



Lutte contre les micropolluants des eaux urbaines



AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Module 1. Cartographie

Livrable 1.1. Historique et objectifs du Réseau - Etat des lieux de micropolluants d'intérêt (filtres UV et éléments traces métalliques) dans le Bassin d'Arcachon et ses tributaires.

Rapport final

Jean-Philippe BESSE, Adeline THEVAND, Hugues Bijoux, Sabine JEANDENAND (SIBA)

Laura MOURET, Nathalie TAPIE, Thomas CORRALES, Karyn LE MENACH, Patrick PARDON, Hélène BUDZINSKI (UMR 5805 EPOC-LPTC)

Jean-Louis GONZALEZ (Ifremer, BE/LBCM)

Jean Dumont (UT2A)

Janvier 2019

Porteurs du projet

Réseau



Remerciements

Un grand merci à Aymeric Dabrin (Irstea, Lyon) et Emmanuelle Uher (Université Pierre et Marie Curie, anciennement Irstea Antony) pour leur expertise et leur aide sur les DGT et les éléments traces métalliques.

Auteurs

SIBA (Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon)

Jean-Philippe BESSE, chargé de mission – animateur REMPLAR, jp.besse@siba-bassin-arcachon.fr

Adeline THEVAND, ingénieure environnement – animatrice REMPLAR, a.thevand@siba-bassin-arcachon.fr

Hugues BIJOUX, chargé de mission – submersion marine, h.bijoux@siba-bassin-arcachon.fr

Sabine JEANDENAND, directrice générale des services, s.jeandenand@siba-bassin-arcachon.fr

Université de Bordeaux – UMR 5805 EPOC – LPTC

Laura MOURET, ingénieure d'étude, laura.mouret@u-bordeaux.fr

Nathalie TAPIE, chargée de projet, nathalie.tapie@u-bordeaux.fr

Thomas CORRALES, ingénieur d'étude, thomas.corrales@u-bordeaux.fr

Karyn LEMENACH, ingénieure de recherche, karyn.le-menach@u-bordeaux.fr

Patrick PARDON, ingénieur de recherche, patrick.pardon@u-bordeaux.fr

Hélène BUDZINSKI, directrice de recherche, helene.budzinski@u-bordeaux.fr

Ifremer – Laboratoire Biogéochimie des Contaminants Métalliques

Jean-Louis GONZALEZ, chercheur, Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr

UT2A (Ultra-Traces Analyses Aquitaine)

Jean DUMONT, ingénieur applications, j.dumont@univ-pau.fr

Correspondants

Agence française pour la biodiversité (anciennement ONEMA)

Estérelle VILLEMAGNE, chargée de mission innovation, esterelle.villemagne@afbiodiversité.fr

Agence de l'eau Adour-Garonne

Jean-Pierre REBILLARD, chef de service Valorisation et Connaissance, jean-pierre.rebillard@eau-adour-garonne.fr

Référence du document

Droits d'usage : accès libre

Niveau géographique : national

Couverture géographique : Bassin d'Arcachon

Niveau de lecture : public professionnel

Référence : BESSE J.P., MOURET L., THEVAND A., BIJOUX H., TAPIE N., DUMONT J., CORRALES T., LEMENACH K., PARDON P., GONZALEZ J.L., BUDZINSKI H., JEANDENAND S. 2019. REMPLAR – Livrable 1.1. - Historique et objectifs du Réseau - Etat des lieux de micropolluants d'intérêt (filtres UV et éléments traces métalliques) dans le Bassin d'Arcachon et ses tributaires.

Contexte de programmation et de réalisation

Face à la problématique grandissante des micropolluants, le Ministère en charge de l'Ecologie, l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (Onema, aujourd'hui Agence française pour la biodiversité) et les Agences de l'Eau, en partenariat avec le Ministère en charge de la santé, ont lancé en 2013 un appel à projets sur les moyens de lutter contre les micropolluants présents dans les eaux usées urbaines.

Les 13 projets retenus, dont le projet **REMPAR**, mobilisent sur 5 ans (2014 – 2018) des collectivités locales et leurs partenaires locaux privés (entreprises, PME/PMI) et/ou publics (universités, laboratoires de recherches) sur des initiatives innovantes allant des changements de pratiques des usagers et des professionnels jusqu'à la réalisation de nouvelles solutions techniques (aménagement urbains pour la gestion des eaux pluviales, méthodes de diagnostic des pollutions...) prenant en compte la notion de coût /efficacité.

Le SIBA (Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon) porte le projet **REMPAR** pour **RE**seau **MI**cro**P**olluants du Bassin d'**AR**cachon.

Le Bassin d'Arcachon, zone de transition d'importance écologique (diversité des milieux, diversité des espèces, zone de reproduction, zone d'hivernage...) et économique (conchyliculture, tourisme, pêche...) constitue un territoire particulièrement sensible aux actions anthropiques. Les récentes « crises écologiques » à l'échelle du Bassin (présence de phycotoxines, mortalité des huîtres, forte variabilité du captage du naissain, recul des herbiers à zostères...) ont soulevé la question du niveau d'imprégnation du système par les micropolluants. **REMPAR** répond donc à la volonté des acteurs et des gestionnaires d'établir une veille active sur les micropolluants à l'échelle du Bassin, d'en identifier les origines et d'en réduire l'empreinte par des traitements adaptés ou des mesures de réduction à la source.

Les actions de **REMPAR** se coordonnent autour de cinq grandes thématiques.

Identifier les rejets : en cartographiant l'empreinte de plusieurs familles de micropolluants (métaux, HAP, filtres anti-UV, résidus médicamenteux, biocides...) sur le réseau d'eaux usées, les eaux douces et marines ainsi que les rejets d'eaux pluviales.

Proposer des traitements adéquats : évaluant l'efficacité, l'utilité et le coût de procédés adaptés : bassin d'infiltration pour les eaux pluviales et bioréacteur à membrane pour le traitement des effluents hospitaliers.

Mesurer l'impact : en évaluant la toxicité des rejets hospitaliers et l'efficacité des traitements proposés sur sa réduction, par des analyses écotoxicologiques développées sur les sites expérimentaux.

Adapter nos comportements en conséquence : en conduisant des enquêtes de pratiques dans le but d'identifier des leviers d'action pour la réduction à la source des micropolluants et d'impulser des modifications des pratiques.

Partager et diffuser l'information : **REMPAR** doit créer du lien entre les différents acteurs du territoire (collectivité, industriels, professionnels de santé, universitaires, acteurs économiques locaux et grand public) autour de la thématique des micropolluants dans les eaux (eaux naturelles, usées et pluviales). Il s'agit de partager une culture commune sur les sources et les rejets de micropolluants pour que chacun adapte ses pratiques au mieux ; et au-delà, de croiser les regards de chacun sur l'eau pour en comprendre les différents usages et sensibiliser l'ensemble du territoire à la préservation de cette ressource.

Titre

Historique et objectifs du Réseau - Etat des lieux des micropolluants d'intérêt (Filtres UV et éléments traces métalliques) dans le Bassin d'Arcachon et ses tributaires.

Résumé

Dans le cadre du réseau **REMPAR** (REseau de suivi et d'expertise des MicroPolluants du Bassin d'ARcachon), plusieurs familles de micropolluants ont été suivies : les filtres UV (FUV) dans l'intra-Bassin, et les éléments traces métalliques (ETM) dans l'intra-Bassin et ses tributaires.

Des campagnes d'analyses ponctuelles réalisées aux étés 2015 et 2016 sur les plages ont rapporté la présence de FUV à hauteur de plusieurs centaines de ng/L dans la phase dissoute, et plusieurs centaines de ng/g dans la phase particulaire ; avec une dominance de l'octocrylène, de l'avobenzène et du DHHB dans tous les compartiments, et la détection d'EHMC dans les phases particulaire et sédimentaire. Les résultats montrent une forte variabilité à la fois temporelle et géographique des concentrations retrouvées. Une campagne menée à l'hiver 2017 montre la présence de faibles teneurs en FUV, de l'ordre de la dizaine de ng/L. A la suite du projet, pour compléter et confirmer ces résultats, une série de 10 campagnes complémentaires sur 20 plages du Bassin a été conduite à l'été 2018 et les résultats sont en cours de traitement.

Pour les ETM, des campagnes d'analyses ponctuelles sur 17 éléments, et par DGT (Diffusive Gradient in Thin-films) sur 11 éléments, montrent d'une part un gradient de concentration vers la partie orientale du Bassin pour Co, Ni et Mn - les teneurs mesurées restant par ailleurs inférieures aux normes de qualité environnementales (NQE) - et d'autre part une augmentation estivale des teneurs en Cu. Les teneurs en Cu dissoutes extrapolées à partir des teneurs en Cu labile mesurées par les DGT pourraient dépasser la concentration prédite sans effets (PNEC) du Cu sur un des sites étudié en été. Cette augmentation des teneurs en Cu estivale est à mettre en lien avec l'usage de cet élément dans les peintures à usage antifouling, et à une augmentation de la fréquentation nautique l'été. Des mesures de gestion sont à prendre pour limiter la présence des antifouling dans le Bassin.

Pour les tributaires, des campagnes d'analyses ponctuelles rapportent un fond géochimique marqué pour Al et Co et dans une moindre mesure pour As. A l'exception d'As, les concentrations moyennes des ETM ciblés dans l'état chimique et l'état écologique de la DCE n'excèdent pas les NQE. D'une manière générale, les résultats sur les ETM ne permettent pas de conclure à l'existence d'un impact anthropique. Toutefois, les ETM ne sont pas nécessairement les meilleurs marqueurs d'une contamination d'origine anthropique pour les tributaires du Bassin.

En parallèle de ces analyses ponctuelles, des campagnes de suivi par DGT montrent une augmentation des concentrations labiles de plusieurs éléments traces métalliques durant la période hivernale, pour Al, Co, Fe et Ni, probablement liée au fonctionnement hydrodynamique du territoire et aux résurgences de la nappe phréatique.

Mots clés (thématiques et géographiques)

Bassin d'Arcachon ; Eaux marines ; Eaux côtières ; Eaux douces ; Eléments traces métalliques ; DGT ; Filtres-UV ; Micropolluants.

Title

The **REMPAR** network, Background and objectives - Inventory of micropollutants (UV-filters and trace elements) in the Arcachon Bay and its tributaries.

Abstract

As part of the **REMPAR** network (Arcachon Bay's monitoring and expertise network on micropollutants), several families of micropollutants were investigated: UV filters (UVF) in bay's marine waters, and trace elements in bay marine waters and its tributaries' surface waters.

Analysis campaigns implemented in the 2015 and 2016 summers reported the presence of UVF at several hundred ng/L in the dissolved phase, and several hundred ng/g in the particulate phase; with a preponderance of octocrylene, avobenzene and DHHB in all compartments, and detection of EHMC in the particulate and sedimentary phases. The results show a strong temporal and geographical variability of the concentrations. A campaign conducted in the 2017 winter showed the occurrence of low levels of UVF, at the ten ng/L order. Following the project, and aiming at confirming these results, a series of 10 complementary campaigns on 20 beaches of the Arcachon Bay was conducted in the summer of 2018, and the results are being processed.

For trace elements grab samples campaigns (focused on 17 elements) and DGT (Diffusive Gradient in Thin-films) campaigns (focused on 11 elements) showed a concentration gradient towards the eastern part of the Basin for Co, Ni and Mn, the dissolved concentrations of these metals remaining lower than the environmental quality standards (EQS). Moreover, DGT results revealed a summer increase in Cu levels. The dissolved copper extrapolated concentrations from DGTs labile concentrations could exceed the predicted no effect concentration (PNEC) on one studied site in summer. This increase in summer Cu levels is related to its use in antifouling coatings and to an increase in water activities in summer. Management measures should be taken to limit the presence of antifouling in the Basin.

For tributaries, grab samples campaigns reported a marked geochemical background for Al and Co and to a lesser extent for As. With the exception of As, mean concentrations are below EQS for metal targeted in the chemical and ecological status of the Water Framework Directive. Overall, the acquired results do not support the assumption of an anthropogenic impact, although it should be carefully considered that trace elements may not be the more suitable markers of an anthropogenic contamination for the tributaries of the Arcachon Bay.

DGT campaigns in tributaries report an increase in the labile concentrations of several metal trace elements during the winter period, i.e. Al, Co, Fe and Ni, which is probably related to the hydrodynamic system of the territory and the resurgence of the water table.

Key words (thematic and geographical area)

Arcachon Bay; Marine waters; Coastal waters; Surface waters; Trace elements; DGT, UV-filters; Micropollutants.

Synthèse pour l'action opérationnelle

I. Le suivi chimique dans le cadre de REMPAR

I.1. Contexte

Le Bassin d'Arcachon, zone de transition exceptionnelle des points de vue écologique (diversité des milieux et des espèces, zone de reproduction...) et économique (conchyliculture, tourisme...) est particulièrement sensible aux actions anthropiques. Les récentes « crises écologiques » à son échelle (variabilité du captage du naissain, recul des herbiers à zostères...) ont soulevé la question de son niveau d'imprégnation par les micropolluants.

Acteurs et gestionnaires du Bassin se sont donc réunis pour fonder le réseau d'expertise **REMPAR** afin d'établir une veille active des micropolluants, d'en identifier les sources, d'en évaluer l'impact, et d'en réduire l'empreinte par des traitements appropriés à l'échelle locale ou des mesures de réduction à la source. Les suivis réalisés dans le cadre de ce livrable concernent l'objectif de veille active des micropolluants et sont ciblés sur l'identification de l'empreinte et des sources de plusieurs familles de micropolluants dans les eaux douces et marines du territoire.

I.2. Suivis antérieurs à REMPAR

Les pesticides sont déjà suivis historiquement depuis 2010 dans le cadre du **REPAR**¹. Une centaine de molécules sont suivies au rythme de deux fois par mois de mars à octobre et une fois par mois de novembre à février. Sept points sont suivis régulièrement : trois sur les principaux cours d'eau du territoire, 4 dans l'intra-Bassin (Figure A).

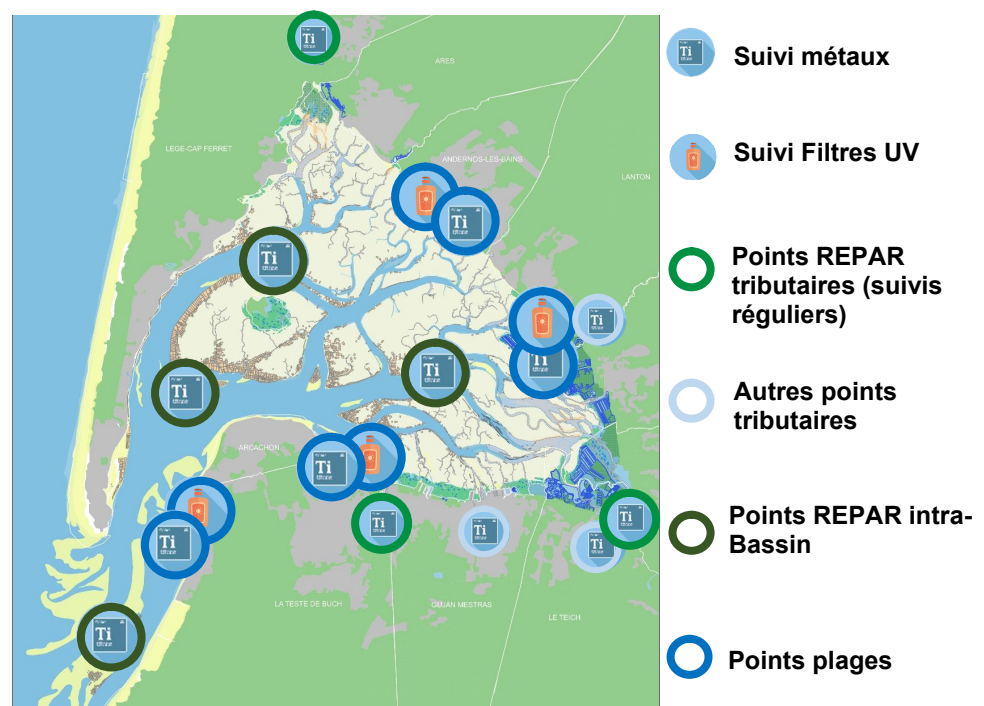


Figure A. Carte des points de prélèvements de REMPAR.

II. Les filtres UV dans l'intra-Bassin

II.1. Pourquoi ?

Plusieurs millions de flacons de crèmes solaires se vendent en France tous les ans. Les filtres solaires (FUV) peuvent se retrouver dans l'eau directement lorsque les estivants se baignent, ainsi une étude (Langford et Thomas 2008) menée en Norvège a montré que l'application de crème solaire

¹ <https://www.siba-bassin-arcachon.fr/actions-environnementales/les-reseaux-de-surveillance-repar-et-rempar/les-etats-de-vie-repar-et-rempar>

par les estivants est bien à l'origine de la présence de plusieurs FUV dans les eaux du fjord d'Oslo. La question de l'impact des FUV sur l'environnement se pose ; notamment, Danovaro *et al.* (2008) ont rapporté leur rôle dans le blanchiment de coraux (de manière indirecte par atteinte des zooxanthelles (micro-algues symbiotiques des coraux) ; de plus, plusieurs études rapportent une activité de type perturbateur endocrinien de certains FUV ou mélanges de FUV (Coronado *et al.*, 2006 ; Kunz et Fent, 2006). Compte-tenu de l'ensemble de ces données et du fait que le Bassin d'Arcachon est une destination touristique d'exception (le tourisme injecte 450 millions d'euros dans l'économie locale de mai à septembre), il est apparu indispensable de caractériser l'imprégnation du Bassin par les FUV.

II.2. Comment ?

Une série de 5 campagnes de prélèvements (4 aux étés 2015 et 2016 et 1 à l'hiver 2017) a été réalisée pour 4 plages du Bassin (Figure A) afin de i) donner une première image de l'imprégnation du Bassin par les FUV ; et ii) servir de base à l'amélioration des méthodes analytiques. Six molécules (l'avobenzone, l'oxybenzone, la 2,4-dihydroxy-benzophénone [BP1], le diéthylamino-hydroxylbenzoyl-hexyl-benzoate [DHBB], l'octocrylène et l'éthylhexyl-méthoxy-cinnamate [EHMC]) ont été recherchées dans les phases dissoute, particulaire, et dans le sédiment.

II.3. Combien ?

En été, sur les plages du Bassin, les FUV sont détectés à hauteur de plusieurs centaines de ng.L⁻¹ dans la phase dissoute (Figure B). Dans les prélèvements réalisés en fin d'hiver 2017, les FUV sont détectés sur 3 des 4 plages et présentent des niveaux de concentration plus faible, de l'ordre de 10 ng.L⁻¹. Pour cette phase, l'empreinte de contamination montre que l'octocrylène est le composé dominant.

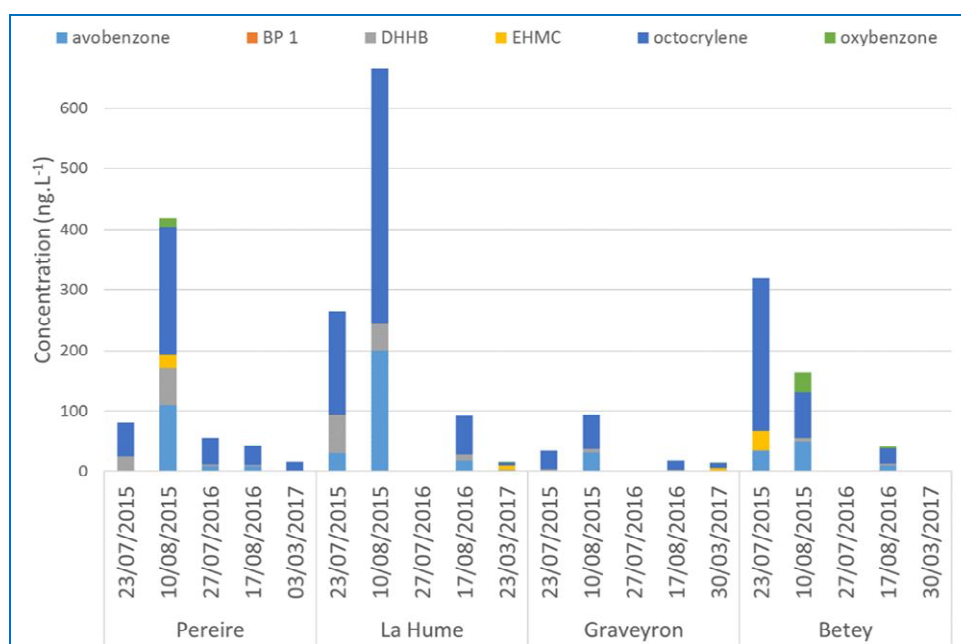


Figure B. Empreinte de contamination de la phase dissoute des plages du Bassin d'Arcachon en Filtres UV en été 2015, été 2016 et hiver 2017.

Dans la phase particulaire, les FUV sont détectés à hauteur de plusieurs centaines de ng/g dans la phase particulaire. L'empreinte de contamination reste dominée par l'octocrylène et l'avobenzone, mais on voit apparaître une proportion significative d'EHMC. Cette présence préférentielle de l'EHMC sur la phase particulaire peut être expliquée par son hydrophobicité. Dans le sédiment enfin, on retrouve une empreinte comparable à l'empreinte particulaire.

Les résultats montrent une forte variabilité à la fois temporelle et géographique des concentrations retrouvées (même en été), variabilité qui semble être en lien avec l'affluence de baigneurs et les conditions météorologiques. Bien qu'il y ait à ce jour peu de travaux sur la présence des FUV dans les eaux de baignade pour contextualiser ces premières données, les valeurs retrouvées sont globalement cohérentes avec celles de la bibliographie (Langford et Thomas, 2008).

II.4. Perspectives

Leur présence étant avérée, la question de leur nocivité pour l'écosystème du Bassin des FUV se pose donc. Afin de confirmer les premiers résultats d'analyse et également d'optimiser une méthode d'analyse automatisée pour les FUV (type SPE online couplée à la chromatographie liquide), le SIBA et le LPTC ont lancé une nouvelle série d'analyses exhaustives à l'été 2018 sur les plages du Bassin suivies pour le contrôle bactériologique des baignades. Vingt-deux sites de baignade ont été échantillonnés (plages du Bassin, plages océaniques, bassins de baignade et lac). Dix campagnes ont été effectuées, ce qui représente au final environ 200 échantillons. En fonction des résultats obtenus, les FUV pourraient être inclus dans un suivi régulier et pérenne.

