd	1	1	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
DCPMU	nd	nd	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	na	na	na
chlorotoluron	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
isoproturon	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
bromazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
clenbuterol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
nordiazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
salbutamol	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
carbamazépine	nd	nq	nq	nd	nq	nq	nq	nq	nq	na	na	na
terbutaline	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nq	nq	nq	na	na	na
cafeine	nd	nd	nd	nq	nq	nq	nq	nq	nq	na	na	na
théophylline	nq	nd	nd	nq	nq	nq	nq	nq	nq	na	na	na
fluoxétine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
paracetamol	nq	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
alprazolam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
diazepam	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
imipramine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
doxépine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
amitriptiline	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
aspirine	nd	nd	nd	nd	nd	nd	9	41	nd	na	na	na
ibuprofène	nd	nd	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
naproxène	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
gemfibrozil	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
ketoprofène	7	9	nq	nd	nd	11	nd	nd	nd	na	na	na
diclofenac	8	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nd	na	na	na
clarithromycine	nd	nq	nq	nd	nq	nq	nd	nd	nd	na	na	na
érythromycine	nq	nq	nq	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
sulfaméthoxazole	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
triméthoprime	nd	nd	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nq	na	na	na
metoprolol	nd	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nq	nq	na	na	na
propranolol	nq	nq	nq	nd	nd	nq	nd	nd	nd	na	na	na
ifosamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na
cyclophosphamide	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	na	na	na

IV. Conclusion

A la vue des résultats obtenus, nous pouvons conclure que les traceurs définis : les alkylphénols, les substances pharmaceutiques au sens large, les pesticides, les composés organiques volatiles (COV) et les métaux sont de bons traceurs moléculaires de l'effluent du Wharf dans le milieu récepteur. Ces traceurs sont présents en quantités significatives dans l'effluent et ils sont correctement accumulés dans les échantillonneurs passifs sélectionnés (en particulier les POCIS, les Chemcatchers et les DGT). Il faut tout de même garder à l'esprit que le degré de spécificité des traceurs diffère en fonction des sources d'introduction possibles de ces composés dans l'environnement ; ainsi, les substances pharmaceutiques dont les voies majoritaires d'introduction dans l'environnement sont les stations d'épuration (ou dans une bien moindre mesure l'introduction directe par les excréta humains non traités) seront bien plus spécifiques du Wharf à l'échelle du Bassin d'Arcachon que ne le sont les pesticides, les alkylphénols ou les métaux.

Concernant la question de l'impact du Wharf de la Salie sur les zones de production conchylicoles, le suivi des traceurs moléculaires dans le milieu récepteur par les échantillonneurs passifs n'a pas pu mettre en évidence l'influence du rejet du Wharf de la Salie sur les zones de production conchylicoles au niveau d'Arguin. En effet l'effluent du Wharf de la Salie semble très fortement dilué dès son arrivée dans le milieu récepteur, les échantillonneurs passifs placés au pied du Wharf n'ont capté que de faibles quantités de traceurs. De la même façon les échantillonneurs placés au niveau des zones de production ostréicoles à Arguin n'ont capté que des traces d'alkylphénols et de pesticides à des niveaux correspondants à des masses d'eau marines peu contaminées. Les traceurs moléculaires n'ont donc pas été accumulés de façon significative par les échantillonneurs passifs posés au niveau du Banc d'Arguin. A titre d'illustration, les résultats obtenus pour 4 traceurs spécifiques (carbamazépine, ibuprofène, caféine, métoprolol) sont représentés dans la Figure 14. Les quantités retrouvées dans les POCIS ont été moyennées afin de déterminer une quantité moyenne accumulée sur une semaine type, puis elles ont été exprimées en pourcentage de composés retrouvés par rapport à la quantité initialement retrouvée au niveau de l'effluent. Cette Figure illustre bien le fait que les traceurs sont présents dans l'effluent, mais ils ne sont quasiment pas détectés au pied du Wharf ($\leq 1\%$) et encore moins au niveau d'Arguin.

➡ On ne peut donc pas conclure que le rejet du Wharf impacte les sites de production ostréicole situés sur le Banc Arguin en terme chimique sur la durée de l'étude.