Enfin, dans sa mission de préservation de la qualité de l'eau, **REMPAR** doit inscrire ses actions et travaux dans un cadre opérationnel, et notamment faire le lien avec les mesures de gestion. Une première démarche en cours de réflexion est la mise en place de messages de sensibilisation sur l'impact des FUV sur l'environnement, messages qui seront construits en lien étroit avec les professionnels de santé (Cf. livrable 5).

III. Les éléments traces métalliques dans l'intra-Bassin

III.1. Pourquoi ?

Parmi les éléments traces métalliques (ETM), le cuivre, utilisé pour ses propriétés biocides dans de nombreux usages, revêt un intérêt particulier pour le Bassin : en effet, ses teneurs sont en augmentation dans les huîtres depuis plusieurs années (Ifremer 2012) ; de plus, des enquêtes précédemment menées dans le cadre du réseau **REPAR** ont montré sa présence récurrente dans les peintures antifouling. En conséquence, le cuivre est suivi depuis 2013 dans le cadre du **REPAR** au rythme d'un prélèvement tous les deux mois. Les objectifs dans **REMPAR** étaient de compléter le suivi du cuivre par un screening sur un panel élargi d'ETM afin de cibler ceux pouvant nécessiter une attention et/ou des mesures de gestion particulières, comme par exemple le titane et de zinc, métaux couramment utilisés comme filtres minéraux dans les crèmes solaires.

III.2. Comment ?

Prélèvements ponctuels : Un screening sur un panel de 17 éléments (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V et Zn) a été réalisé. Trois campagnes ont été réalisées au niveau des points « plages » et 3 au niveau des points **REPAR** (Figure A).

DGT : Six campagnes de suivi par DGT (Diffusive Gradient in Thin-films) ont été réalisées sur les 4 points intra-Bassin **REPAR** (Figure A). Trois périodes d'exposition ont été choisies afin de prendre en compte l'influence du tourisme et de l'hydrodynamisme du Bassin : été (influence du tourisme), automne (période de référence) et hiver (période de résurgence des nappes, dont le **REPAR** a révélé qu'elle pouvait entraîner des pics hivernaux dans les teneurs en pesticides, notamment au niveau des tributaires du Bassin).

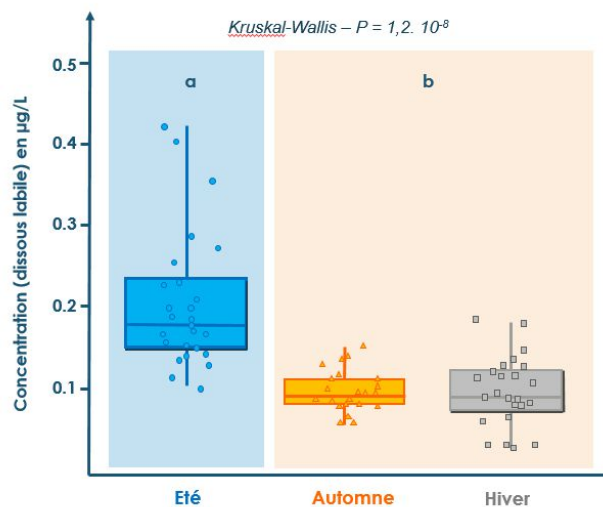


Figure C. Concentrations dissoutes labiles en cuivre dans les DGT (analyse de l'effet saison, tous sites confondus).

III.3. Combien ?

Prélèvements ponctuels : les résultats des analyses ponctuelles ne montrent pas d'anomalies pour les ETM, que ce soit pour la phase dissoute ou particulaire. Il n'a pas été possible d'acquiescer des résultats sur les éléments utilisés comme filtres UV minéraux (Ti et Zn), ceci étant très probablement lié à des limites de quantification (LQ) trop élevées. Pour Co et Mn, les teneurs dans la phase dissoute sont plus élevées au niveau de la plage de Graveyron, dans la partie orientale du Bassin, ce qui est confirmé par les suivis DGT.

DGT : les résultats confirment l'observation d'une augmentation saisonnière des teneurs en Cu en été (Figure C), notamment sur les sites de la partie orientale du Bassin (Jacquets en particulier). Pour ce dernier site, l'extrapolation des concentrations dissoutes en Cu à partir des concentrations labiles mesurées conduit à des teneurs de 0.9 µg/L, proches de la PNEC pour les eaux marines proposée par l'INERIS (0.8 µg/L) durant la période estivale. Pour 3 autres métaux, Co, Ni et Mn, on observe un gradient de concentration vers la partie orientale du Bassin (Figure D). Les concentrations dissoutes mesurées par ailleurs dans **REMPAR** montrent qu'on reste en dessous des normes de qualité environnementale (NQE) pour Ni (résultats < LQ) et proche du « bruit de fond » pour Co.

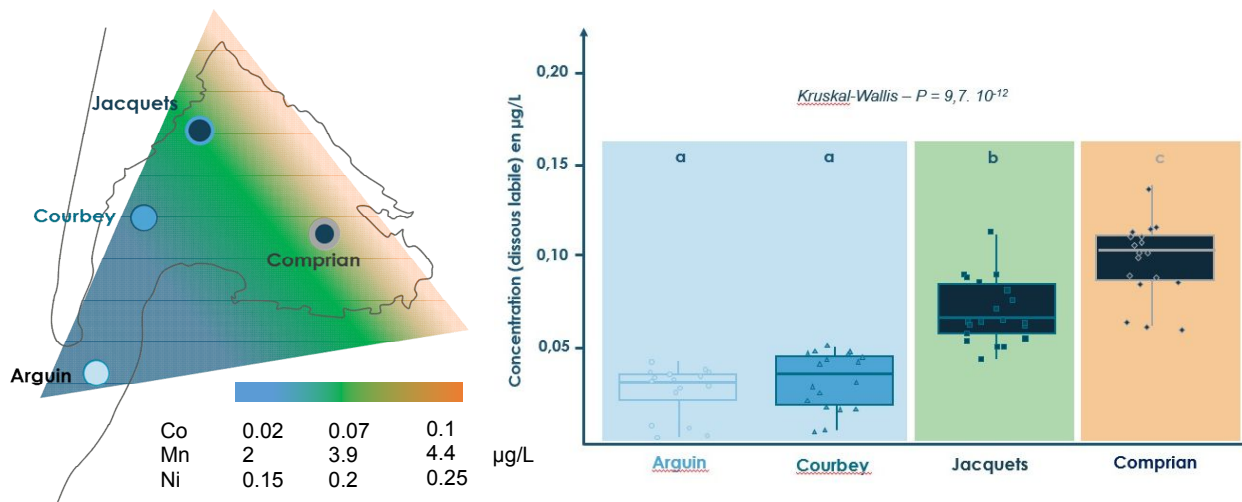


Figure D. Gradient croissant de concentration métallique pour Co, Ni et Mn vers la partie orientale du Bassin (à gauche) ; détail des concentrations en Co labile et analyse statistique (à droite).

III.4. Perspectives

Pour le cuivre, les résultats orientent l'origine des pics estivaux vers le nautisme et l'utilisation du cuivre dans les peintures antifouling. Depuis plusieurs années, l'utilisation des peintures antifouling à base de cuivre est en augmentation, notamment car, dans la perception de ses utilisateurs, le cuivre est considéré comme un produit « bio » (le cuivre étant par ailleurs autorisé en agriculture biologique), naturel et sans danger. Des mesures de sensibilisation et de gestion sont à réfléchir afin de limiter la présence des antifouling (cuivre mais également substances organiques) dans les eaux du Bassin. Un des axes est de travailler avec les professionnels pour qu'ils fassent passer des messages de sensibilisation à destination des usagers. Un autre axe de travail pourrait être de développer avec eux de nouvelles pratiques de carénage privilégiant le nettoyage mécanique et un hivernage des bateaux à sec. Il apparaît en effet que de nombreux forfaits de carénage proposés par les professionnels incluent systématiquement l'application d'un antifouling sans que les usagers n'en aient nécessairement l'utilité. En termes de surveillance, s'il reste nécessaire de continuer les suivis des antifouling organiques dans le Bassin (suivis réalisés dans le cadre du **REMPAR**), les campagnes d'analyses ponctuelles pour le cuivre vont être arrêtées au profit de nouvelles campagnes DGT, plus informatives.

Pour les autres éléments, il n'y a pas de mesure de gestion à prendre pour le moment même si des études sont à poursuivre pour comprendre la raison du gradient observé (apport anthropique ou terrigène) : en effet Mn est présent dans l'argile, grès typique des landes de Gascogne et du Bassin ; par ailleurs, le territoire présente un fond géochimique élevé en Co).

IV. Les éléments traces métalliques dans les tributaires

IV.1. Pourquoi ?

Dans la même perspective que les analyses dans l'intra-Bassin, les suivis métalliques dans les tributaires avaient pour but de réaliser un screening sur un panel large d'éléments métalliques.

IV.2. Comment ?

Un panel de 17 éléments ont été suivis sur 6 tributaires du Bassin (entre 4 et 5 campagnes de prélèvements ponctuels par tributaire) : le canal des Etangs, le ruisseau du Pontails, la Leyre, le ruisseau du Lacanau, le ruisseau du Bourg et le canal des Landes. Des analyses par DGT ont également été réalisées selon le même schéma d'exposition que pour l'intra-Bassin, sur les 3 principaux tributaires, suivis régulièrement dans le cadre du **REPAR** (Figure A).

IV.3. Combien

Prélèvements ponctuels : Les résultats montrent que les teneurs mesurées sont dans le même ordre de grandeur que les valeurs de fond géochimique données par l'atlas du FOREGS (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>) pour la phase dissoute (et qui indiquent un fond géochimique pour Al et Co), et cohérentes avec ce qui est rapporté au niveau international pour la phase particulaire (Martin et Meybeck, 1989).

DGT : Les résultats montrent notamment une augmentation des concentrations labiles de plusieurs ETM durant la période hivernale, pour Al, Co, Fe et Ni. Cette augmentation est probablement liée au fonctionnement hydrodynamique du territoire, et à la remontée de la nappe phréatique plio-quadernaire (influence montrée dans le cadre du **REPAR**, pour les pesticides dans la Leyre).

IV.4. Perspectives

Le ruisseau du Pontails (commune d'Audenge) présente les teneurs métalliques les plus élevées (Co, Ni, V et Zn). Ce ruisseau a été impacté par le passé par les lixiviats de l'ancien centre d'enfouissement technique d'Audenge. Ce site a aujourd'hui été réhabilité et des travaux d'étanchéification réalisés ; des analyses complémentaires seront à mener pour évaluer le bénéfice de ces travaux.

D'une manière générale, l'analyse des ETM dissous ne permet pas de conclure à l'existence d'un impact et sur la base des résultats acquis ici, il n'y a pas de mesure de gestion à mettre en place. Toutefois, les métaux ne sont pas nécessairement les meilleurs marqueurs d'une contamination d'origine anthropique sur les tributaires du Bassin, les contaminants organiques (Cf. résultats du **REPAR**) étant plus informatifs à cet égard.

Enfin, des travaux complémentaires seraient à mener afin de mieux cerner l'influence de l'hydrodynamisme du territoire sur le comportement des éléments traces métalliques, influence fortement suggérée par les résultats des campagnes de suivi par DGT.

Bibliographie

- Coronado M., De Haro H., Deng X, Rempel M.A., Lavado R., Schlenk D. 2006.** Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone (2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone) in fish. *Aquatic Toxicology* 90(3), 182-189.
- Danovaro R., Bongiorno L., Corinaldesi C., Giovanelli D., Damiani E., Astolfi P., Greci L., Pusceddu A. 2008.** Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral Infections. *Environ Health Perspectives*, 116(4), 441-447.
- Ifremer. 2012.** Qualité du Milieu Marin Littoral. Bulletin de la surveillance 2011. Départements : Gironde, Landes, Pyrénées Atlantiques. Rapport – RST/LER/AR/12.004. 115 p.
- Kunz PY., Fent K. 2006.** Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of *in vivo* and *in vitro* estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquatic Toxicology* 79(4), 305-329.
- Langford K.H., Thomas K.V. 2008.** Inputs of chemicals from recreational activities into the Norwegian coastal zone. *Journal of Environmental Monitoring* 10(7), 894-892.
- Martin J-M., Meybeck M. 1979.** Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7, 173-206.

Sommaire

1. Introduction - Un territoire exceptionnel	19
<i>Le Bassin d'Arcachon</i>	19
... un territoire sous influence océanique	19
...et continentale	20
<i>Un écosystème remarquable</i>	21
...et un espace protégé	22
<i>Un territoire porteur de multiples usages de l'eau</i>	22
L'ostréiculture	23
Des activités industrielles	23
Le tourisme et activités de plaisance	23
L'agriculture	24
... subissant une pression constante	24
... comme en témoignent les « alertes » écologiques	24
2. Un bassin sous surveillance	26
2.1. <i>Le SIBA, un acteur central dans la gestion et la protection du Bassin</i>	26
2.2. <i>Des réseaux de surveillance informatifs sur la qualité du milieu</i>	26
2.3. <i>Des projets scientifiques pour comprendre les impacts sur le milieu</i>	27
2.4. <i>Au-delà des réseaux de surveillance et des projets scientifiques, le besoin d'aller jusqu'aux mesures de gestion et de fédérer le territoire</i>	28
2.5. <i>REMPAR, le prolongement logique des réseaux existants</i>	28
2.5.1. Genèse du réseau	28
2.5.2. Les partenaires et les objectifs de REMPAR	29
2.5.3. REMPAR, le « projet »	30
2.5.3.1. <i>L'appel à projets</i>	30
2.5.3.2. <i>La mise en place de REMPAR en quelques dates</i>	31
2.5.3.3. <i>Le budget prévisionnel de REMPAR</i>	31
2.5.4. Les objectifs de REMPAR dans le cadre de l'appel à projets	31
2.5.5. Objectifs du présent livrable	32
3. Analyse de l'empreinte organique dans l'intra-Bassin – empreinte des filtres ultraviolets	33
3.1. <i>Choix des molécules à suivre dans le cadre de REMPAR</i>	33
3.1.1. Suivis antérieurs à REMPAR, le suivi des pesticides dans le cadre du REPAR	33
3.1.2. Le choix des filtres UV	34
3.2. <i>Matériel et méthodes</i>	34
3.2.1. Choix des sites	34
3.2.2. Molécules sélectionnées	34
3.2.3. Campagnes réalisées	34
3.2.4. Méthodologie d'échantillonnage	34
3.2.5. Préparation de l'échantillon	35
3.2.5.1. <i>Matrices analysées</i>	35
3.2.5.2. <i>Réactifs</i>	35
3.2.5.3. <i>Protocoles d'extraction du dissous</i>	36
3.2.5.4. <i>Contrôle qualité</i>	36
3.2.6. Méthode analytique	36
3.2.6.1. <i>Limites de quantification (LQ)</i>	36
3.2.6.2. <i>Contrôle qualité</i>	36
3.3. <i>Résultats et discussion</i>	37
3.4. <i>Synthèse</i>	39
3.5. <i>Perspectives</i>	39
4. Analyse de l'empreinte métallique dans l'intra-Bassin - analyses ponctuelles	41
4.1. <i>Contexte et objectifs</i>	41
4.1.1. Rappel sur le suivi du cuivre réalisé dans le cadre du REPAR	41
4.1.2. Objectifs des suivis dans REMPAR	41
4.2. <i>Matériel et méthodes</i>	41

4.2.1. Choix des sites.....	41
4.2.2. Campagnes réalisées	41
4.2.3. Préparation du flaconnage, prélèvement des échantillons et logistique de transport	41
4.2.4. Traitement des échantillons	42
4.2.5. Analyse des éléments traces – méthodologie	42
4.2.5.1. Eléments analysés et limites de quantification.....	42
4.2.5.2. Méthodologie	42
4.2.6. Synthèse	43
4.3. Résultats pour la phase dissoute.....	43
4.3.1. Filtres solaires minéraux - zinc et titane	43
4.3.2. Autres éléments	43
4.4. Résultats pour la phase particulaire	45
4.5. Synthèse.....	45
5. Analyse de l’empreinte métallique dans l’intra-bassin – analyses par DGT .	48
5.1. Objectifs.....	48
5.2. Rappels sur les DGT	48
5.2.1. Les DGT, principe et théorie	48
5.2.1. Quelle est la fraction échantillonnée par les DGT ?.....	48
5.2.1.1. Rappels sur les fractions dissoute et particulaire	48
5.2.1.2. La fraction "labile".....	48
5.3. Matériel et méthodes	49
5.3.1. DGT utilisées et ETM analysés	49
5.3.2. Campagnes réalisées	49
5.3.2.1. Choix des périodes d’exposition.....	49
5.3.2.2. Durée d’exposition.....	49
5.3.3. Choix des sites et installation des DGT.....	51
5.3.3.1. Sites.....	51
5.3.3.2. Systèmes de fixation et supports des DGT	51
5.3.3.3. Déploiement des DGT	52
5.3.3.4. Mesure en continu de la température.....	52
5.3.4. Protocole d’analyse	52
5.3.5. Détermination des concentrations en éléments traces métalliques dissous labiles	52
5.4. Récupération des DGT et temps effectif d’immersion	52
5.6. Traitement des données	53
5.6.1. Données inférieures aux limites de quantification.....	53
5.6.2. Analyses statistiques	53
5.7. Résultats.....	53
5.7.1. Remarques préliminaires – prise en compte des blancs et exploitabilité des résultats	53
5.7.1.1. Prise en compte des blancs	53
5.7.1.2. Exploitation des résultats.....	53
5.7.2. Analyse globale des résultats	54
5.7.2.1. Rappels sur la méthode utilisée	54
5.7.2.2. Interprétation	54
5.7.3. Résultats par métal	56
5.7.3.1. ETM présentant un gradient saisonnier	56
5.7.3.2. ETM présentant un gradient spatial	59
5.7.3.2. ETM présentant un gradient spatial et saisonnier.....	59
5.7.3.2. ETM ne présentant aucun gradient.....	59
5.7.4. Comparaison des concentrations métalliques « dissoutes » ponctuelles et « labiles » intégrées mesurées par DGT.....	59
5.7.4.1. Rappels	60
5.7.4.2. Premières constatations pour le cuivre	60
5.7.5. Comparaisons avec des campagnes antérieures	62
5.8. Synthèse et perspectives.....	64
6. Analyse de l’empreinte métallique dans les tributaires du Bassin – analyses ponctuelles.....	65

6.1. Objectifs.....	65
6.2. Matériel et méthodes	65
6.2.1. Sites échantillonnés	65
6.2.2. Campagnes réalisées	65
6.2.3. Prélèvement, logistique de transport et analyses	65
6.3. Résultats.....	66
6.3.1. Concentrations dissoutes.....	66
6.3.1.1. Vue d'ensemble des résultats	66
6.3.1.2. Comparaison aux valeurs de référence	66
6.3.1.3. Discussion - essai de classification des différents cours d'eau.....	70
6.3.1.4. Discussion – Conséquence des teneurs en ETM dissous dans les tributaires pour l'intra-Bassin.....	70
6.3.2. Concentrations particulières	70
6.4. Discussion et synthèse.....	72
7. Analyse de l’empreinte métallique dans les tributaires du Bassin – analyses par DGT	74
.....	74
7.1. Objectifs.....	74
7.2. Matériel et méthodes	74
7.2.1. DGT utilisés et ETM analysés	74
7.2.2. Campagnes réalisées	74
7.2.3. Choix des sites et installation des DGT.....	74
7.2.4. Protocole d'analyse et de traitement des résultats.....	74
7.3. Résultats.....	75
7.3.1. Remarques préliminaires	75
7.3.2. Résultats par métal.....	75
7.3.2.1. ETM présentant un gradient spatial entre les 3 tributaires.....	75
7.3.2.2. ETM présentant un gradient saisonnier	75
7.3.2.3 ETM présentant un gradient spatial et saisonnier.....	78
7.3.2.4. ETM ne présentant pas de gradient.....	79
7.4. Discussion	79
7.4.1. Influence de la nappe.....	79
7.4.1.1. Mise en regard des variations observées avec la hauteur de nappe.....	79
7.4.1.2. Conclusions préliminaires.....	80
7.4.2. Comparaison avec les campagnes DGT réalisées en 2009.....	80
7.4.3. Mise en regard avec les concentrations dissoutes déterminées lors des prélèvements ponctuels.....	81
7.5. Synthèse.....	81
8. Synthèse générale et perspectives	82
8.1. Constats	82
8.1.1. Filtres-UV dans l'intra-Bassin.....	82
8.1.2. Eléments traces métalliques dans l'intra-Bassin	82
8.1.3. Eléments trace métalliques dans les tributaires	82
8.2. Perspectives	83
8.2.1. Filtres-UV	83
8.2.2. Métaux dans l'intra-Bassin	83
8.2.3. Métaux dans les tributaires.....	84
Bibliographie	86
Annexes	88

Liste des tableaux

Tableau 1. Programmes scientifiques de gestion ou de surveillance de la contamination du Bassin d’Arcachon (liste non exhaustive).	27
Tableau 2. Liste des filtres UV suivis dans les eaux du Bassin d’Arcachon.	35
Tableau 3. Campagnes de prélèvements des filtres UV.	35
Tableau 4. Limites de quantifications (LQ) pour les filtres-UV.	36
Tableau 5. Synthèse des campagnes de prélèvements réalisées.	41
Tableau 6. Eléments traces métalliques suivis dans REMPARG et limites de quantification associées	42
Tableau 7. Synthèse du protocole utilisé pour le prélèvement, le transport et l’analyse des ETM.	43
Tableau 8. Comparaison des ordres de grandeurs (minimum et maximum, exprimés en mg/kg) des concentrations particulières métalliques mesurées sur le Bassin avec les données issues de la littérature (d’après Santos-Echeandi <i>et al.</i> , 2012).	46
Tableau 9. Concentrations particulières métalliques moyennes (en mg/kg) et écart-type mesurées sur l’ensemble du Bassin (7 sites, n=3 campagnes par sites).	46
Tableau 10. Dates prévisionnelles et effectives de pose et de récupération des DGT.	53
Tableau 11. Synthèse des informations sur les éléments traces métalliques et perspectives à envisager.	63
Tableau 12. Campagnes de prélèvements des éléments trace métalliques réalisées et tributaires échantillonnés.	66
Tableau 13. Concentrations métalliques dissoutes moyennes mesurées dans les tributaires du Bassin d’Arcachon (en µg/L), mise en regard avec les valeurs de fond géochimique et les valeurs de référence (NQE et PNEC).	68
Tableau 14. Ordres de grandeurs (minimum et maximum, en mg/kg) des concentrations en éléments traces métalliques particulières (>0,45 µm) mesurées dans les tributaires du Bassin d’Arcachon, mise en regard avec des valeurs relevées au niveau mondial.	71
Tableau 15. Dates et durées d’exposition des DGT dans les tributaires du Bassin.	74
Tableau 16. Comparaison des concentrations métalliques labiles (moyennes en ng/L) entre 2009 et 2017.	80
Tableau 17. « Taux » de labilité en % (rapport des médianes des concentrations métalliques labiles sur les médianes des concentrations métalliques dissoutes) des ETM dans la Leyre, le Canal des Etangs et le Canal des Landes.	81
Tableau 18. Etat des lieux des substances biocides à usage antifouling en 2018.	84

Liste des figures

Figure 1. Photographie aérienne et carte du Bassin d’Arcachon (© SIBA).	19
Figure 2. Bassin versant convergeant vers le Bassin d’Arcachon (© SIBA).	20
Figure 3. Protection et gestion des espaces naturels sur le Bassin d’Arcachon.	22
Figure 4. Les réseaux d’expertise REPAR et REMPARG.	29
Figure 5. L’organisation du réseau REMPARG.	30
Figure 6. Les actions menées dans REMPARG et les micropolluants concernés.	32
Figure 7. Points de prélèvements intra-Bassin (Points REPAR intra-Bassin et plages).	33
Figure 8. Niveau et empreinte de contamination de la phase dissoute des plages du Bassin d’Arcachon en filtres UV en été 2015, été 2016 et hiver 2017.	37
Figure 9. Niveau et empreinte de contamination des plages du Bassin d’Arcachon en Filtres UV en été 2015, été 2016 et hiver 2017 dans la phase particulaire.	38
Figure 10. Niveau et empreinte de contamination des plages du Bassin d’Arcachon en Filtres UV en été 2015, été 2016 et hiver 2017 dans le sédiment.	38
Figure 11. Gamme de concentrations en FUV dans la phase dissoute, particulaire et sédimentaire durant les étés 2015 et 2016 sur les plages de Pereire à Arcachon, La Hume à Gujan-Mestras, Graveyron à Audenge et Betey à Andernos-les-bains.	40
Figure 12. Concentrations moyennes dissoutes (n=3 campagnes de prélèvements) et écart-types, en µg/L pour les éléments traces métalliques détectés sur les plages du Bassin.	44
Figure 13. Concentrations particulières métalliques mesurées sur les points REPAR et les plages du Bassin d’Arcachon. Concentrations en mg/kg, et écart-type pour chaque site.	47
Figure 14. Schéma en coupe d’un dispositif de type DGT.	48

Figure 15. Espèces métalliques mesurées avec différentes techniques de traitement et d'analyse des échantillons d'eau (Crédit de la figure : Gonzalez <i>et al.</i> 2012).....	49
Figure 16. Positionnement des DGT sur le Bassin.	50
Figure 17. Systèmes de fixation (à gauche) et DGT sur leurs supports (au centre et à droite).....	51
Figure 18. Bouée support des DGT installée au Banc d'Arguin.....	51
Figure 19. Brouillard sur le port d'Arcachon.	52
Figure 20. Analyse factorielle des données mixtes issue de l'analyse des DGT.....	55
Figure 21. Concentrations mesurées par DGT (exprimées en µg/L) pour les éléments traces métalliques présentant un gradient saisonnier (Cd, Co, Cu, Mn).	57
Figure 22. Concentrations mesurées par DGT (exprimées en µg/L) pour les éléments traces métalliques présentant un gradient spatial (Co, Ni, Mn).	58
Figure 23. Concentrations en Cu dissous (<0,45µm) mesurées dans le cadre du REPAR pour l'année 2016 (n=6).	60
Figure 24. Variations géographiques des niveaux de cuivre dans le Bassin d'Arcachon sur la base des données dissoutes acquises dans le réseau REPAR en 2016.	61
Figure 25. Comparaison des concentrations en Cu mesurées par les DGT et des concentrations dissoutes (<0,45 µm).	61
Figure 26. Comparaison des concentrations moyennes mesurées par DGT à Arguin entre 2009 et 2016.	62
Figure 27. Localisation des points de prélèvements tributaires suivis dans REMPLAR.....	65
Figure 28. Teneurs en éléments traces métalliques dissous (en µg/L ; fraction analysée après filtration à 0.45 µm) mesurées dans les tributaires du Bassin d'Arcachon, mise en regard avec les valeurs de référence (NQE et PNEC ; barres rouges).	67
Figure 29. Fond géochimique en aluminium dans les eaux de surface (source : Foregs Atlas http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/).	69
Figure 30. Teneurs en aluminium échangeable dans les horizons de surface des sols en France (source Gis Sol 2011 ; https://www.gissol.fr/).	69
Figure 31. Tributaires retenus pour le suivi par DGT.	75
Figure 32. De haut en bas, concentrations mesurées par DGT en cuivre, cadmium et manganèse (en µg/L) dans la Leyre, le canal des Etangs et le Canal des Landes, en fonction des saisons.	76
Figure 33. De haut en bas, concentrations mesurées par DGT en zinc, aluminium et cobalt (en µg/L) dans la Leyre, le canal des Etangs et le Canal des Landes, en fonction des saisons.	77
Figure 34. Concentrations mesurées par DGT en fer (en haut) et en nickel (en bas), exprimées en µg/L, dans la Leyre, le canal des Etangs et le Canal des Landes, en fonction des saisons.	78
Figure 35. Hauteur de la nappe en mètres NGF au Teich, à proximité de la Leyre (données ADES http://www.ades.eaufrance.fr).	79

Liste des annexes

ANNEXE A. Fréquentation des plages et caractéristiques météorologiques lors des campagnes estivales de prélèvement des filtres UV	88
ANNEXE B. Analyse des blancs « terrain » et « laboratoire » des DGT exposés dans l'intra-Bassin .	89
ANNEXE C. Concentrations métalliques (moyennes ± écart-types) mesurées par DGT lors des 6 campagnes d'exposition dans l'intra-Bassin	90
ANNEXE D. Upwelling – données IFREMER	93
ANNEXE E. Analyse des blancs « terrain » et « laboratoire » des DGT exposés dans les tributaires	94
ANNEXE F. Corrélation entre la hauteur de nappe et les teneurs en métaux labiles dans les DGT dans le canal des Etangs, le canal des Landes et la Leyre	95

1. Introduction - Un territoire exceptionnel

Le Bassin d’Arcachon...

Le Bassin d’Arcachon (Figure 1) est une vaste lagune semi-fermée, de forme triangulaire, située au niveau du Golfe de Gascogne sur la façade atlantique française, ceinturé par 10 communes (Figure 1). Le plan d’eau lagunaire, couramment appelé l’« intra-Bassin », s’étend sur environ 155 km² ; il est bordé par :

- une façade « sud » allant de la ville d’Arcachon au delta de la Leyre, dont le bassin versant est constitué de zones urbaines et portuaires ; on retrouve également au sud du Bassin la base aérienne 120 et le lac de Cazaux ;
- une façade « est » allant du delta de la Leyre aux prés-salés de Lège, dont le bassin versant est composé de zones urbaines, portuaires, agricoles et forestières ;
- une façade « ouest » constituée d’un cordon littoral sableux urbanisé sur la façade ouest, isolant la lagune du milieu océanique.

Deux passes séparées par un banc sableux (le Banc d’Arguin) situées dans la partie sud-ouest assurant une communication avec l’océan (Manaud *et al.* 1997).

... un territoire sous influence océanique...

Le Bassin est soumis à l’influence des marées (cycle tidal semi-diurne²), lesquelles renouvellent à chaque cycle un volume d’eau de 200 à 450 millions de m³. L’amplitude des marées varie de 1,1 m à 4,9 m. Les volumes d’eau échangés avec l’extérieur lors d’un cycle de marée sont d’environ 130.10⁶ et 400.10⁶ m³ respectivement en morte-eau et vive-eau (Boucher, 1968). Ces processus permettent de définir une zone intertidale qui couvre 66% de la surface du Bassin (les deux tiers du Bassin sont découverts à marée basse).

Des simulations hydrodynamiques du Bassin (Plus *et al.* 2006) ont montré que la circulation des masses d’eau à l’intérieur de la lagune se fait principalement suivant un axe Sud-Ouest - Nord-Est.

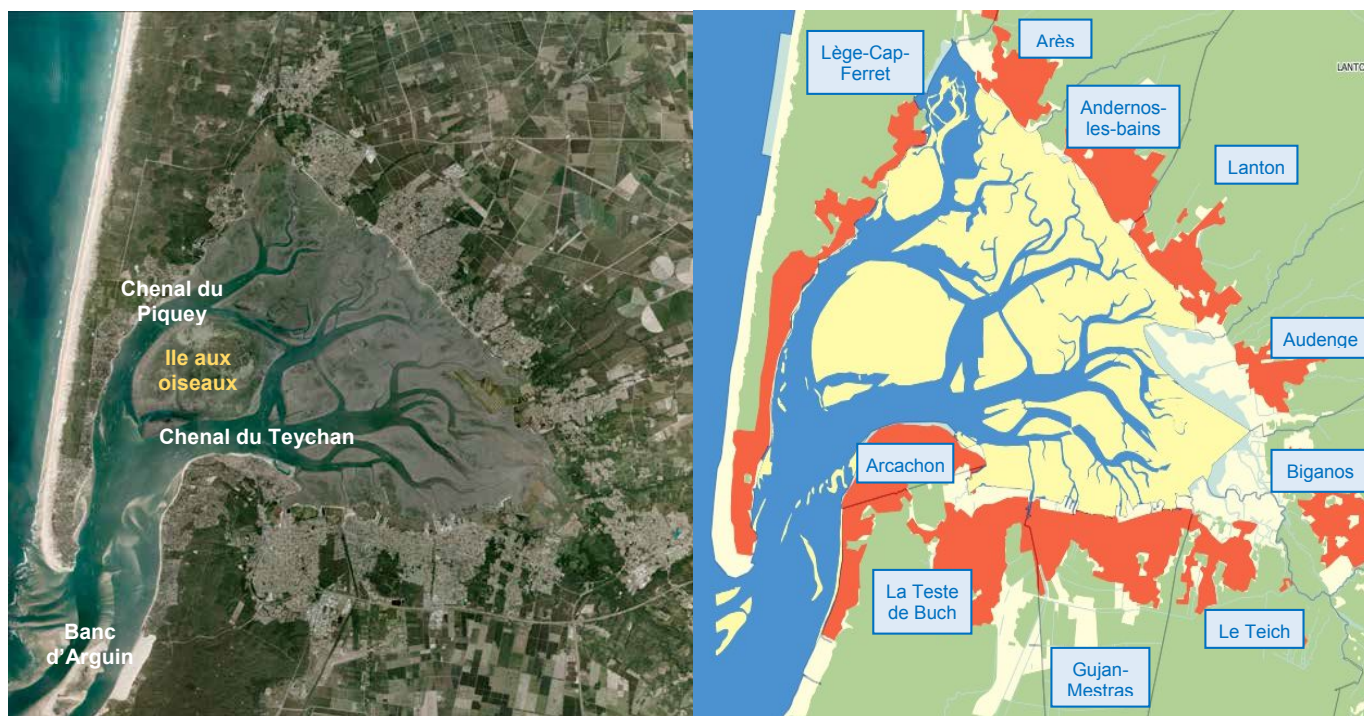


Figure 1. Photographie aérienne et carte du Bassin d’Arcachon (© SIBA).

² Le cycle de flux et de reflux de la marée a lieu deux fois par jour.

Les temps moyens de renouvellement des eaux du Bassin sont relativement longs, compris entre 12,8 jours, pour des périodes de forts vents de Nord et d'Ouest couplés à des débits de crue, très favorables au renouvellement des eaux, et 17,4 jours pour des forts vents de Sud (ou des vents faibles ou nuls d'Est) couplés à des débits d'étiage (www.ifremer.fr). En fond de Bassin (et à l'exception des zones sous influence du panache des rivières), ce temps de renouvellement est en moyenne de 20 à 30 jours contre moins de 10 jours dans le secteur des passes (Plus *et al.* 2006).

Les zones immergées en permanence consistent en un réseau complexe de chenaux irriguant la quasi-totalité de la surface de la lagune et présentant des profondeurs maximales de 25 m. Les deux principaux chenaux sont celui du Piquey au nord et du Teychan au sud. Ces chenaux se subdivisent de plus en plus en remontant dans les terres (Figure 1).

...et continentale

Le Bassin d'Arcachon est l'exutoire final d'un bassin versant très étendu (Figure 2). On considère que chaque année 1,25 milliard de m³ d'eau douce transitent par le Bassin d'Arcachon pour rejoindre l'Océan Atlantique. Ce chiffre est à mettre en rapport avec un volume oscillant³ moyen de 384 millions de m³ soit environ la moitié du volume moyen du Bassin (Plus *et al.* 2006). Ce volume d'eau douce est constitué de 83 % d'écoulements superficiels, 11 % d'apports directs par précipitations et 6 % d'écoulements phréatiques (Manaud *et al.* 1997). L'écoulement superficiel, largement majoritaire, est lui-même principalement alimenté par la Leyre, principal affluent du Bassin.

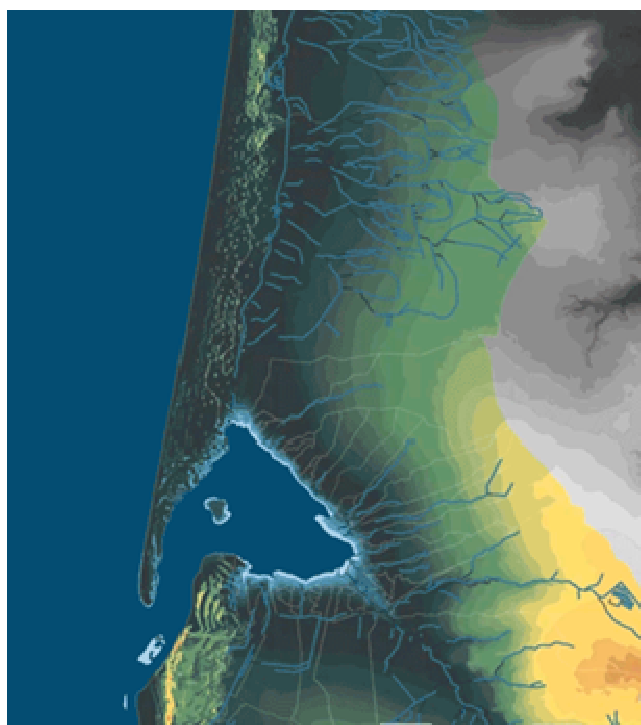


Figure 2. Bassin versant convergeant vers le Bassin d'Arcachon (© SIBA).

Le bassin versant total, qui afflue à la lagune, couvre une superficie de 4 138 km². Il comprend deux systèmes hydrographiques (Manaud *et al.* 1997) :

- les bassins versants drainés de manière directe par les cours d'eau naturels (représentant 3 000 km² et comptant 19 rivières au sud et à l'est du Bassin). Ce bassin versant « direct » (déversement des cours d'eau) est dominé en termes d'apports d'eau douce par la Leyre qui représente le tributaire principal avec environ 73% de ces apports annuels ;

³ Masse d'eau qui, dans un estuaire ou une lagune, se déplace alternativement vers l'amont puis l'aval sous l'influence de la marée.

- les bassins versants drainés de manière indirecte *via* les lacs et canaux, représentant 1136 km², et composés notamment au nord des systèmes lacs de Hourtin - Lacanau - canal des Etangs), et au sud du système lac de Cazaux - canal des Landes.

Les rivières et canaux présentent des régimes hydriques allant d'environ 2 à 22 m³.s⁻¹ en débit moyen interannuel d'écoulement de surface (Manaud *et al.* 1997). Quatre-vingts pour cent des apports d'eau douce des bassins versants du Bassin d'Arcachon se déversent dans l'angle sud-est, l'angle nord constituant la deuxième zone réceptacle des eaux douces. Un réseau de crastes (fossés de drainage) constitue souvent l'amont du système hydrographique des bassins versants, notamment ceux des petits ruisseaux.

Le bassin versant du Bassin d'Arcachon est perméable puisqu'il est constitué d'une couche superficielle de sable des Landes (couche de 10 à 30 mètres de profondeur), reposant sur une couche de graviers et sables argileux du Pliocène. Du fait de la perméabilité du sol, la nappe phréatique sub-affleurante est omniprésente et communique directement avec les masses d'eau superficielles (cours d'eau, lacs et Bassin d'Arcachon).

La Leyre et ses affluents semblent ainsi agir « *beaucoup plus comme des agents de drainage de la nappe phréatique qu'en rassembleurs d'eau de ruissellement superficiel* » du fait de la faible profondeur des nappes (Schoeller, 1994 cité par Manaud *et al.* 1997). Du fait de l'homogénéité du territoire, cette observation peut être extrapolée à l'ensemble des vingt affluents qui alimentent directement la lagune (Fauvelle, 2012).

Un écosystème remarquable...

Du point de vue écologique, le Bassin constitue une zone humide reconnue par la diversité de ses milieux naturels, doublée d'un écosystème exceptionnel.

Selon le Schéma de Mise en Valeur de la Mer du Bassin d'Arcachon (SMVM, 2004) : « *L'étendue, l'originalité, la diversité des milieux naturels du Bassin d'Arcachon ainsi que sa situation sur une voie de migration pour les oiseaux lui confèrent une position de première importance au rang des zones humides littorales françaises comme dans le réseau international des zones humides. Certains indicateurs peuvent être particulièrement significatifs :*

- *les schorres⁴ des marais maritimes du Bassin présentent un intérêt floristique indéniable, avec les prés salés de l'île aux oiseaux, ils ont été reconnus parmi les plus riches de la Manche et de l'Atlantique après ceux du Mont St Michel,*
- *les herbiers à zostères placent le Bassin au premier rang européen en matière d'étendue,*
- *il abrite des espèces endémiques (Siphonosoma arcassonensis ...) ou menacées Zostera marina, Hippocampus ramulosus... ».*

Par ailleurs, concernant l'avifaune du Bassin, « *en raison de sa situation géographique (voie de migration pour les oiseaux), de sa superficie et de la diversité de ses milieux, il permet le stationnement de nombreuses espèces, en migration et en hivernage.* »

Un des éléments remarquables du Bassin est la présence d'herbiers à zostères. Ces véritables prairies présentent un rôle central dans le fonctionnement biogéochimique et écologique de la lagune : zone de nourricerie, de frai, de protection des sédiments contre l'érosion (Ganthy, 2011). Deux écotypes de zostères se côtoient dans les eaux du Bassin : *Zostera marina* est l'écotype le plus grand, et colonise essentiellement les zones subtidales ; *Zostera noltei* qui est l'écotype le plus petit, colonise les zones intertidales et couvre de vastes surfaces (Auby et Labourg, 1996).

Les schorres, caractérisés par la présence de plantes halophiles, forment une couverture végétale dense et continue, d'une grande biodiversité (salicorne, aster maritime...). Le schorre assure des rôles importants : il protège le rivage contre l'érosion, a un pouvoir épurateur, abrite et nourrit la faune.

Le Bassin est également unique pour les conditions favorables qu'il procure à l'ostréiculture et constitue un site majeur, à l'échelle nationale, pour la production de l'huître creuse *Crassostrea gigas* et la production de naissains.

⁴ Egalement appelés prés-salés, il s'agit d'étendues naturelles planes à végétation basse situées à proximité du bord de mer qui sont inondées par les eaux salées uniquement lors des grandes marées.

...et un espace protégé

Le Bassin d'Arcachon recense de nombreuses zones naturelles, d'intérêt écologique ou protégées ainsi que des sites inscrits ou classés (pour une revue détaillée, voir Bijoux 2014 ; Artelia 2014 et Crespo 2009).

Ainsi, la totalité du Bassin est classée au réseau NATURA 2000 sous la directive «Oiseaux» et sous la directive «Habitats». Des sites sont classés réserves naturelles nationales comme le Banc d'Arguin et les Prés-Salés d'Arès et de Lège-Cap-Ferret. Plusieurs zones sont recensées au conservatoire du littoral (dune du Pilat, dunes du Cap-Ferret, île aux oiseaux...). De nombreuses Zones Naturelles d'Intérêt Ecologique Floristique et Faunistique (ZNIEFF) sont également recensées sur l'ensemble du Bassin (Figure 3).

Une partie des communes du Bassin (Audenge, Biganos, Le Teich, Lanton...) sont concernées par le Parc Naturel Régional (PNRLG) des Landes de Gascogne.

Enfin, par décret du 5 juin 2014, le Bassin d'Arcachon a été déclaré Parc National Marin (PNM) et à ce titre devient une aire marine protégée. Un parc naturel marin vise à la fois le bon état des écosystèmes, des espèces et habitats patrimoniaux ou ordinaires, le bon état des eaux marines, mais aussi l'exploitation durable des activités, les valeurs ajoutées (sociale, économique, scientifique, éducative) ou encore le maintien du patrimoine maritime culturel (www.aires-marines.fr).