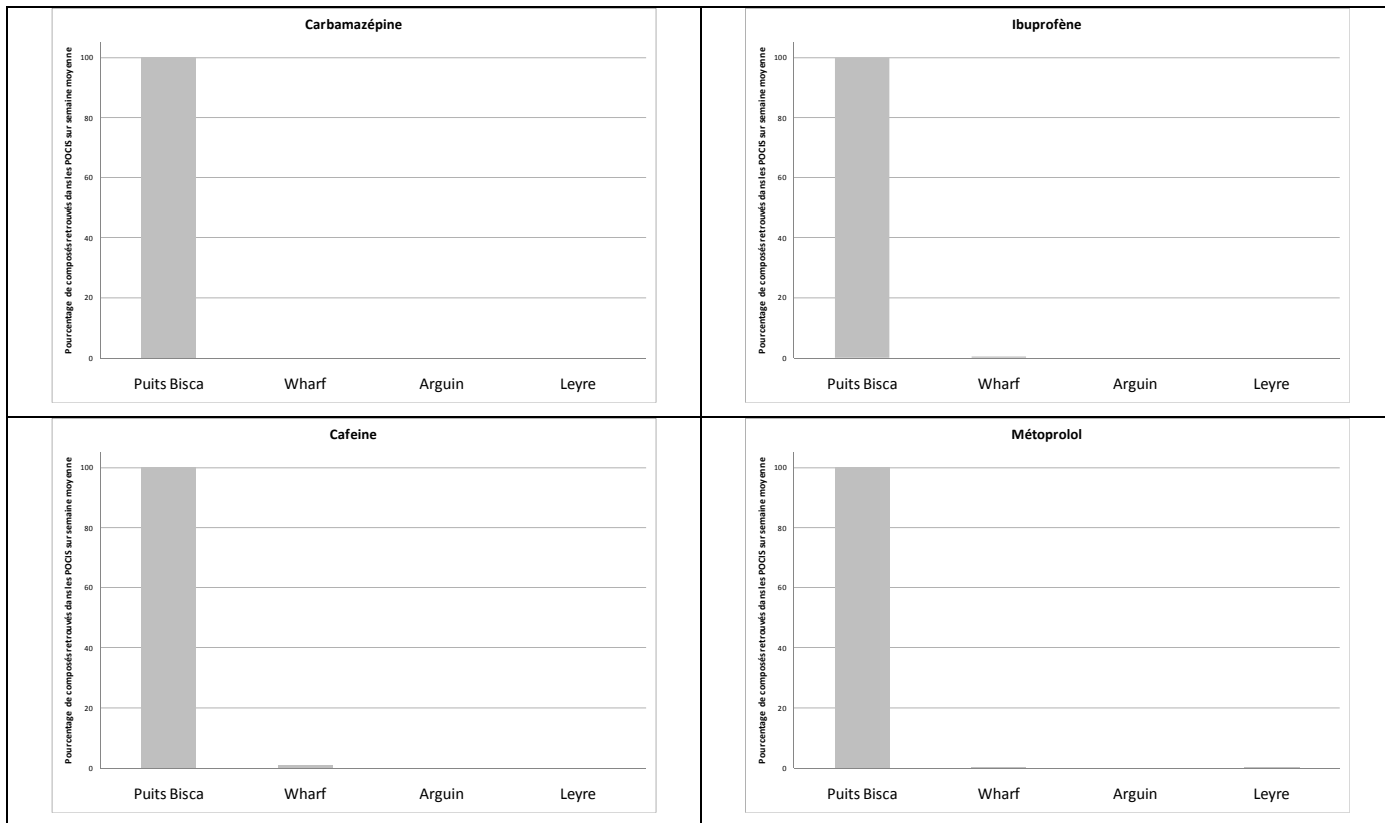


Figure 14 : Quantités de traceurs retrouvés sur les différents sites exprimées en pourcentage de la quantité initiale présente dans l'effluent du Wharf de la Salie.

V. Bibliographie

Andreozzi R, Raffaele M, Nicklas P (2003).

Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. Chemosphere, 50, 1319-1330.

Batt AL, Kim S, Aga DS (2006)

Enhances biodegradation of lopromide and trimethoprim in nitrifying activated sludge. Environmental Science and technology 40, 7367-7373.

Bendz D, Paxéus N A, Ginn TR, Loge F J (2005)

Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Høje River in Sweden. Journal of Hazardous Materials, 122, 195-204.

Focazio MJ, Kolpin DW, Barnes KK, Furlong ET, Meyer MT, Zaugg SD, Barber LB, Thurman ME (2008)

A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources Original Research Article. Science of The Total Environment, 402, 201-216.

Gonzalez J-L., Tapie N., Munaron D., Budzinski H. (2009).

PROJET PEPS Méditerranée (Pré étude: Echantillonnage Passif pour la Surveillance de la contamination chimique). Rapport Convention Cadre Ifremer / AERM&C Utilisation échantillonneurs passifs – Méditerranée - Contrat n° 08/3211080/F. Juin 2009, 90p.

Gorecki, T., Namiesnik, J., (2002)

Passive sampling. TrAC-Trend Anal. Chem., 21(4), 276-291.

Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz KL (1999)

Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. The Science of the Total Environment, 225, 109 - 118.

Huckins, J.N., Manuweera, G.K., Petty, J.D., Mackay, D., Lebo, J.A., (1993) Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. Environ. Sci. Technol., 27, 2489-2496.

Huschek G, Hansen P, Maurer H, Kregel D, Kayser A (2004)

Environmental risk assessment of medicinal products for human use according to european commission recommendations. Environmental Toxicology, 19, 226-240.

INERIS, Rapport d'étude N° DRC-07-82615-13836C,

Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains : Bilan de l'action national de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations, 613pp.

Miège C, Choubert JM, Ribeiro L, Eusèbe M, Coquery M (2009)

Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results. Environmental Pollution, 157, 1721-1726.

M Petrović, Hernando M D, Díaz-Cruz M. S, Barceló D (2005)

Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. Journal of Chromatography A, 1067, 1-14.

Vrana B, Allan IJ, Greenwood R, Mills GA, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G (2005)
Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.*, 24(10), 845-868.

Ternes, T.A. (1998).

Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Research* 32(11), 3245-3260.

Togola A (2006)

Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques. Thèse, Université de Bordeaux I, France, pp 331.