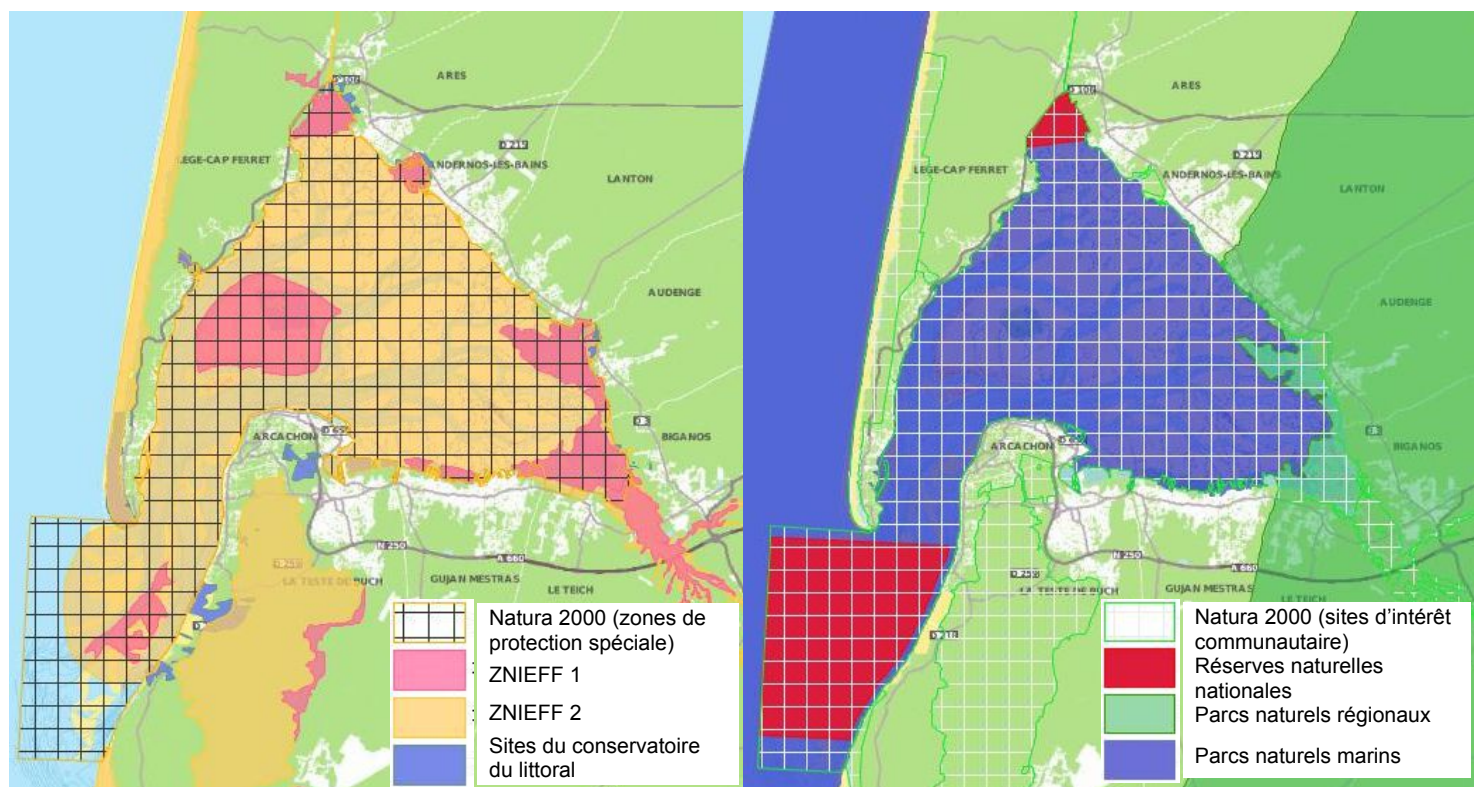


Figure 3. Protection et gestion des espaces naturels du Bassin d'Arcachon (© SIBA).

Un territoire porteur de multiples usages de l'eau...

Le Bassin d'Arcachon est un « espace très convoité, et il apparaît nécessaire de protéger ce patrimoine naturel très riche mais fragile, tout en favorisant le développement d'un ensemble d'activités parfois concurrentes, afin d'éviter des conflits d'usage futurs » (SMVM, 2004). Effectivement, outre l'activité conchylicole, le plan d'eau porte également de multiples usages dont les finalités peuvent apparaître antagonistes.

L'ostréiculture

Cette activité emblématique du Bassin compte aujourd'hui 315 exploitations ostréicoles. Huit à dix-mille tonnes d'huîtres sont produites annuellement sur le Bassin d'Arcachon, pour une production nationale d'environ 130 000 tonnes. L'activité ostréicole mobilise une population active de près de 700 personnes.

Par ailleurs, le Bassin d'Arcachon est le premier site de production de naissains en France. Ainsi, le captage des larves issues de la reproduction des huîtres est une activité très importante pour le Bassin puisque les ostréiculteurs s'en servent non seulement pour leur propre production, mais également pour revendre des naissains aux autres bassins ostréicoles français. A cet égard, le Bassin fournit 60 à 70% des 4 milliards et demi de jeunes huîtres nécessaires à l'ensemble de la production française (<http://huîtres-arcachon-capferret.fr>).

Des activités industrielles

L'espace du Bassin d'Arcachon est relativement peu industrialisé mais présente au moins un site papetier majeur. Les autres secteurs principaux sont la construction navale légère, l'exploitation pétrolière et le bâtiment-travaux-publics (Crespo 2009 ; SNVM 2004).

Exploitation pétrolière

A plus de 3 000 m sous le plateau aquitain s'étendent des roches pétrolifères formées il y a environ 125 millions d'années. Les réserves d'hydrocarbures qu'elles contiennent sont estimées à plus d'un million de m³. Plusieurs forages et extractions pétrolières ont été mis en place depuis les années 1950 sur terre. Les prospections off-shore se sont révélées peu fructueuses jusqu'à présent mais restent poursuivies. L'activité pétrolière sur le Bassin représente aujourd'hui 8% de la production nationale de pétrole, et génère près de 250 emplois. La société Vermillion gère les exploitations pétrolières sur le Bassin et la région des Landes et y effectue des forages à près de 3 km de profondeur. En ce qui concerne l'activité pétrolière, une trentaine de puits ont été mis en activité dans les secteurs de Cazaux et de Lavergne. Les puits de Lavergne ont cessé toutefois leur activité (17 000 t.an⁻¹) en 1993 à cause de l'érosion menaçante de la flèche du Cap Ferret. D'autres forages ont été initiés dans les années 1990 et se sont avérés relativement productifs (1 500 m³.jr⁻¹) : Pyla, Arcachon, La Teste de Buch, Courbey. Aujourd'hui, la société qui exploite le pétrole du Bassin détient actuellement quinze puits actifs répartis sur neuf plates-formes, soit une emprise sur le littoral d'environ 21 ha (Mission d'étude pour la création d'un parc naturel marin sur le Bassin d'Arcachon et son ouvert, 2011).

Industrie papetière

L'usine Smurfit Kappa Cellulose du Pin (SKCP), est l'un des premiers producteurs européens de papier à base de fibres vierges pour l'emballage. Elle est implantée sur la commune de Factice-Biganos et emploie environ 700 personnes. Elle est spécialisée dans la fabrication de papiers kraft de couverture pour carton ondulé, et produit 1365 tonnes de papier par jour.

Industrie nautique

Le Bassin est également caractérisé par la présence de chantiers navals, implantés sur le littoral arcachonnais depuis plus d'un siècle. Avec plus de mille salariés pour une centaine d'entreprises, le Bassin d'Arcachon est le principal site d'industries nautiques en Aquitaine. La filière locale comprend la totalité des compétences du domaine d'activité, de la conception aux services de maintenance. Elle intègre également de nombreuses entreprises connexes, non exclusivement dédiées au secteur nautique (électronique, textile, plasturgie, etc.). Environ 60% des entreprises girondines sont localisées sur le Bassin. Si elle comprend quelques grandes entreprises, cette filière professionnelle est composée d'une majorité de très petites entreprises spécialisées. Plus de 65% d'entre elles comptent moins de 5 salariés (Mission d'étude pour la création d'un parc naturel marin sur le bassin d'Arcachon et son ouvert, 2011).

Le tourisme et activités de plaisance

La navigation de plaisance a connu un très grand essor depuis les années 1960 et est le loisir principal dans la région du Bassin d'Arcachon. En parallèle des ports ostréicoles, 10 autres ports situés sur le pourtour de la lagune abritent les bateaux de plaisance. Une étude recensant mouillages et anneaux de plaisance et/ou professionnels (Laulhère, 2006) rapporte une capacité

totale d'accueil d'environ 12 000 bateaux. Ce nombre a augmenté jusqu'aux années 90 pour se stabiliser depuis une 20^{aine} d'année autour de ce chiffre (Le Berre *et al.* 2010).

L'agriculture

A l'heure actuelle 9,3 % du bassin versant sont destinés à l'agriculture, dont 71,2 % pour la culture du maïs et environ 15 % pour la culture légumière.

... subissant une pression constante...

Le territoire du Bassin d'Arcachon est constitué de 10 communes riveraines où la population dépasse 110 000 habitants et est marquée par une forte saisonnalité liée à l'attractivité touristique du territoire (l'industrie touristique injecte 450 millions d'euros dans l'économie locale de mai à septembre). Le Bassin connaît la plus forte augmentation de population de l'ensemble du littoral Aquitain de ces 40 dernières années et concentre actuellement 25 % de la population « littorale » de la Région. Il constitue ainsi une des zones à forte densité humaine en Région Aquitaine renforcée par une forte attractivité touristique. A l'exception de la ville d'Arcachon, la progression du nombre d'habitants est forte sur toutes les communes du Bassin. Il en découle une importante hausse du nombre de résidences principales. A cette croissance de l'habitat permanent s'ajoute celle des résidences secondaires qui sont quatre fois plus nombreuses que sur le reste du territoire régional.

Le Bassin est donc soumis à une empreinte humaine importante et les sources de pollution qui peuvent l'impacter sont multiples :

- l'accélération de l'urbanisation du Bassin génère une augmentation de l'imperméabilisation des sols et donc du ruissellement d'eaux pluviales, connues pour être une source potentielle d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de pesticides et d'éléments traces métalliques (ETM), et qui pourraient se révéler une voie d'entrée supplémentaire de micropolluants pouvant impacter le bassin ;
- cette urbanisation et la présence de sites industriels génère également une production importante d'eaux usées qu'il convient de traiter efficacement ; ainsi, la présence de l'usine papetière SKCP sur la commune de Fature-Biganos a, au regard de l'importance de ses rejets d'eaux industrielles, constitué un élément essentiel dans l'élaboration du réseau d'assainissement du Bassin d'Arcachon (Cf. livrable 1.2.) ;
- sa configuration particulière fait du Bassin l'exutoire d'un très large bassin versant utilisateur de pesticides ;
- enfin, comme vu plus haut, le plan d'eau porte également de multiples usagers dont les plaisanciers utilisateurs de produits anti-salissures à biocides ou encore les baigneurs susceptibles d'introduire de multiples résidus de substances cosmétiques et filtres anti-UV.

... comme en témoignent les « alertes » écologiques

Les prairies de zostères ont été marquées par un déclin important, avec une régression entre 1988 et 2008 de 33% (22,8 km²) des herbiers à *Zostera noltei* et de 74% (2,7 km²) des herbiers à *Zostera marina* (Plus *et al.* 2010). De nouvelles observations entre 2008 et 2010, ont montré que ce phénomène global de régression s'était atténué (Auby *et al.* 2011). La dégradation de ces herbiers est symptomatique d'une modification de la qualité du milieu et l'on s'interroge sur la responsabilité des micropolluants dont les pesticides sur cette dégradation (Auby *et al.* 2011).

Le Bassin d'Arcachon a parallèlement connu une eutrophisation mise en évidence dans les années 90 (Castel *et al.* 1996), en lien avec une augmentation des apports en azote minéral par la Leyre due à une intensification des activités agricoles du bassin versant. Ces apports semblent stabilisés depuis 1995 (Canton *et al.* 2010).

La filière ostréicole a également subi plusieurs crises dont certaines en lien avec les micropolluants : des anomalies de croissance liées à un chambrage des coquilles (structure feuilletée, altérations morphologiques) sont observées dès 1974. Elles sont rapidement reliées à l'utilisation de peintures antisalissures contenant du tributylétain (TBT) pour la protection des carènes des bateaux (Alzieu et Heral, 1984). Les mesures réglementaires successives conduiront à un abandon progressif du TBT dans les peintures antisalissures et à un retour à des conditions d'exploitation normales.

En 2008, la filière est à nouveau confrontée à de fortes mortalités de juvéniles d'huîtres creuses (*Crassostrea gigas*) se traduisant par un problème de l'approvisionnement en naissains et à un faible captage sur 3 années consécutives, de 2009 à 2011. Plusieurs hypothèses sont avancées pour tenter d'expliquer ce phénomène dont le changement climatique et la présence de micropolluants.

Enfin, depuis plusieurs années, les résultats du réseau de surveillance de la contamination chimique RNO/ROCCH (Cf. paragraphe 2.2.) pointent la présence de HAP dans les huîtres : en 2014, ces valeurs atteignent sur les sites les plus impactés des valeurs de 17.4 µg/kg de poids sec (PS) pour le Benzo(a)pyrene, et 93.4 µg/kg PS pour la somme de 4 HAP⁵ face à des valeurs limites réglementaires⁶ de de 25 et 150 µg/kg PS respectivement.

⁵ Benzo(a)pyrène-benzo(a)anthracène-benzo(b)fluoranthène-chrysène.

⁶ Données réglementaires provenant du Règlement (CE) N°1881/2006 de la commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires, modifiées en 2011 pour les HAP (<http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:215:0004:0008:FR:PDF>).

2. Un bassin sous surveillance

Le Bassin d'Arcachon est ainsi depuis de longues années, l'objet d'enjeux importants :

- la préservation de la qualité des espaces naturels ;
- le maintien et le développement de l'activité humaine liée à la mer, en particulier l'ostréiculture et la pêche ;
- la création des infrastructures et des équipements destinés à favoriser l'éco-tourisme.

2.1. Le SIBA, un acteur central dans la gestion et la protection du Bassin

Le syndicat a été créé le 23 juin 1964, sous l'acronyme SIACRIBA (syndicat intercommunal d'assainissement des communes riveraines du Bassin d'Arcachon), dont la vocation unique était la construction et l'exploitation d'ouvrages intercommunaux devant permettre le rejet à l'océan d'eaux usées urbaines et industrielles collectées autour du Bassin d'Arcachon. En 1973, le SIACRIBA est dissous au profit du SIBA. Le SIBA fut créé par les élus locaux en réponse à l'objectif « Zéro rejet dans le bassin ». Cette mobilisation, initiée par la profession ostréicole, résultait de la pollution des eaux ostréicoles et de baignade par les rejets d'eaux usées dans la Leyre. De ce fait, l'assainissement est la vocation initiale du SIBA, et encore aujourd'hui, sa vocation principale. Le SIBA est compétent pour agir à l'intérieur du domaine public maritime – soit l'intra-Bassin – et sur les territoires des 10 communes qui le composent. Il assure la maîtrise d'ouvrage des installations du service public de l'assainissement des eaux usées. Il définit la politique d'investissement du territoire, finance et réalise les systèmes de collecte et de traitement des eaux usées.

Outre sa vocation principale, le SIBA intervient dans les domaines suivants :

- la gestion des eaux pluviales urbaines, depuis le 1^{er} janvier 2018 pour la création d'ouvrages de traitement, de stockage ou d'infiltration des eaux pluviales ;
- le domaine maritime, par l'entretien des chenaux (balisage et dragage) et les plages (réensablement), activités appuyées par un service de ressources numériques, notamment *via* les technologies SIG ;
- l'hygiène et de santé publique : hygiène de l'habitat, sécurité alimentaire et contrôles bactériologiques réguliers des eaux de baignade en appui de l'Agence Régionale de Santé (ARS) ;
- la gestion du risque de submersion marine (GEMAPI), depuis le 1^{er} janvier 2018 ;
- la promotion touristique du Bassin d'Arcachon et le soutien de la professionnalisation des acteurs du tourisme.

Par ailleurs, depuis plusieurs années, la préservation de la qualité de l'eau du Bassin est devenue une activité à part entière du SIBA et incluse dans ses compétences statutaires lors de la révision des statuts en 2018. Il est notamment impliqué dans plusieurs projets scientifiques en lien avec la qualité du milieu du Bassin et l'empreinte en micropolluants et est à l'origine des réseaux d'expertise **REPAR** et **REMPAR** (Cf. paragraphe 2.4). Dans ce domaine, la volonté du SIBA est de porter la collaboration entre chercheurs universitaires, industriels, administrations publiques et acteurs locaux et de rendre l'information scientifique accessible au public.

2.2. Des réseaux de surveillance informatifs sur la qualité du milieu

Le Bassin d'Arcachon est particulièrement surveillé en matière de contamination du milieu aquatique. Que ce soit d'un point de vue environnemental ou de sécurité alimentaire, notamment pour le respect des exigences liées à la Directive Cadre sur l'Eau (2000/60/CE), le suivi sanitaire des coquillages et en particulier de la production conchylicole (Règlement (CE) n°854/2004) et la directive cadre stratégie pour le milieu marin (2008/56/CE). Cette surveillance s'appuie sur les réseaux suivants gérés par Ifremer (www.ifremer.fr) :

- ROCCH pour la surveillance des contaminants chimiques (a succédé au RNO en 2008) ;
- REPHY pour la surveillance du phytoplancton, des paramètres physico-chimiques dans l'eau et des phycotoxines dans les coquillages ;
- REMI pour la surveillance microbiologique dans les coquillages ;
- REBENT pour le suivi de la faune et de la flore benthiques ;

- RESCO : Réseau d'observation conchylicole qui a succédé au REMORA en 2009 ;
- REPAMO : Réseau de pathologie des mollusques ;
- VelyGer : Réseau suivant la variabilité de la reproduction et du recrutement de l'huître creuse en France ;
- ARCHYD : Réseau hydrologique du Bassin d'Arcachon.

2.3. Des projets scientifiques pour comprendre les impacts sur le milieu

Sur les 20 dernières années, plusieurs études ou programmes de gestion ou de surveillance de la contamination du Bassin d'Arcachon ont également été mises en place, et impliquent divers organismes dont :

- l'Ifremer ;
- l'Université de Bordeaux ;
- l'agence de l'eau Adour Garonne ;
- l'Irstea (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture) ;
- la DRAAF Aquitaine.

Ces organismes, ainsi que les projets qu'ils portent ou auxquels ils collaborent, portent notamment sur différents types de polluants ou de micro-organismes pathogènes pouvant impacter le Bassin et son écosystème : hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), nutriments en excès, substances médicamenteuses, virus et bactéries, macro-déchets, éléments traces métalliques (ETM), produits phytosanitaires...

Tableau 1. Programmes scientifiques de gestion ou de surveillance de la contamination du Bassin d'Arcachon (liste non exhaustive).

Nom du projet	Années	Organismes impliqués
Etude de la prolifération des algues vertes dans le Bassin d'Arcachon	1994	Ifremer SIBA Irstea (anciennement Cemagref)
SURGIBA - Causes de la variabilité du captage de l'huître creuse dans le Bassin d'Arcachon	1999-2003	Ifremer Université Bordeaux
Etat de la contamination du Bassin d'Arcachon par les insecticides et herbicides sur la période 2005-2006 - Impact environnemental	2005-2007	Ifremer Agence de l'Eau Adour-Garonne SIBA
ASCOBAR - Apports Scientifiques face à la problématique CONchylicole du Bassin d'Arcachon	2008-2009	Université Bordeaux Irstea (U.R. REBX)
OSQUAR - OSTRéiculture et QUAlité du milieu : approche dynamique du bassin d'Arcachon	2010-2012	Université Bordeaux Irstea (U.R. REBX) SIBA
ANR « RIPOST » : Recherche Interdisciplinaire sur la Problématique OSTRéicole du Bassin d'Arcachon : Approches in situ et expérimentales	2010-2012	Université Bordeaux (UPPA-IPREM-ECABIE) Irstea (U.R. REBX)
Etude des causes de régression des herbiers à zostères - Volet « impact des pesticides »	2009-2011	Ifremer SIBA Université Bordeaux
FELIBA - Etude de la fécondité de l'huître creuse dans le bassin d'Arcachon en 2013 en lien avec la qualité de l'eau	2011-2014	SIBA Comité Régional de la Conchyliculture Arcachon Aquitaine (CRCAA) Ifremer
Synthèse sur la présence et des HAP sur le Bassin d'Arcachon et identification des sources	2014-2015	SIBA Labex COTE

2.4. Au-delà des réseaux de surveillance et des projets scientifiques, le besoin d'aller jusqu'aux mesures de gestion et de fédérer le territoire

Les résultats de ces programmes ainsi que des campagnes d'analyses des micropolluants lancées par le SIBA et le Laboratoire de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (LPTC) de l'UMR CNRS 5805 EPOC (Université de Bordeaux) ont pointé la question de l'imprégnation du Bassin par les pesticides.

Cette observation, liée au fait que le Bassin d'Arcachon, en tant que réceptacle final de larges bassins versants, est particulièrement sensible à ces mécanismes de contamination, ont fondé la volonté des élus et de plusieurs organismes-clefs dans la surveillance et la gestion de l'environnement de se fédérer afin d'établir une veille active des pesticides, mais surtout d'apporter une dimension supplémentaire en termes d'actions correctives en allant jusqu'aux mesures de gestion.

Cette volonté s'est traduite par la mise en place en 2010 du **REPAR, REseau de surveillance et d'expertise des Pesticides du bassin d'ARcachon**⁷. Ce réseau regroupe l'Ifremer, l'Agence de l'Eau Adour-Garonne, l'IRSTEA, le Ministère de l'Agriculture, l'Université de Bordeaux et le SIBA (Figure 4).

Actif depuis 2010, ce réseau s'est construit autour de différentes actions :

- l'estimation des flux apportés par les principaux tributaires, ruissellements directs...
- l'évaluation de la présence des différentes molécules et leur répartition spatiale et temporelle dans le Bassin,
- le devenir de ces substances en prenant également en compte les produits de dégradation des substances mères commercialisées,
- l'impact des substances identifiées sur le biote,
- la communication des résultats et le retour vers le public.

Du point de vue de la surveillance, ce sont ainsi plus de 700 prélèvements qui ont été effectués depuis l'origine du réseau pour une centaine de molécules recherchées.

Du point de vue des mesures correctives, ce réseau a fait le lien avec les pratiques en amont et propose des actions de sensibilisation et de gestion. Par exemple, depuis 2008, le SIBA forme les agents municipaux aux techniques alternatives à l'utilisation de produits phytosanitaires à travers le Certiphyto mais également à travers des ateliers spécifiques (gestion des cimetières, gestion des terrains de sports, désherbages...). Ainsi entre 2009 et 2013 la consommation totale de substances actives en espaces verts est passée de 672 kg à 342 kg (soit une réduction de 49%) et celle du glyphosate (principal herbicide employé), de 530 à 232 kg (soit une réduction de 56%). Depuis 2017 et les importantes restrictions introduites par la loi de transition énergétique, le SIBA accompagne les communes vers le zérophyto et réalise leurs plans de gestion différenciée.

Par ailleurs, en 2015 un projet de recherche a été initié en partenariat avec les agriculteurs et les industriels afin d'évaluer le bénéfice environnemental de pratiques alternatives de culture.

2.5. REMPAR, le prolongement logique des réseaux existants

2.5.1. Genèse du réseau

La réussite du réseau **REPAR**, qui au-delà de la somme des connaissances acquises, a permis de créer du lien sur le territoire en sensibilisant et impliquant les acteurs à la préservation de la ressource en eau, a été l'élément fédérateur qui a décidé l'ensemble des partenaires à élargir leur connaissance de la contamination du milieu aux micropolluants en général. Cette volonté s'est notamment traduite par une délibération votée à l'unanimité par les 36 élus du Bassin en faveur de la mise en place de **REMPAR, le REseau MicroPolluants du Bassin d'ARcachon**.

Sur le modèle du **REPAR**, le SIBA est l'animateur central d'un réseau qui ambitionne de créer du lien entre (Figures 4 et 5) :

⁷ <https://www.siba-bassin-arcachon.fr/actions-environnementales/les-reseaux-de-surveillance-repar-et-rempar/repar>

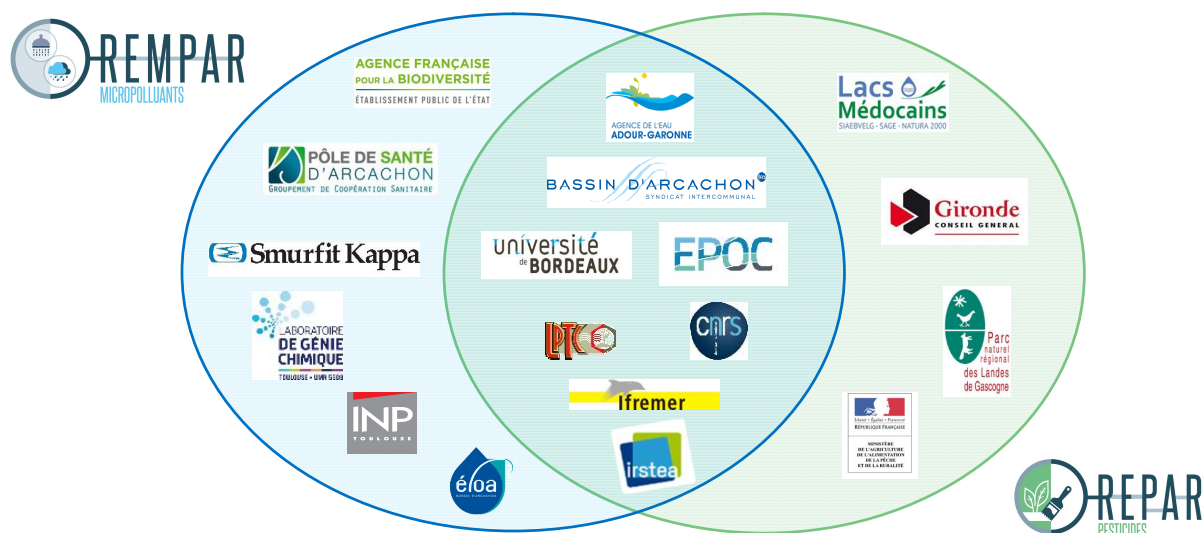


Figure 4. Les réseaux d'expertise REPAR et REMPAR.

- les partenaires scientifiques, initiateurs des actions au sein de **REMPAR** ;
- les partenaires industriels, qui impliqués dès l'origine du projet apportent leurs compétences ou les données utiles à la poursuite des objectifs du réseau ;
- les partenaires institutionnels, auxquels les actions initiées dans **REMPAR** ont vocation à apporter des réponses applicables à l'échelle d'un territoire ;
- les acteurs du site, utilisateurs finaux impliqués dans la préservation du Bassin, dont la présence et les critiques sont indispensables afin de transformer les acquis scientifiques en mesures concrètes.

2.5.2. Les partenaires et les objectifs de REMPAR

REMPAR est coordonné autour de 4 grands modules transversaux :

Le module cartographie : qui a vocation à identifier et tracer les sources de plusieurs familles de micropolluants (éléments trace métalliques, HAP, résidus de crèmes solaires, résidus médicamenteux, biocides...) sur le réseau d'eaux usées, dans les eaux douces et marines ainsi que dans les rejets d'eaux pluviales. Ce module est porté par le Laboratoire de Physico- et Toxicochimie de l'environnement (UMR CNRS 5805 EPOC, LPTC) pour la partie organiques et par le SIBA, en lien avec UT2A (Ultra-Traces Analyses Aquitaine) pour la partie métaux.

Le module traitement : qui vise à proposer des solutions de traitement adaptées en évaluant l'efficacité, l'utilité et le coût de procédés en conditions réelles (bassin de rétention pour les eaux pluviales), ou en pilote (bioréacteur à membrane pour le traitement des effluents hospitaliers). Ce module est porté par le SIBA pour les aspects eaux pluviales et par le Laboratoire de génie Chimique (UMR CNRS 5503 LGC) pour les aspects bioréacteur à membrane.

Le module impact : qui vise à proposer un cahier des charges pour un prototype de laboratoire mobile d'analyses écotoxicologiques et chimiques. Ce module a pour but d'étudier la toxicité des rejets hospitaliers et l'efficacité du bioréacteur pilote sur sa réduction. Il est porté par le LPTC et par l'équipe Ecotoxicologie Aquatique de l'UMR CBRS 5805 EPOC.

Le module sociétal : qui vise à adapter nos comportements en conséquence par la réalisation d'enquêtes de pratiques en vue d'identifier des leviers d'action pour la réduction à la source des micropolluants. Ainsi **REMPAR** ambitionne d'impulser des modifications dans les pratiques. Ce module est porté par l'unité de recherche Environnement, territoires et infrastructures (ETBX) de l'Irstea de Bordeaux.

Remarque : les modules de **REMPAR** sont en adéquation avec les orientations et dispositions du SDAGE 2016-2021 du bassin Adour-Garonne, et notamment l'orientation B « Réduire les pollutions » ; avec par exemple les dispositions B1 sur la définition de flux admissibles, B2 sur la réduction des pollutions dues au ruissellement d'eau pluviale, B8 sur l'impact des substances médicamenteuses et B37 sur la préservation de la qualité des eaux dans les zones conchylicoles.

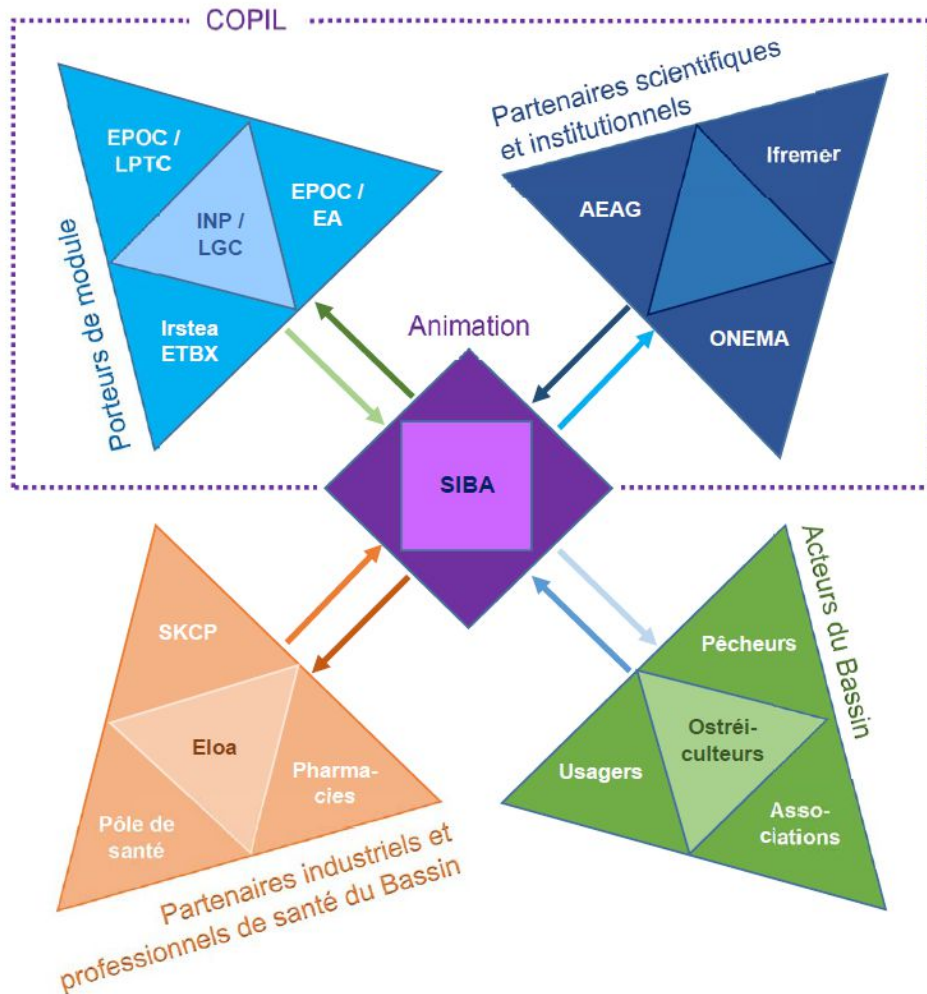


Figure 5. L'organisation du réseau REMPAR.

Enfin **REMPAR** a pour vocation de créer du lien entre les différents acteurs du territoire (collectivité, industriels, professionnels de santé, universitaires, acteurs économiques locaux et grand public) autour de la thématique des micropolluants dans les eaux (eaux naturelles, usées et pluviales) et de créer une culture commune. Il s'agit de croiser les regards de chacun sur l'eau, d'en comprendre les différents usages et de sensibiliser l'ensemble du territoire à sa préservation.

Depuis leur origine, le SIBA a donc mis en place, au cœur des réseaux **REPAR** et **REMPAR** des actions de communication et de médiation scientifique, afin de partager l'information acquise et de faire passer des messages en lien avec l'environnement et la qualité des milieux. Un **module communication** a donc vu le jour afin de rassembler et de présenter ces actions.

2.5.3. REMPAR, le « projet »

2.5.3.1. L'appel à projets

Face à la problématique grandissante des micropolluants, le Ministère de l'Ecologie, l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (Onema, aujourd'hui agence française pour la Biodiversité) et les agences de l'Eau, en partenariat avec le Ministère en charge de la santé ont lancé en 2013 un appel à projets « Lutter contre les micropolluants dans les eaux urbaines ». Le SIBA, en accord avec ses partenaires, a souhaité porter la candidature de **REMPAR** à cet appel à projets. Et c'est avec fierté qu'en septembre 2014, les élus du territoire, le SIBA et ses partenaires ont appris que **REMPAR** était lauréat au côté de 12 autres projets répartis sur l'ensemble du territoire national.

Les projets retenus mobilisent, sur 5 ans (2014 – 2018), des collectivités locales et leurs partenaires locaux privés (entreprises, PME/PMI) et/ou publics (universités, laboratoires de recherches) sur des initiatives innovantes allant des changements de pratiques des usagers et des professionnels et de leur acceptabilité jusqu'à la réalisation de nouvelles solutions techniques (développer des aménagements urbains pour la gestion des eaux pluviales, méthodes de diagnostic des pollutions...) prenant en compte la notion de coût /efficacité.

2.5.3.2. La mise en place de REMPAP en quelques dates

- 9 décembre 2013 : délibération et mise en place de la convention cadre de **REMPAR**.
- Décembre 2013 : réponse à l'appel à projets « innovations et changements de pratiques : Lutte contre les micropolluants d'origine urbaine. », 1^{ère} phase de sélection.
- Janvier 2014 : recrutement d'une personne par le SIBA pour coordonner **REMPAR**.
- Mars 2014 : 2^{ème} phase de sélection pour l'appel à projets.
- Septembre 2014 : **REMPAR** est lauréat de l'appel à projets.
- Décembre 2014 : recrutement par le SIBA d'un agent dédié aux aspects « eaux pluviales » du projet.
- Avril 2015 : Réunion de lancement du projet.

2.5.3.3. Le budget prévisionnel de REMPAP

Le budget prévisionnel de **REMPAR** est de 1 173 000 euros sur 4 ans. **REMPAR** est soutenu par l'agence française pour la biodiversité à hauteur de 412 000 € sur 4 ans (pour la partie « innovation ») et par l'Agence de l'Eau Adour-Garonne à hauteur de 295 000 € sur 4 ans (pour la partie « hors-innovation) du projet.

2.5.4. Les objectifs de REMPAP dans le cadre de l'appel à projets

REMPAR est un réseau et à ce titre s'inscrit dans l'optique d'un suivi et d'une expertise pérenne dans le temps. Dans le cadre de l'appel à projets, un premier volet d'actions a été initié pour la période 2014-2018. Ces actions, présentées dans la Figure 6 correspondent à plusieurs livrables attendus pour les différents module du projet :

- Le livrable 1.1. (*module cartographie*) : s'intéresse à la présence des contaminants métalliques et organiques dans les eaux marines du Bassin et les eaux douces de ses tributaires.
- Le livrable 1.2. (*module cartographie*) : traite de la présence des contaminants métalliques et organiques dans le réseau d'assainissement du Bassin.
- Le livrable 2.1. (*modules cartographie et traitement*) : s'intéresse à la contamination organique et métallique transportée par les eaux pluviales et évalue l'efficacité d'un bassin d'infiltration pour le traitement des eaux pluviales et son impact éventuel sur la nappe phréatique.
- Le livrable 2.2. (*module traitement*) : évalue l'efficacité d'un pilote de bioréacteur à membrane pour le traitement spécifique des effluents du Pôle de Santé d'Arcachon.
- Le livrable 2.3. (*module traitement*) s'intéresse à la comparaison des effluents du Pôle de Santé d'Arcachon avec les effluents urbains.
- Le livrable 3. (*module impact*) traite de la toxicité des effluents hospitaliers et de sa réduction par le pilote de bioréacteur. Il se propose également de définir le cahier des charges pour un prototype de laboratoire d'analyses écotoxicologiques et chimiques mobile.
- Le livrable 4. (*module sociétal*) présente les résultats des enquêtes de perception et de représentation du public et des professionnels de santé sur les résidus médicamenteux et les filtres UV issus des crèmes solaires.
- Le livrable 5. (*module communication*) présente les actions de communication et de sensibilisation initiées par le SIBA en lien avec les micropolluants
- Le livrable 6. présente au terme du projet, une synthèse des résultats de **REMPAR**.

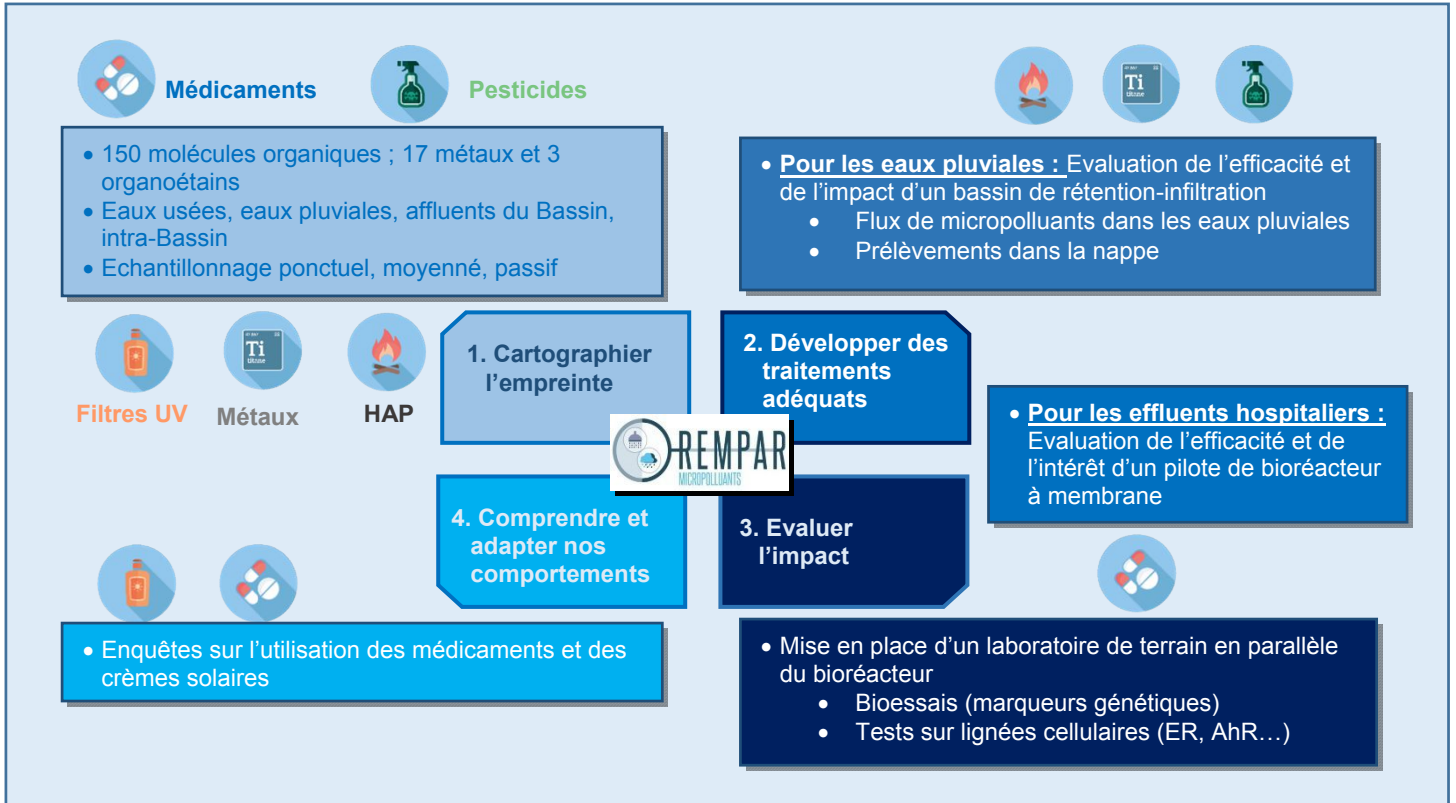


Figure 6. Les actions menées dans REMPAP et les micropolluants concernés

2.5.5. Objectifs du présent livrable

Le présent livrable fait partie du module cartographie et s'inscrit dans le volet « hors-innovation » tel que décrit par l'appel à projets. Il a pour objectif de proposer un état des lieux de l'imprégnation du Bassin d'Arcachon et de ses tributaires par plusieurs familles de micropolluants et si possible d'en tracer les sources.

3. Analyse de l’empreinte organique dans l’intra-Bassin – empreinte des filtres ultraviolets

3.1. Choix des molécules à suivre dans le cadre de REMPLAR

3.1.1. Suivis antérieurs à REMPLAR, le suivi des pesticides dans le cadre du REPAR

Les pesticides sont déjà suivis historiquement depuis 2010 dans le cadre du **REPAR**. Pour cartographier et suivre l’évolution dans le temps des pesticides dans les cours d’eau et les eaux du Bassin d’Arcachon, une centaine de molécules sont suivies et des prélèvements sont réalisés deux fois par mois de mars à octobre (période principale d’utilisation) et une fois par mois de novembre à février.



Figure 7. Points de prélèvements intra-Bassin (Points REPAR intra-Bassin et plages).

Sept points sont suivis régulièrement : trois sur les principaux cours d’eau du territoire : la Leyre, le canal des Etangs et le canal des Landes, et 4 dans l’intra-Bassin. Les points intra-Bassin (Figure 7) suivis dans le cadre du **REPAR** ont été sélectionnés pour être représentatifs des différentes masses d’eau du Bassin et sont situés à l’intersection des chenaux principaux :

- Le point Comprian est situé à l’extrémité est du chenal du Teychan, à l’intersection des chenaux de Comprian et de Lanton ; ce point est situé dans le panache de la Leyre ;
- le point Piquey est situé à l’extrémité du chenal de Piquey, aux intersections des chenaux d’Arés et de l’île aux oiseaux ;
- Le point Grand Banc est situé à l’intersection des 2 principaux chenaux du Bassin (Teychan et Piquey) ;
- enfin, le point Banc d’Arguin est situé sur la rive est du banc, dans la passe sud du Bassin.

A ce jour, plus de 700 prélèvements ont été réalisés qui ont permis de mieux comprendre les apports de pesticides en lien avec les différentes pratiques (épandages agricoles, utilisation d'antifouling) mais aussi en lien avec l'hydrodynamisme du Bassin ⁸.

3.1.2. Le choix des filtres UV

Plusieurs millions de flacons de crèmes solaires sont vendus en France tous les ans. Ces crèmes renferment des filtres ultraviolets (FUV). Il en existe deux types : les filtres organiques (ou chimiques) qui absorbent les rayons UV, et les filtres minéraux qui absorbent et renvoient la lumière ; ces derniers sont constitués de micro-pigments : dioxyde de titane ou oxyde de zinc et sont donc traités dans la partie « empreinte métallique » de ce livrable.

Les FUV peuvent se retrouver dans l'eau soit directement, lorsque les estivants se baignent, soit *via* les stations d'épuration des eaux usées (STEP), qui ne parviennent pas à éliminer totalement ces molécules. Une étude (Langford et Thomas 2008) menée en Norvège a montré que l'application de crème solaire par les estivants est bien à l'origine de la présence de plusieurs FUV dans les eaux du fjord d'Oslo. Danovaro *et al.* (2008) rapportent le rôle des FUV sur le blanchiment de coraux, de manière indirecte par atteinte des zooxanthelles (micro-algues symbiotiques des coraux). Plusieurs études rapportent également une activité de type perturbateur endocrinien de certains FUV ou de mélanges de FUV (Coronado *et al.* 2006 ; Kunz *et al.* 2006). Enfin, des travaux menés en Suisse (Buser *et al.* 2006) ont détecté la présence de deux types de FUV : le 4-MBC (4-méthylbenzylidène camphre) et l'octocrylène dans les tissus adipeux de truites de rivière de sept cours d'eau suisses en aval d'effluents de STEP.

Compte-tenu de son attractivité touristique, la question de l'imprégnation du Bassin par les FUV apparaît donc incontournable. La première série d'analyses réalisées dans le cadre de **REMPAR** a pour but de :

1. donner une première image de l'imprégnation des eaux du Bassin en FUV ;
2. servir de base à l'amélioration des méthodes analytiques.

3.2. Matériel et méthodes

3.2.1. Choix des sites

Quatre plages ont été choisies sur le Bassin : les plages de Pereire à Arcachon, La Hume à Gujan-Mestras, Graveyron à Audenge et Bety à Andernos-les-bains (Figure 7), par ailleurs suivies dans le cadre de la surveillance de la qualité bactériologique des eaux de baignade. Ces plages présentent des caractéristiques différentes : situation géographique, fréquentation, sédiment associé.

3.2.2. Molécules sélectionnées

Six molécules ont été sélectionnée pour le suivi des FUV dans les eaux du Bassin d'Arcachon : oxybenzone ou 2-hydroxy-4 méthoxybenzophénone (BP3) ; 2,4-Dihydroxybenzophénone (BP1) ; avobenzone ou Butylméthoxy-benzoylméthane (BM-DBM) ; diéthylamino Hydroxylbenzoyl Hexyl Benzoate (DHHB) ; octocrylène (OC) et éthylhexyl méthoxycinnamate (EHMC) (Tableau 2).

3.2.3. Campagnes réalisées

Quatre campagnes ont été conduites aux étés 2015 et 2016 et une à l'hiver 2017 (Tableau 3). Les prélèvements ont été effectués par les agents du SIBA de manière à combiner dans la mesure du possible marée haute, beau temps et fréquentation maximale des plages par les baigneurs.

3.2.4. Méthodologie d'échantillonnage

Des prélèvements pour l'analyse des phases dissoutes et particulières ont été réalisés dans des bouteilles en verre préalablement calcinées à 450°C pendant 6 heures pour éviter toutes contaminations. Des contenants en verre ont été choisis afin d'éviter tout effet d'adsorption et/ou relargage des FUV sur les parois du contenant.

⁸ <https://www.siba-bassin-arcachon.fr/actions-environnementales/les-reseaux-de-surveillance-repar-et-rempar/les-etats-de-vie-repar-et-rempar>

Des prélèvements de sédiments ont également été réalisés pour le cas où les teneurs en matières en suspension (MES) seraient trop faibles dans la colonne d'eau pour permettre l'analyse de la phase particulaire.

Tableau 2. Liste des filtres UV suivis dans les eaux du Bassin d'Arcachon.

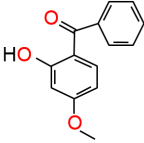
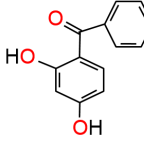
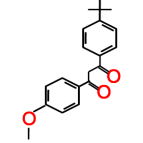
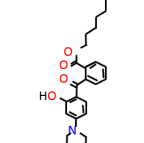
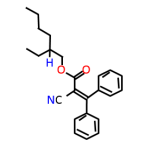
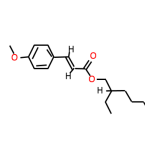
Composés	BP-3	BP-1	BM-DBM	DHHB	OC	EHMC
	Oxybenzone	2,4-Dihydroxy-benzophénone	Avobenzone	Diéthylamino Hydroxylbenzoyl Hexyl Benzoate	Octocrylène	Ethylhexyl Méthoxy-cinnamate
N° CAS	131-57-7	131-56-6	70356-09-1	302776-68-7	6197-30-4	5466-77-3
Structure Chimique						
Log Kow	3,79	3,2	4,56 / 4,51	-	6,88	5,80 / 6,1
Log BCF	1,52 - 2,20	1,037 - 1,929	2,05	-	4,6	2,24 - 2,64
Constante de Henry (atm.m ³ .mol ⁻¹)	1,5.10 ⁻⁸	2,65.10 ⁻¹¹	2.10 ⁻¹⁰	-	3.10 ⁻⁹	1,78.10 ⁻⁶ / 8,5.10 ⁻⁶
Solubilité eau 25°C (mg.L ⁻¹)	68,6	Insoluble 413,4 estimé	2,2	-	0,00381	0,155
NOEC / PNEC (µg.L ⁻¹)	PNEC 0,36	NOEC < 10	NOEC >10 Brooke et al, 2008	-	NOEC 0,89 Brooke et al, 2008	PNEC 0,19

Tableau 3. Campagnes de prélèvements des filtres UV.

Code campagne	Sites d'échantillonnage	Echantillonnage	Dates
Plage ETE 2015	Pereire/La Hume Graveyron/Betey	Ponctuel	23 juillet 2015
			10 août 2015
Plage ETE 2016	Pereire/La Hume Graveyron/Betey	Ponctuel	27 juillet 2016
			17 août 2016
Plage HIVER 2017	Pereire/La Hume Graveyron/Betey	Ponctuel	Du 3 au 30 mars 2017

3.2.5. Préparation de l'échantillon

3.2.5.1. Matrices analysées

Après prélèvement, les échantillons d'eau sont filtrés sur filtre WHATMAN en fibre de verre à un seuil de coupure de 0,7 µm (GF/F) afin de séparer la phase dissoute de la phase particulaire. Les échantillons de sédiments ont été congelés, puis lyophilisés avant l'analyse afin de s'affranchir de la teneur en eau.

3.2.5.2. Réactifs

Les FUV proviennent de chez Cluzeau Info Labo et de chez Sigma Aldrich. Tous les solvants employés, acétone (Scharlau), dichlorométhane (DCM) (Acros Organics), méthanol (MeOH) (JT Backer), acétonitrile (ACN) (JT Backer) sont de qualité HPLC grade.

3.2.5.3. Protocoles d'extraction du dissous

Les échantillons sont purifiés et reconcentrés par extraction sur phase solide dans les conditions suivantes : 200 mL d'échantillons sont pesés dans des bouteilles en verre, le pH est ajusté à 2 avec de l'acide chlorhydrique (contrôle au papier pH). Les étalons internes sont ensuite introduits dans les échantillons. Les cartouches SPE (OASIS HLB 6cc 200 mg) sont conditionnées par 2*5 mL de méthanol puis 2*5mL d'eau Mili-Q pH2. Les échantillons sont ensuite déposés au goutte à goutte sur les cartouches. Les cartouches sont séchées sous vide puis l'élution est réalisée avec 2*5mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane (50/50). L'éluat est ensuite reconcentré sous flux d'azote à 50°C. Lorsqu'il ne reste plus que quelques gouttes, il est repris dans 300 µL d'acétonitrile.

3.2.5.4. Contrôle qualité

Plusieurs points sont vérifiés pour valider la manipulation. Des échantillons enrichis en natifs et en étalons internes permettent la vérification du protocole par le calcul des rendements d'extraction et des limites de quantification (LQ). La LQ étant la plus faible concentration d'un composé à analyser dans un échantillon qui puisse être quantifiée. Des blancs (eau Mili-Q enrichie en étalons internes) sont également réalisés pour chaque manipulation afin d'estimer les contaminations apportées par le protocole suivi et par le manipulateur.

3.2.6. Méthode analytique

L'analyse des FUV est réalisée en chromatographie phase liquide. En sortie de colonne, une fois séparées, les molécules sont dirigées vers la source d'ionisation, qui est une source électrospray (ESI) utilisée pour les FUV en mode d'ionisation positive. L'analyseur employé est un spectromètre de masse en tandem (triple quadripôle) de chez Agilent. Les composés sont analysés en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring). La molécule parent est isolée dans le premier quadripôle de l'analyseur pour ensuite être fractionnée dans une chambre de collision. Un des ions produits de la molécule parent ciblée est ensuite sélectionné dans un deuxième quadripôle. Le mode MRM permet donc de sélectionner les transitions caractéristiques des molécules recherchées. Les deux transitions les plus intenses sont retenues comme transitions de quantification et de confirmation.

L'identification des composés se fait selon quatre critères : son temps de rétention, sa transition de quantification (TQ), sa transition de confirmation (TC), et enfin le rapport des aires TQ/TC conformément à la législation européenne (2002/657/CE).

3.2.6.1. Limites de quantification (LQ)

La gamme des limites de quantification (LQ) obtenues sur les FUV pour les différentes matrices analysées (Tableau 4). Les LQ correspondent, pour chaque composé, à la plus haute concentration pour laquelle le rapport de la quantité présente dans l'échantillon sur la quantité présente dans le blanc est inférieur à 10.

Tableau 4. Limites de quantifications (LQ) pour les filtres-UV.

Classe	LQ dissous (ng.L ⁻¹)	LQ particulaire (ng.g ⁻¹)	LQ sédiment (ng.g ⁻¹)
avobenzone (BM-DBM)	12	4	0,5
BP-1	5	3	0,6
DHHB	2	40	2,0
EHMC	40	50	9,0
octocrylène (OC)	11	6	2,0
oxybenzone (BP3)	2	4	0,5

3.2.6.2. Contrôle qualité

Pour vérifier la justesse de la technique d'analyse employée, des solutions contenant l'ensemble des composés à doser et des étalons internes en quantités connues sont injectées au cours de la séquence d'analyse et sont dosées comme des échantillons inconnus. Ces solutions permettent également le contrôle des limites de quantification instrumentales.

3.3. Résultats et discussion

La Figure 8 présente la proportion des 6 FUV analysés dans la phase dissoute des eaux de baignade pour les 5 campagnes réalisées en été 2015, été 2016 et hiver 2017.

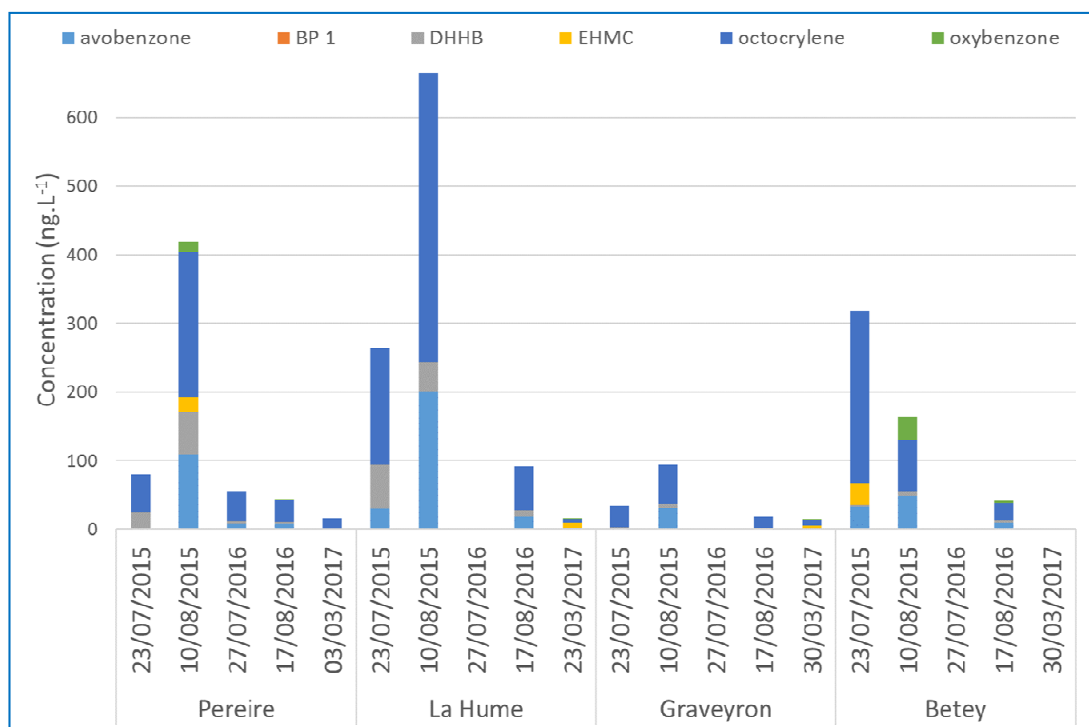


Figure 8. Niveau et empreinte de contamination de la phase dissoute des plages du Bassin d'Arcachon en filtres UV en été 2015, été 2016 et hiver 2017.

L'empreinte de contamination observée sur la phase dissoute des différents prélèvements d'eau montre que **l'octocrylène, composé fortement présent dans les crèmes solaires, est le composé dominant** (plus de 50% ici contre 40% environ dans les eaux usées, Cf. livrable 1.2.). L'avobenzon (BP3) et le DHHB, eux aussi présents dans les crèmes solaires, sont également retrouvés de façon significative dans la phase dissoute (autour de 25% et 10% respectivement). En termes de concentrations totales en FUV retrouvées dans la phase dissoute, les valeurs sont plus élevées à l'été 2015 qu'à l'été 2016, et les concentrations en FUV retrouvées varient d'une plage à l'autre. **Dans les prélèvements réalisés en fin d'hiver 2017, les FUV sont détectés sur 3 des 4 plages et présentent des niveaux de concentration plus faible, de l'ordre de 10 ng.L⁻¹.**

La Figure 9 présente la proportion des 6 FUV analysés dans la phase particulaire des eaux de baignade pour les 5 campagnes réalisées en été 2015, été 2016 et hiver 2017. **L'empreinte de contamination reste dominée par l'octocrylène et l'avobenzon, mais on voit apparaître une proportion significative d'EHMC.** Cette présence préférentielle de l'EHMC sur la phase particulaire peut être expliquée par son hydrophobicité (Log Kow entre 5,8 et 6).

La Figure 10 présente la proportion des 6 FUV analysés dans le sédiment des 4 sites échantillonnés. **Le profil de contamination est similaire à celui observé dans la phase particulaire** avec une domination de l'octocrylène, suivi par l'avobenzon (BP3) et le DHHB. On note également la présence de l'EHMC sur les sites du Betey et de Peireire.

La Figure 11 synthétise les niveaux de concentration retrouvés pour chaque molécule suivie dans les différentes matrices analysées illustrant bien la **dominance de l'octocrylène, de l'avobenzon (BP 3) et du DHHB dans tous les compartiments et la détection d'EHMC dans les phases particulaire et sédimentaire.**

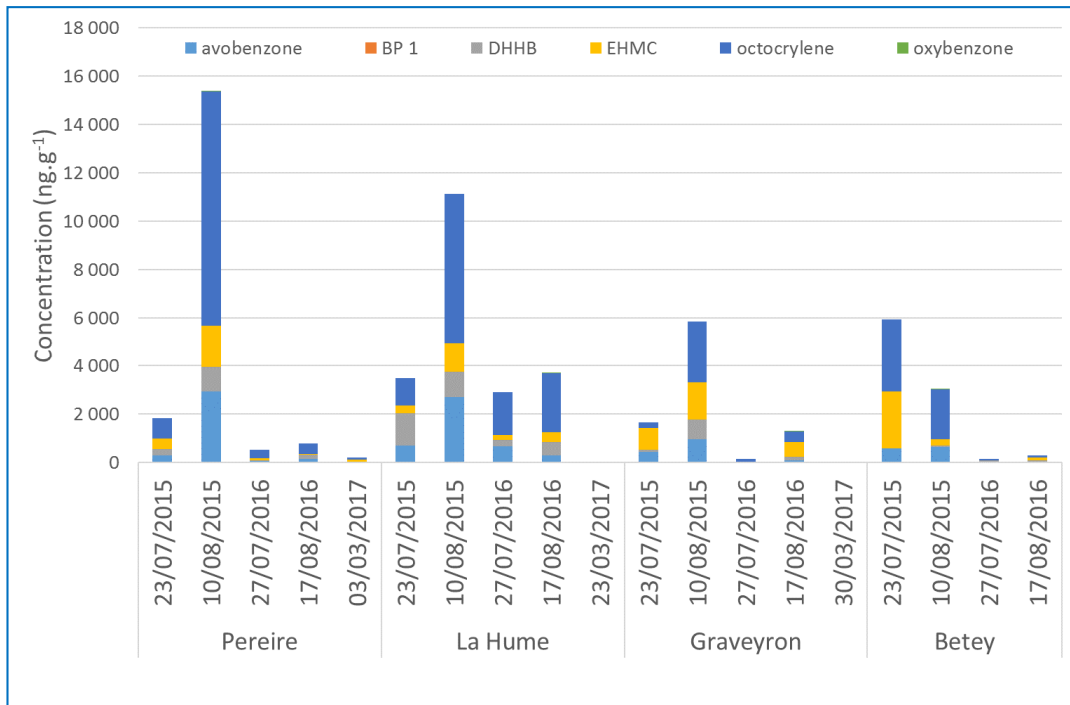


Figure 9. Niveau et empreinte de contamination des plages du Bassin d’Arcachon en Filtres UV en été 2015, été 2016 et hiver 2017 dans la phase particulaire.

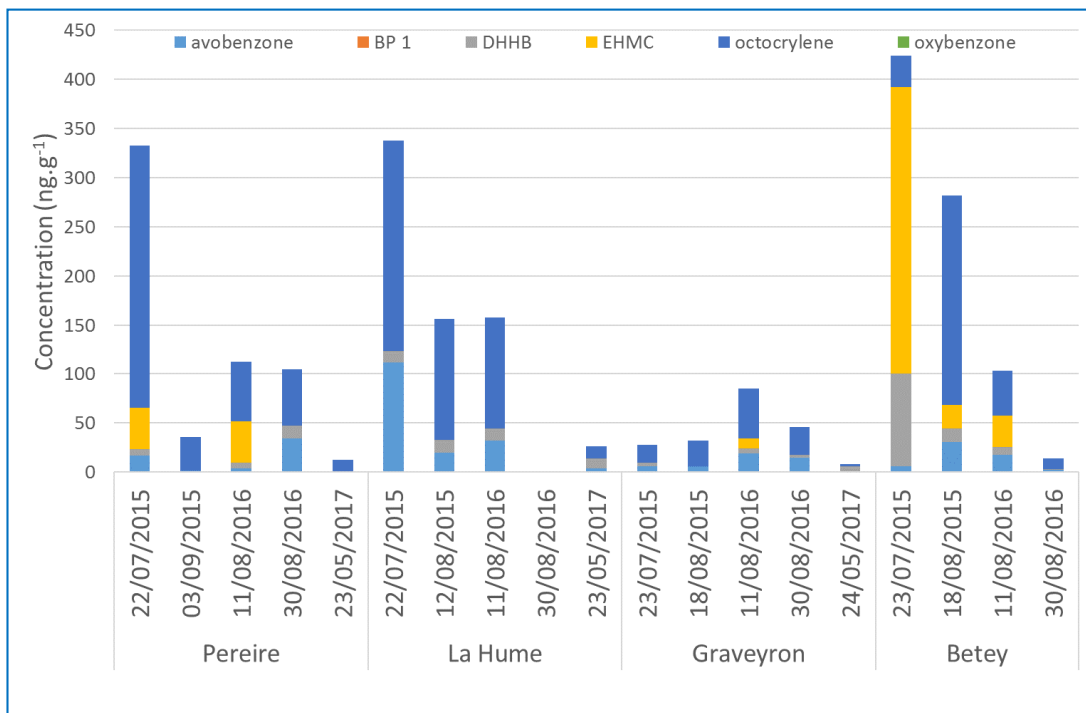


Figure 10. Niveau et empreinte de contamination des plages du Bassin d’Arcachon en Filtres UV en été 2015, été 2016 et hiver 2017 dans le sédiment.

Ces premières données de contaminations en FUV dans le Bassin d'Arcachon montrent également **la forte variabilité à la fois temporelle et géographique des concentrations retrouvées** : de quelques ng.L⁻¹ à plus de 400 ng.L⁻¹ pour l'octocrylène par exemple, selon la plage échantillonnée, la saison considérée, les conditions météorologiques et le nombre d'estivants. Un tableau donné en ANNEXE A récapitule les conditions météorologiques et la fréquentation des plages ; on remarque notamment que les concentrations les plus élevées (Pereire et La Hume au 10/08/2015) coïncident avec un fort ensoleillement et un pic d'estivants et notamment de baigneurs au moment du prélèvement. Egalement, les concentrations plus faibles mesurées à l'été 2016 peuvent être liées aux conditions météorologiques moins favorables à la baignade lors des prélèvements (ciel nuageux, fréquentation plus faible), même si le lien de causalité reste à confirmer.

Il est également à noter que, bien qu'il y ait à ce jour peu de travaux sur la présence des FUV dans les eaux de baignade pour contextualiser ces premières données, **les valeurs retrouvées sont globalement cohérentes avec la bibliographie**. En effet, des études réalisées par Balmer (2005) au mois d'août ont montré que les concentrations en oxybenzone peuvent atteindre 118 ng.L⁻¹ dans les eaux des lacs suisses. En revanche, l'EHMC et l'octocrylène n'y sont pas quantifiés. Langford et Thomas (2008) ont recherché plusieurs FUV dont l'oxybenzone, l'EHMC et l'octocrylène, dans des eaux marines sur des sites d'activités récréatives liées à l'eau en Norvège, en mai et juillet. L'étude montre que la contamination en FUV connaît un pic en été avec des concentrations en avobenzone allant de quelques ng/L à 440 ng/L ; des concentrations en octocrylène pouvant aller jusqu'à 7300 ng.L⁻¹ ; et des concentrations en EHMC de plusieurs centaines de ng.L⁻¹. De même, dans son étude portant sur l'accumulation des FUV par des moules dans la mer Méditerranée et dans l'océan Atlantique, Bachelot (2010) montre que les concentrations en FUV sont maximales en période estivale sur des plages de villes et considérées comme protégées des vagues et des courants.

3.4 Synthèse

- ***En été, sur les plages du Bassin, les Filtres UV sont détectés à hauteur de plusieurs centaines de ng/L dans la phase dissoute et plusieurs centaines de ng/g dans la phase particulaire.***
- ***On note la dominance de l'octocrylène, de l'avobenzone et du Diéthylamino Hydroxylbenzoyl Hexyl Benzoate (DHHB) dans tous les compartiments et la détection d'EHMC dans les phases particulaire et sédimentaire.***
- ***Les résultats montrent une forte variabilité à la fois temporelle et géographique des concentrations retrouvées. Cette variabilité semble être en lien avec l'affluence de baigneurs et les conditions météorologiques.***
- ***On note également la présence de faibles teneurs en FUV en hiver, de l'ordre de la dizaine de ng/L.***

3.5 Perspectives

Ces premières données d'occurrence en FUV dans les eaux du bassin d'Arcachon démontrent la présence de FUV dans le milieu et posent la question de leur devenir environnemental et de leur impact sur le milieu.

De façon à confirmer et compléter des données de contamination pour les plages du Bassin et à optimiser une méthode d'analyse automatisée pour les FUV (type SPE online couplée à la chromatographie liquide), des campagnes d'analyses supplémentaires ont été mises en place lors de la saison estivale 2018 (Cf. paragraphe 8.2.).

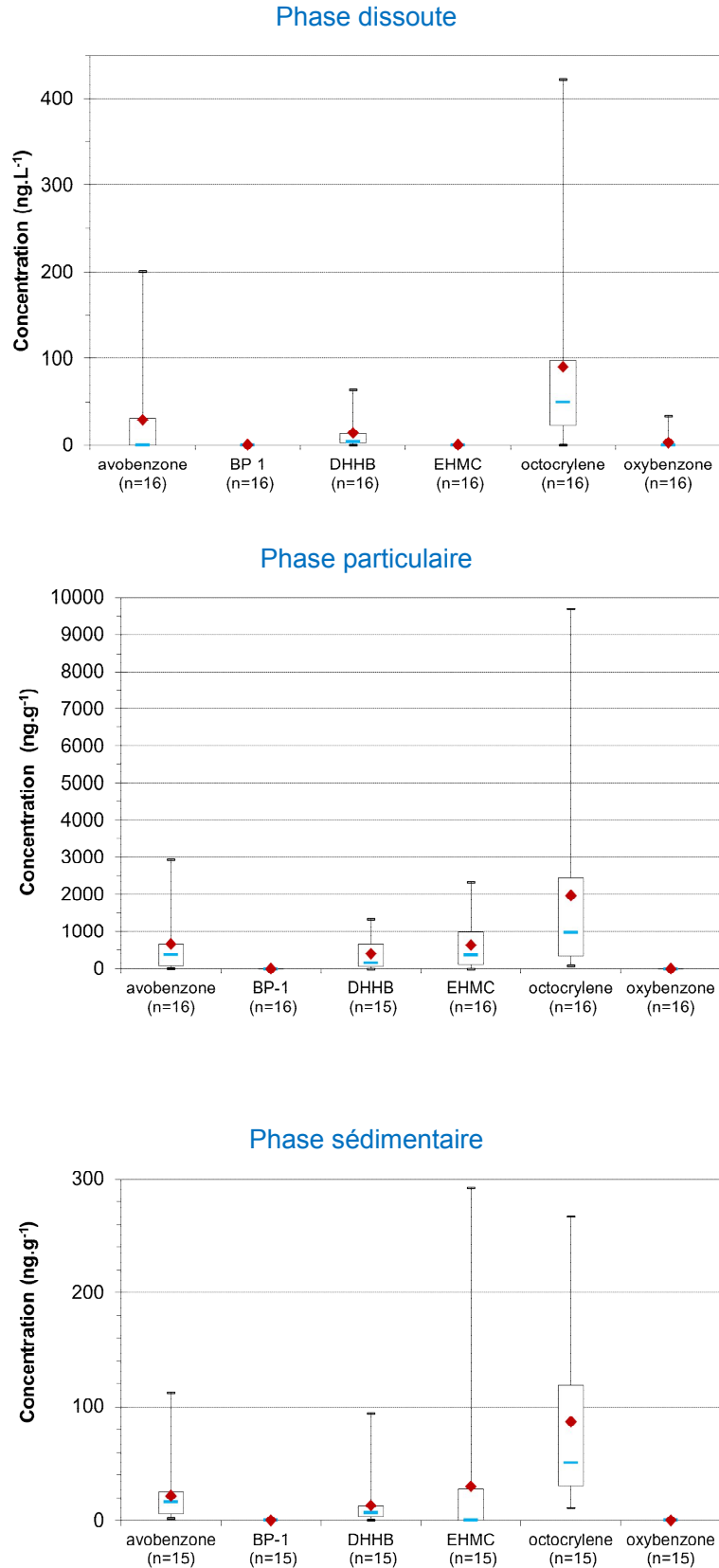


Figure 11. Gamme de concentrations en FUV dans la phase dissoute, particulaire et sédimentaire durant les étés 2015 et 2016 sur les plages de Pereire à Arcachon, La Hume à Gujan-Mestras, Graveyron à Audenge et Bety à Andernos-les-bains.

4. Analyse de l’empreinte métallique dans l’intra-Bassin - analyses ponctuelles

4.1. Contexte et objectifs

4.1.1. Rappel sur le suivi du cuivre réalisé dans le cadre du REPAR

Les enquêtes menées dans le cadre du second volet d’actions du **REPAR** « Connaître les usages sur le territoire » ont montré la présence récurrente de cuivre à action biocide dans les peintures antifouling : cuivre métallique, oxyde de cuivre, thiocyanate de cuivre et cuivre pyrithione.

Par ailleurs, en 2012 Ifremer a informé le **REPAR** sur des concentrations en cuivre en augmentation dans les huîtres (Ifremer 2012). Or, la concentration en cuivre extrapolée pour les eaux du Bassin à partir de ces données « huîtres » du ROCCH était susceptible de dépasser la concentration prédite sans effet (PNEC) ; il a donc été décidé en 2013 d’ajouter le cuivre à la liste des molécules (pesticides organiques) déjà suivies par ce réseau.

4.1.2. Objectifs des suivis dans REMPLAR

Les objectifs étaient de compléter le suivi réalisé dans **REPAR** par un screening sur un panel élargi d’éléments traces métalliques afin de cibler ceux pouvant nécessiter une attention et/ou des mesures de gestion particulières.

En parallèle, une analyse ciblée sur des plages du Bassin a été menée pour évaluer la contamination métallique et notamment la présence de titane et de zinc, métaux couramment utilisés comme filtres minéraux dans les crèmes solaires. Les filtres minéraux (également appelés filtres physiques ou inorganiques) correspondent à des pigments blancs qui n’absorbent pas mais diffusent la lumière du visible. L’oxyde de zinc (ZnO) et le dioxyde de titane (TiO₂) sont les deux matériaux le plus souvent utilisés dans les crèmes solaires.

4.2. Matériel et méthodes

Les prélèvements ont été réalisés par les équipes du SIBA et les analyses confiées au laboratoire UT2A. Basé à Pau, UT2A est un centre de transfert technologique spécialisé en chimie analytique.

4.2.1. Choix des sites

Il a été décidé de mener des campagnes de screening sur les points **REPAR** et sur les plages. L’ensemble des points suivis est présenté dans le paragraphe 3.1.1. (Cf. Figure 7).

4.2.2. Campagnes réalisées

Le Tableau 5 récapitule l’ensemble des campagnes réalisées, 3 sur les points **REPAR** et 3 sur les plages.

Tableau 5. Synthèse des campagnes de prélèvements réalisées.

	23/07/2015	10/08/2015	27/08/2015	24/08/2015	27/10/2015	14/11/2016
Points REPAR			X		X	X
Plages	X	X		X		

4.2.3. Préparation du flaconnage, prélèvement des échantillons et logistique de transport

La mesure des concentrations en éléments traces implique une représentativité durable des échantillons notamment en s’affranchissant de la contamination résiduelle provenant des flaconnages, des filtres et des consommables de laboratoire. La procédure de décontamination mise en place par UT2A repose sur les étapes suivantes :

- rinçage préliminaire du flacon avec de l'eau ultra-pure (18,2 MΩ.cm) ;
- premier bain de décontamination à l'acide nitrique 10% durant une heure aux ultra-sons ;
- deuxième bain de décontamination à l'acide nitrique 10% durant une heure aux ultra-sons ;
- dernier bain de décontamination à l'eau ultra-pure ;
- séchage du matériel sous hotte à flux laminaire à température ambiante.

Le matériel est ensuite conditionné, en salle blanche de classe ISO7, dans des sacs en polyéthylène individuels et stockés en armoire fermée dédiée aux analyses de traces.

Le SIBA a réalisé l'ensemble des opérations de prélèvement d'échantillons à l'aide du flaconnage conditionné par l'UT2A. L'échantillon a été prélevé directement dans le flacon de prélèvement. Le flacon a été rincé au minimum 3 fois par agitation avec l'échantillon à prélever avant de réaliser l'échantillonnage.

Après prélèvement, les échantillons sont placés dans des glacières réfrigérées puis envoyés le jour même à UT2A pour réception le lendemain matin. A réception des échantillons, les flacons sont enregistrés dans le logiciel de traçabilité (LIMS) et stockés à la température +4°C (chambre froide). Un avis de réception est émis automatiquement, rapportant notamment la date de réception, les références des échantillons, et les analyses à réaliser.

4.2.4. Traitement des échantillons

Tous les échantillons sont filtrés sur une membrane PVDF (fluorure de polyvinylidène) de 0,45 µm à l'aide d'une unité de filtration en polypropylène connectée à une pompe à vide. Le filtre vierge et décontaminé (selon la procédure interne d'UT2A) est préalablement pesé à la précision de 0,1 mg.

Le filtrat ou phase dissoute est récolté dans des flacons en polypropylène de 50 mL décontaminés, acidifiés à 1% avec de l'acide nitrique 70% de très haute pureté analytique (JT Baker – Ultrex). Durant la session de filtration, trois essais à blanc sont réalisés afin de contrôler le niveau de contamination des manipulations.

Le filtre est ensuite rincé avec de l'eau ultra-pure (Résistivité 18,2 MΩ.cm) afin d'éliminer les sels résiduels, séché à température ambiante sous une hotte à flux laminaire, pesé précisément à 0,1 mg près et stocké dans des boîtes de pétri décontaminées.

Pour l'analyse de la phase particulaire, les filtres sont minéralisés en milieu acide nitrique et acide fluorhydrique dans des réacteurs en téflon, sous champ micro-ondes en système fermé (appareil CEM MARS). Pour chaque cycle de minéralisation, deux blancs de minéralisations sont réalisés dans les mêmes conditions.

4.2.5. Analyse des éléments traces – méthodologie

4.2.5.1. Eléments analysés et limites de quantification

Les analyses en intra-Bassin ayant une vocation de screening, l'analyse d'un large panel d'éléments a été souhaitée. Le Tableau 6 suivant liste les éléments suivis dans **REMPAR** avec les limites de quantification associées.

Tableau 6. Eléments traces métalliques suivis dans REMPAR et limites de quantification associées

Eléments	Ag	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sn	Ti	V	Zn
Phase Dissoute (µg/l)	0,1	20	0,5	0,1	0,5	2	1	20	5	1	0,5	2	0,5	0,2	2	0,2	10
Phase Particulaire (mg/kg)	2	200	5	0,5	2	20	10	100	10	0,02	1	15	2	5	20	5	50

4.2.5.2. Méthodologie

Les échantillons filtrés et de MES minéralisés sont analysés par deux techniques complémentaires :

La technique ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique à plasma induit) pour le dosage des éléments à des teneurs comprises dans une gamme de 20 µg/L à 10 mg/L. Les analyses sont réalisées selon les recommandations de la norme NF EN ISO 11855 sur un appareil Spectro Arcos.

La technique ICP-MS (spectrométrie de masse à plasma induit) pour les échantillons dont les teneurs élémentaires sont inférieures au seuil de 20 µg/L. Cette technique plus sensible présente des seuils de quantification qui sont de l'ordre de 0,01 à 1 µg/L en fonction des éléments et de la nature des échantillons.

Les analyses par ICP-MS des échantillons dissous et de MES minéralisée sont réalisées selon les recommandations de la norme ISO 17294-2 sur un appareil Thermo X series 2 pour la phase dissoute et un appareil AGILENT Technologies AT 7500 CCT pour la phase particulaire.

Remarque sur l'analyse des eaux salines par ICP-MS :

Le traitement des échantillons d'eau marine présente certaines contraintes analytiques.

1. Un facteur de dilution minimal de 10 doit être appliqué afin de ne pas détériorer l'interface de l'instrument et assurer une session d'analyse durable. En effet, un dépôt de sel caractéristique peut obstruer partiellement, voire totalement, l'entrée des éléments dans le système de détection.
2. Egalement, ces échantillons représentent une importante source d'interférences polyatomiques (liées à l'abondance des éléments Na, Cl ou Ca) qui peut conduire à une surestimation, notamment sur les éléments As, Cr, Cu, Fe et V. L'utilisation d'un dispositif de collision réaction permet de limiter ces interférences.
3. Enfin, la variation de salinité d'un échantillon à l'autre produit une variabilité dans la mesure. L'utilisation du rhodium comme étalon interne peut corriger dans une certaine mesure cette variabilité.

4.2.6. Synthèse

Tableau 7. Synthèse du protocole utilisé pour le prélèvement, le transport et l'analyse des ETM.

Prélèvement	Flaconnage	Transport	Filtration	Minéralisation des filtres	Analyse
Echantillon ponctuel	Polyéthylène décontaminé à l'acide nitrique	Glacières réfrigérées, temps inférieur à 24h	Membrane PVDF 0.45 µm	Digestion à l'acide nitrique et fluorhydrique sous micro-ondes (CEM-MARS)	ICP-AES ou ICP-MS

4.3. Résultats pour la phase dissoute

Remarques préliminaires :

1. Dans le traitement des résultats, lorsque pour un site, un métal n'est détecté dans aucune des campagnes, ses concentrations sont considérées nulles. A l'inverse, si un métal est quantifié au moins une fois, les éventuelles données <LQ sont fixées à la valeur de LQ/2.
2. Pour l'analyse des résultats de la phase dissoute, seuls les résultats de campagnes sur les plages ont été utilisés. En effet, les résultats obtenus sur 2 des 3 campagnes effectuées sur les points **REPAR** sont sujets à caution suite à des problèmes survenus lors du transport des échantillons.

4.3.1. Filtres solaires minéraux - zinc et titane

Pour les 3 campagnes réalisées sur les plages, **les résultats pour le Zn et le Ti sont en dessous des limites de quantification**, contrairement aux filtres organiques qui ont systématiquement été détectés sur les plages du Bassin.

Cela est probablement lié à une LQ associée trop élevée (respectivement 2 et 10 µg/l pour Zn et Ti) par rapport aux teneurs où ils sont présents dans le milieu.

4.3.2. Autres éléments

Sur l'ensemble des ETM analysés, seuls 5 ont été quantifiés sur les plages : As, Co, Mn, Mo et V, les résultats sont présentés dans la Figure 12.

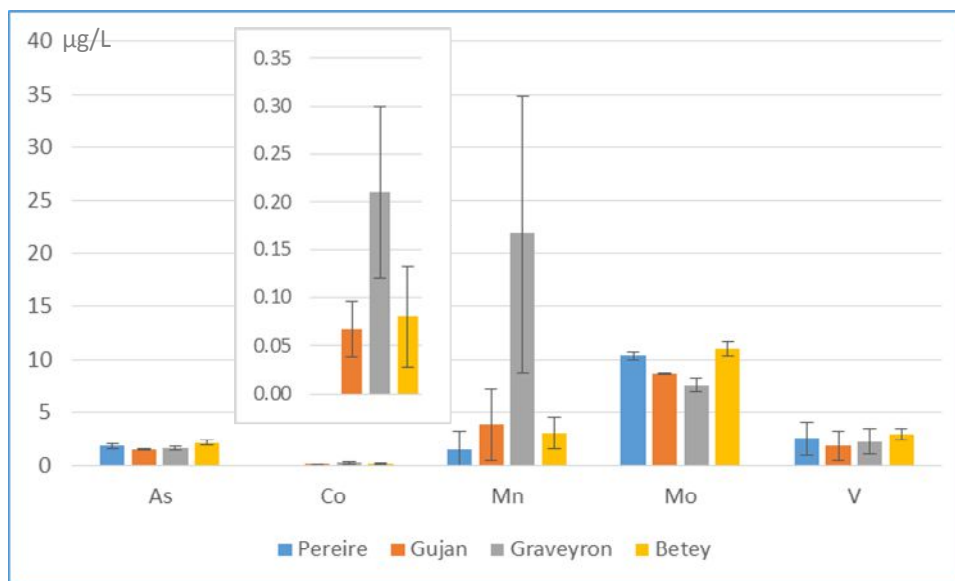


Figure 12. Concentrations moyennes dissoutes (n=3 campagnes de prélèvements) et écart-types, en µg/L pour les éléments traces métalliques détectés sur les plages du Bassin.

Arsenic : L'arsenic est présent dans la nature, en particulier dans les roches, celles-ci renfermant plus de 99 % de l'arsenic présent dans la croûte terrestre sous forme de minerais (www.ineris.fr/substances/fr). L'arsenic et ses composés minéraux ont de très nombreuses applications industrielles ou agricoles. La bioaccumulation de l'arsenic varie en fonction des niveaux trophiques et est plus importante chez les organismes marins.

Les teneurs en As mesurées ici sont comparables sur toutes les plages et sont de l'ordre de 1.7 µg/L ; ce qui correspond aux teneurs habituellement retrouvées dans les eaux océaniques et qui se situent le plus souvent entre 0,5 et 2 µg/L (Michel, 1993).

Cobalt : Le cobalt est présent dans la nature où il représente environ 0,002 % de la croûte terrestre. Il est souvent associé au nickel, à l'argent, au plomb et au cuivre. Les teneurs sont faibles et varient en fonction des plages. Co n'a pas été détecté à Pereire, une seule fois sur 3 à La Hume et au Bety mais lors des 3 campagnes à Graveyron à des teneurs variant entre 0,1 et 0,3 µg/L. Les niveaux de concentrations relevés dans la littérature scientifique varient de 0,01 nM soit 0,6 ng/L (pour des eaux océaniques) à 3,32 nM soit 0.2 µg/L pour des eaux côtières (Santos-Echeandia *et al.*, 2012).

Manganèse : C'est le 12^{ème} élément le plus abondant de la croûte terrestre. Il est utilisé en industrie pour faire des alliages de métaux et est aussi utilisé sous forme de dérivé organique dans deux fongicides : le mancozèbe et le manèbe. Selon l'INERIS (www.ineris.fr/substances/fr), les rejets industriels et le lessivage par les eaux de pluie des décharges et des sols constituent les principales sources de contamination des eaux. Pour les sols, les décharges contenant du manganèse sont la principale source de contamination.

Les concentrations de Mn mesurées en pleine mer varient de 0,4 à 10 µg/L. Dans la mer du Nord, l'océan Atlantique Nord-Est, la Manche et l'océan Indien, la teneur en manganèse varie entre 0,03 et 4,0 µg/L. Enfin, les niveaux trouvés dans les eaux côtières de la mer d'Irlande et de la mer du Nord au large des côtes du Royaume-Uni varient de 0,2 à 25,5 µg/L (voir <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad63.htm#4.1> pour revue). Le Mn est retrouvé au niveau des 4 plages échantillonnées mais est présent en concentrations plus importantes sur la plage de Graveyron : sur 2 des 3 prélèvements, il est quantifié à hauteur de 30 µg/L contre des valeurs comprises entre 1,5 et 4 µg/L pour les autres sites. Cette différence ne peut pour le moment être expliquée. Il peut s'agir d'une source anthropique mais la possibilité d'une origine naturelle n'est pas à exclure : les sols du Bassin d'Arcachon et des Landes en général sont riches en un grès constitué de Fe, de Mn et d'Al : l'alios. Toutefois, l'ensemble des concentrations mesurées au niveau des plages du Bassin, y compris celles mesurées à Graveyron restent dans l'ordre de grandeur des valeurs retrouvées dans la littérature scientifique.

Pour Co et Mn, les teneurs plus élevées relevées au niveau de la plage de Graveyron sont cohérentes avec les résultats des suivis par DGT qui montrent un gradient de concentration pour ces métaux vers la partie orientale du Bassin (Cf. chapitre 5).

Molybdène : Mo est un métal appartenant aux éléments de transition. Il est le principal métal de transition retrouvé en milieu marin. Il intervient dans de nombreux processus biologiques, en particulier dans la réduction des nitrates et dans la fixation de l'azote ; il est ainsi un nutriment essentiel pour le phytoplancton.

Le bruit de fond océanique est estimé à 105 nmol/L (Bruland, 1983) soit environ 10 µg/L. Les teneurs observées dans le Bassin, du même ordre de grandeur que ce bruit de fond, sont similaires quel que soit le point échantillonné.

Vanadium : On peut retrouver ce métal dans les différents compartiments de l'environnement, principalement en raison de sources naturelles ou par la combustion de charbon et de pétrole ; V (comme Ni), est un métal naturellement présent dans le pétrole brut. C'est également un métal très utilisé en métallurgie pour fabriquer des aciers spéciaux et autres alliages ayant une forte résistance mécanique et/ou à la corrosion ainsi que dans l'industrie chimique. La majorité du vanadium produit est donc utilisé dans l'industrie de l'acier sous forme d'alliage (www.ineris.fr/substances/fr).

Les données de l'INERIS (www.ineris.fr/substances/fr/substance/getDocument/2858) sur la présence du vanadium dans les mers rapportent des études faisant état de valeurs moyennes en V dissous de 1 à 3 µg/L (avec des pics pouvant atteindre des valeurs de 30 µg/L). Les teneurs mesurées sur les plages sont comparables quel que soit les sites et sont de l'ordre de 2,5 µg/L. Ces résultats suggèrent que l'on se trouve pour ce métal dans le bruit de fond océanique.

4.4. Résultats pour la phase particulaire

Les résultats pour la phase particulaire sont présentés détaillés par site dans la Figure 13 et de manière synthétique dans les Tableaux 8 et 9.

Sur les 17 ETM analysés, 8 ont été détectés dans l'ensemble des échantillons et à chaque campagne (Tableau 8). Hg et Ag ne sont jamais détectés. Mo, Cd et Sn ne sont quantifiés que par intermittence, notamment Sn dans seulement 3 prélèvements et Cd dans 5.

Les concentrations particulières mesurées dans le Bassin sont du même ordre de grandeur que celles issues de la littérature (Tableau 8) pour des eaux côtières et pour le milieu océanique pour Cu, Pb Ni et Zn. Pour Co, Al, et Cd les moyennes mesurées sont dans les valeurs hautes de ce qui est rapporté dans la littérature.

Pour Cd, il convient de noter que, outre sa faible fréquence de détection, les valeurs élevées mesurées proviennent d'une seule et même campagne réalisée sur les plages (campagne de prélèvement du 23/07/2015). Il est possible que ces valeurs plus élevées :

- soient liées à une contamination lors de la chaîne de prélèvement et de traitement de l'échantillon ;
- soient le résultat d'incertitudes dans le calcul des concentrations particulières liées aux faibles teneurs en MES du milieu associées au faible volume d'échantillon utilisé lors de l'étape de filtration (volume inférieur à 500 mL).

Ainsi, si l'on ne tient pas compte de cette campagne, tous les autres résultats sont inférieurs à la LQ (comprise entre 0.5 et 1 mg/kg selon les campagnes) sauf dans un cas où la valeur mesurée est de 0,76 mg/kg.

Lla mise en regard des résultats sur les différents points (Figure 13) suggère qu'il n'y a de différence entre les différents points et pas de gradient vers le fond du Bassin. Il s'agit ici d'une première observation basée sur un nombre limité de résultats (n=3) et qui demandera à être complétée par d'autres analyses.

4.5. Synthèse

- **Les résultats des analyses ponctuelles réalisées dans REMPARG ne montrent pas d'anomalies pour les éléments traces métalliques, que ce soit pour la phase dissoute ou particulaire.**

- Il n'a pas été possible d'acquies des résultats sur les métaux utilisés comme filtres UV minéraux (Ti et Zn), ceci est très probablement lié à des LQ trop élevées.
- Des pics ont été observés pour Mn sur la plage de Graveyron, dans la partie orientale du Bassin.
- Les teneurs en Co sont également plus élevées au niveau de Graveyron.

Tableau 8. Comparaison des ordres de grandeurs (minimum et maximum, exprimés en mg/kg) des concentrations particulières métalliques mesurées sur le Bassin avec les données issues de la littérature (d'après Santos-Echeandi *et al.*, 2012).

	Al	Cd	Co	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Portugal	971 - 78242	0.003 -1.7	0.09 - 9.7	3.25 - 39	0.8 - 15	1.3 - 102.2	2 - 63.4	27.2 - 718.1
Espagne					0.08 - 4.2			
Angleterre	18.9 - 512	33.7 - 157.4	0.05 - 2.24	13 - 17.9	0.42 - 1.76	14.1 - 24	14.05 - 66	76 - 320
Irlande		0.43 - 2.6		8 - 85		12 - 38	19 - 99.8	140 - 980
France		0.44 - 2.6						
Mer du nord	458.7 - 6205	0.1 - 1.4		1.27 - 42.95	0.02 - 0.33	0.99 - 62.9	15.95 - 88	72.9 - 62
Atlantique nord	270 - 2158	2.7 - 16.8	1.47 - 3.5	9.53 - 41.9		5.87 - 20.5	4.1 - 5.8	16.3 - 62.1
Bassin d'Arcachon ¹	17000 - 79000	< LQ - 14.9 ³	< LQ - 19.5	5 - 36	< 2	7.5 - 43	26.8 - 89	100 - 398
Bassin d'Arcachon ²	39970 +/- 19099	2.4 +/- 4.9	10.2 +/- 6.3	21.9 +/- 6.4	< 2	27.8 +/- 8.3	57.7 +/- 13.3	200 +/- 67

1 : ordre de grandeur.

2 : moyenne et écart-type.

3 : pour Cd, les valeurs maximales restent sujettes à interrogation (Cf. paragraphe 4.4).

Tableau 9. Concentrations particulières métalliques moyennes (en mg/kg) et écart-type mesurées sur l'ensemble du Bassin (7 sites, n=3 campagnes par sites).

	Moyenne (mg/kg)	Ecart-type	Fréquence de détection (%)
Al	39970.8	19099.5	100
Fe	37641.7	7269.4	100
Ti	3350.0	608.1	100
Mn	798.2	354.0	100
Zn	200.2	67.0	100
V	136.6	25.0	100
Cr	73.9	19.8	87
Pb	57.7	13.3	100
As	38.8	10.2	83
Ni	27.8	8.3	80
Cu	21.9	6.4	100
Co	10.2	6.3	83
Mo	3.5	2.0	33
Cd	2.4	4.9	21
Sn	2.5	1.3	12

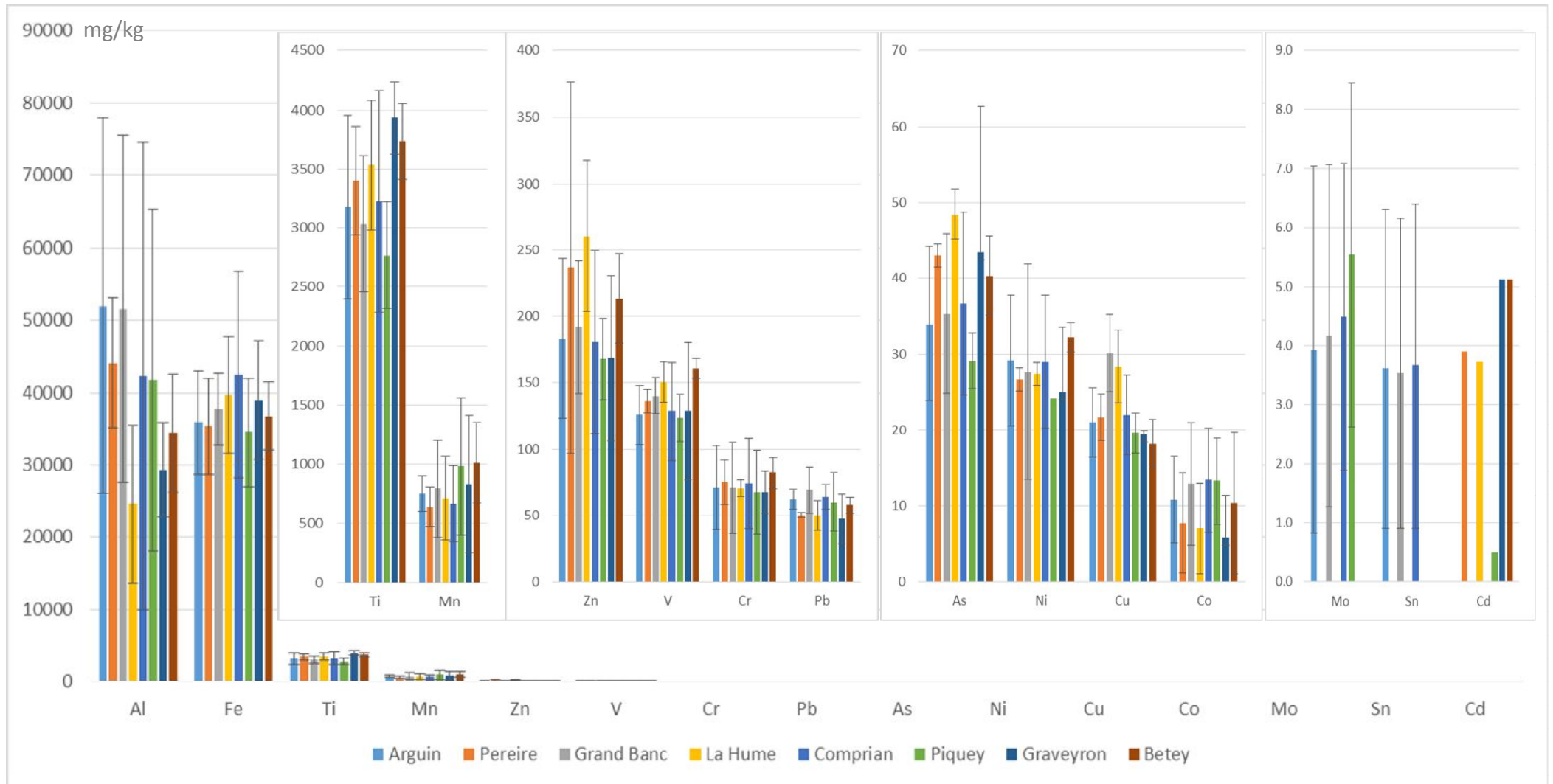


Figure 13. Concentrations particulières métalliques mesurées sur les points REPAR et les plages du Bassin d'Arcachon. Concentrations en mg/kg, (n=3 campagnes de prélèvement) et écart-type pour chaque site.

5. Analyse de l’empreinte métallique dans l’intra-bassin – analyses par DGT

5.1. Objectifs

Les premiers suivis effectués dans le **REPAR** en 2013 et 2014 ont fait ressortir des interrogations concernant des pics de présence de Cu pendant l’été (teneurs comprises entre 0,5 et 1 µg/L, les résultats étant inférieurs à 0,5 µg/L le reste de l’année). S’est posée la question de savoir si ces pics étaient anecdotiques ou masquaient une tendance estivale difficilement décelable par des prélèvements ponctuels réalisés tous les 2 mois. Il a donc été décidé de compléter ce suivi en ayant recours à l’utilisation d’échantillonneurs passifs de type DGT (Diffusive Gradients in Thin films) afin :

- d’intégrer les variations de concentration au cours de la période d’immersion ;
- réaliser des campagnes à différentes périodes de l’année pour identifier et confirmer ces pics estivaux.

L’analyse des ETM a été élargie dans la cadre de **REMPAR** à l’ensemble des éléments pouvant être suivis par les DGT "standards" (Cf. 5.3.1.).

5.2. Rappels sur les DGT

5.2.1. Les DGT, principe et théorie

Le dispositif du gradient diffusif sur film fin (« Diffusive Gradients in Thin film » - DGT) a été développé par Zhang et Davison (1994). Le dispositif est composé d’un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une phase fixante (résine Chelex), un hydrogel de diffusion et une membrane de polycarbonate (Figure 14).

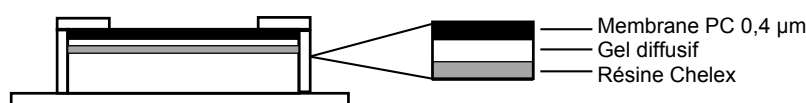


Figure 14. Schéma en coupe d’un dispositif de type DGT

(D’après la fiche Aquaref ME 01 : Métaux – DGT – Eaux douces, marines et usées ; www.aquaref.fr).

Cette technique est utilisée pour la mesure intégrée *in situ* des espèces métalliques labiles dans les eaux naturelles. Les cations métalliques sont accumulés et concentrés sur la résine. Cette accumulation se produit de façon linéaire et quantitative au cours du temps pour certains cations métalliques.

5.2.1. Quelle est la fraction échantillonnée par les DGT ?

5.2.1.1. Rappels sur les fractions dissoute et particulaire

Dans les milieux aquatiques, les ETM peuvent être présents sous forme dissoute ou particulaire. La limite entre la phase dissoute et particulaire a été arbitrairement fixée à 0,45 µm.

- La fraction dissoute est donc définie opérationnellement par le seuil de filtration, elle correspond donc à toutes les espèces dont la taille est inférieure à 0,45 µm (Figure 15).
- La fraction particulaire est obtenue à partir de mesures du métal sur les particules isolées par filtration et de taille supérieure à 0,45 µm.
- Enfin, sur un échantillon d’eau brute (sans filtration), le composé mesuré représente le « composé total » (métal particulaire + métal dissous).

5.2.1.2. La fraction "labile"

Les ETM présents sous forme dissoute dans le milieu peuvent se trouver sous forme ionique libre ou de complexes inorganiques ou organiques (complexés à des substances humiques, des protéines...). L’ensemble des complexes métalliques présents dans le milieu peut diffuser dans le gel du DGT (dont la porosité limite la diffusion des complexes organiques de taille importante).



Figure 16. Positionnement des DGT sur le Bassin (© SIBA).

5.3.3. Choix des sites et installation des DGT

5.3.3.1. Sites

Les sites sélectionnés correspondent (ou sont à proximité immédiate) des points **REPAR** intra-Bassin décrits précédemment (Figure 18).

5.3.3.2 Systèmes de fixation et supports des DGT

Afin de permettre une pose et une récupération des DGT, ceux-ci ont été fixés au niveau de balises de navigation (Figure 16). Ces balises assurent un support stable, déjà en place et aisément accessible. Par ailleurs, de par leur structure en bois, elles ne relarguent pas de métaux qui pourraient être concentrés par les DGT et fausseraient l'interprétation des résultats.

Un tube en PVC percé a été fixé aux balises afin de servir de système de fixation et de protection pour les DGT et leur support. Les supports des DGT sont constitués de deux plaques en PVC et lestées par des flacons plastiques remplis de béton. Aucun élément en métal n'a été utilisé (Figure 17).

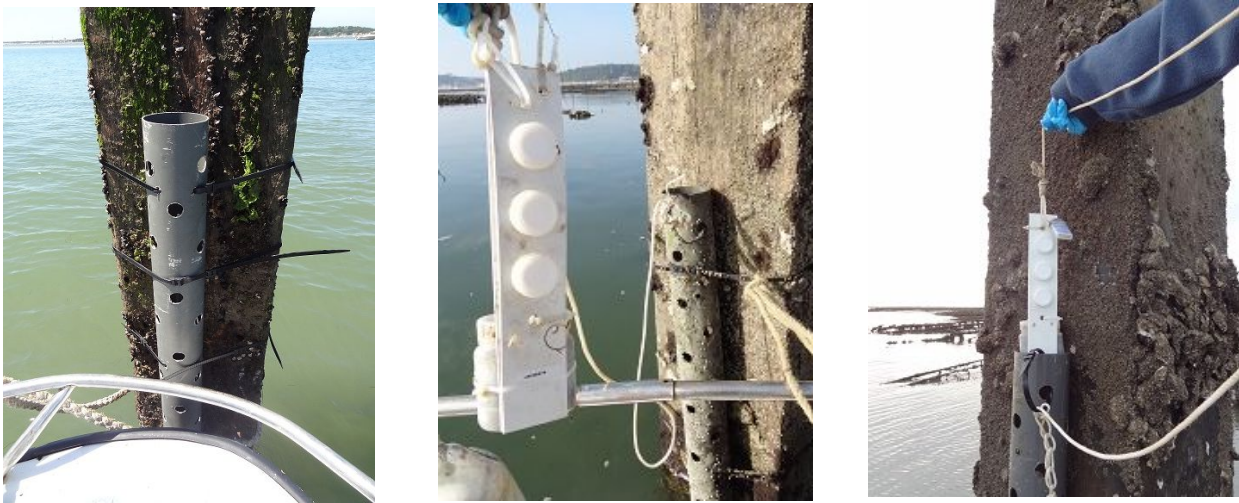


Figure 17. Systèmes de fixation (à gauche) et DGT sur leurs supports (au centre et à droite) (© SIBA).

Au niveau du Banc d'Arguin, il n'y a pas de balise ; la pose des DGT à ce niveau a donc requis la pose d'un corps mort et d'une bouée sans matériau métallique, servant de support au DGT (Figure 18).



Figure 18. Bouée support des DGT installée au Banc d'Arguin (© SIBA).

5.3.3.3. Déploiement des DGT

Trois DGT ont été déployés sur chaque site. La mesure en triplicat permet d'évaluer un écart-type sur la concentration en métal "labile" qui prend en compte la reproductibilité des DGT. Des blancs "terrain", ont été réalisés (un triplicat à chaque campagne) pour contrôler et quantifier les possibles contaminations lors du transport et du déploiement des DGT. Des blancs "laboratoire" ont également été réalisés.

5.3.3.4. Mesure en continu de la température

La détermination de la concentration en métal nécessite de connaître la température du milieu pendant l'exposition. Des mesures en continu de la température ont été réalisées toutes les minutes avec des enregistreurs de type HOBO datalogger Pendant Temp/Alarm UA-001-64.

5.3.4. Protocole d'analyse

Les DGT ont été traités dans les conditions requises pour l'analyse d'éléments traces. UT2A a procédé à l'ouverture des DGT et récupéré des résines à l'abri d'éventuelles contaminations en salle blanche ISO7. La résine de chaque DGT a été retirée, puis éluée pendant 48h avant analyse avec 5 mL d'acide nitrique suprapur 2M. L'éluat a été analysé par ICP-MS pour déterminer la masse (M) des différents éléments métalliques accumulés dans la résine.

5.3.5. Détermination des concentrations en éléments traces métalliques dissous labiles

Après exposition et mesure, la concentration moyenne en métal labile dans le milieu aquatique (C_{lab}) est estimée par l'équation 1 suivante :

$$C_{lab} = \frac{M \Delta g}{tAD}$$

Equation 1. Détermination de la concentration moyenne en métal labile dans le milieu aquatique.

M : masse de cation métallique concentré sur la résine et déterminée après analyse (μg) ;

Δg : épaisseur du gel (cm) ;

t : temps d'exposition (s) ;

A : surface de gel exposée (cm) ;

D : coefficient de diffusion du métal dans le gel ($10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$).

5.4. Récupération des DGT et temps effectif d'immersion

Lors des campagnes réalisées en été, les DGT ont pu être récupérées au bout de 10 jours. Pour les campagnes d'automne, les conditions météorologiques (brouillard important pendant plusieurs jours (Figure 19), puis les horaires des marées n'ont pas permis de se tenir au temps d'exposition prévisionnel de 10 jours. Les DGT n'ont pu être récupérées qu'au bout de 15 jours pour certaines campagnes⁹. Le Tableau 10 récapitule les dates effectives et les conditions de pose et de récupération des DGT.

Les concentrations mesurées dans les DGT prenant en compte les temps d'immersion, les résultats restent cependant comparables entre eux.



Figure 19. Brouillard sur le port d'Arcachon (© SIBA).

⁹ Les DGT récupérés après 15 jours en hiver ne présentaient pas plus de fouling apparent que ceux récupérés après 10 jours en été.

Tableau 10. Dates prévisionnelles et effectives de pose et de récupération des DGT.

		Date prévisionnelle	Date effective	Durée d'exposition effective	Heure de marée basse	Coefficient de marée
Campagnes d'été	Pose campagne 1	19 juillet 2016	19 juillet	-	12h00	80
	Récupération campagne 1 et pose campagne 2	29 juillet 2016	29 juillet	10.5 jours	8h00	60
	Récupération campagne 2	8 août 2016	8 août	10.5 jours	15h00	70
Campagne d'automne	Pose campagne 3	19 octobre 2016	19 octobre	-	14h30	101
	Récupération campagne 3 et pose campagne 4	28 octobre 2016	2 novembre	15 jours	10h50	81
	Récupération campagne 4	7 novembre 2016	15 novembre	14 jours	15h45	111
Campagnes d'hiver	Pose campagne 5	16 janvier 2017	16 janvier	-	14h00	90
	Récupération campagne 5 et pose campagne 6	26 janvier 2017	26 janvier	10.5 jours	10h30	72
	Récupération campagne 6	7 février 2017	7 février	12 jours	14h40	62

5.6. Traitement des données

5.6.1. Données inférieures aux limites de quantification

Dans le traitement des résultats, lorsque pour un site, un ETM n'est détecté dans aucune des campagnes, ses concentrations sont considérées nulles.

5.6.2. Analyses statistiques

Une analyse Factorielle des Données Mixtes (AFDM) a été réalisée en approche exploratoire. Les comparaisons inter-sites et inter-saisons ont été réalisées grâce au test non paramétrique de Kruskal-Wallis ($p < 0,05$) suivi du test post-hoc de Conover-Iman ($p < 0.05$).

Les analyses et les tests ont été réalisés à l'aide du logiciel R et des packages Rcmdr et conover.test. R Development Core Team (2005). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. ISBN 3-900051-07-0, URL: <http://www.R-project.org>.

5.7. Résultats

5.7.1. Remarques préliminaires – prise en compte des blancs et exploitabilité des résultats

5.7.1.1. Prise en compte des blancs

Un tableau récapitulatif des concentrations métalliques mesurées dans les éluats des DGT est donné en ANNEXE B. On note la présence quasi-systématique de Zn dans les blancs « terrain » et « laboratoire », ainsi que celle d'Al dans la moitié des échantillons ; pour ces 2 ETM, les niveaux sont suffisamment importants pour interférer avec l'exploitation des résultats (niveaux dans les blancs du même ordre de grandeur que les niveaux retrouvés après exposition). Co est quantifié dans plus de la moitié des blancs, y compris dans les blancs « laboratoire » mais à des teneurs qui n'empêchent pas l'exploitation des résultats. Enfin Cr et Pb sont retrouvés dans plus de la moitié des blancs y compris les blancs « laboratoire » ; plusieurs valeurs relevées dans les blancs « terrain » sont du niveau des valeurs mesurées après exposition.

Dans le traitement des données, les valeurs des blancs (valeurs moyennes) ont été soustraites aux valeurs mesurées après exposition lors du traitement des données (sauf pour Cr et Pb, Cf. paragraphe suivant).

5.7.1.2. Exploitation des résultats

Ag n'est détecté que de manière très sporadique (5% des échantillons) ; il n'est donc pas discuté dans les paragraphes suivants.

Les résultats pour Fe et Al ne sont pas exploitables car on observe une grande dispersion des valeurs mesurées. Il n'y a pas d'explication définitive à ce stade même si une contamination des échantillons pour ces 2 ETM reste une possibilité.

Compte-tenu de la présence de Zn dans la quasi-totalité des blancs, les résultats pour ce métal ne sont pas considérés exploitables.

Enfin, pour Cr et Pb, il est plus difficile de conclure sur l'impact de la présence de ces ETM dans les blancs. Il a donc été choisi de traiter les résultats pour ces 2 ETM de deux manières : en tenant compte ou non des blancs.

5.7.2. Analyse globale des résultats

5.7.2.1. Rappels sur la méthode utilisée

La Figure 20 a été produite par AFDM (Analyse Factorielle des Données Mixtes). Cette approche multivariée est une technique exploratoire proche de l'ACP (Analyse en Composante Principale) qui permet l'analyse conjointe de variables quantitatives et qualitatives. L'AFDM permet de résumer graphiquement l'information contenue dans un jeu de données et d'en amorcer l'interprétation. Cette figure est divisée en 3 parties :

La partie supérieure de la figure présente les projections, dans un espace à 2 dimensions, des « individus¹⁰ ». Ceux-ci sont regroupés soit par saison de prélèvement (à gauche), soit par site de prélèvement (à droite). Les 2 dimensions constituant l'espace de projections résument une partie de l'information contenue dans le jeu de données de base, constitué par 7 variables et donc 7 dimensions.

La partie inférieure gauche de la figure indique à partir de quelles variables ont été construites les 2 dimensions. Ainsi la première dimension a été principalement construite à partir des variables « Mn », « Cu », « Ni », « Site », et résume 35,8% de l'information contenue dans le jeu de données de base ; la deuxième dimension a été construite à partir des variables, « Station », « Cd », « Cu », et résume 18% de l'information de base.

La partie inférieure droite indique les liens entre les variables quantitatives (ici les concentrations métalliques) : des flèches proches et dans le même sens indiquent des variables corrélées positivement ; un angle droit indique des variables indépendantes ; un angle à 180° indique des valeurs anti-corrélées ; enfin plus la couleur est proche du rouge, plus la variable considérée est par ailleurs bien représentée. Cette partie, appelée cercle des corrélations est complémentaire des deux histogrammes.

5.7.2.2. Interprétation

L'analyse de la Figure 20 permet de dégager les informations suivantes :

- La première dimension permet de séparer les individus issus des Jacquets (Jq) et de Compiègne (Cp) de ceux issus de Grand Banc (Gb) et Arguin (Ar) pour Mn, Ni et Co. Ces résultats indiquent un gradient de concentration pour ces 3 ETM vers la partie orientale du Bassin, qui présente donc des teneurs plus élevées.
- La seconde dimension indique que des niveaux plus élevés en cuivre (Cu) et cadmium (Cd) sont observés à Arguin en été.
- Les sites sous influence océaniques (Arguin et Grand Banc) occupent un espace parfaitement distinct de celui occupé par les sites sous influence continentale, ce qui souligne le fonctionnement différentiel de ces masses d'eau, comme cela a été montré à de nombreuses reprises par le passé (projets région ASCOBAR, OSQUAR...).
- Les variables Ni et Co sont parfaitement corrélées, ce qui suggère un comportement similaire, voire des sources communes, dans le milieu pour ces deux ETM.

¹⁰ Individu : ici un individu représente un DGT et les variables (valeurs) qui lui sont associées : 2 variables qualitatives (saison et site) et 5 quantitatives (concentrations en cadmium, cobalt, cuivre, manganèse et nickel).

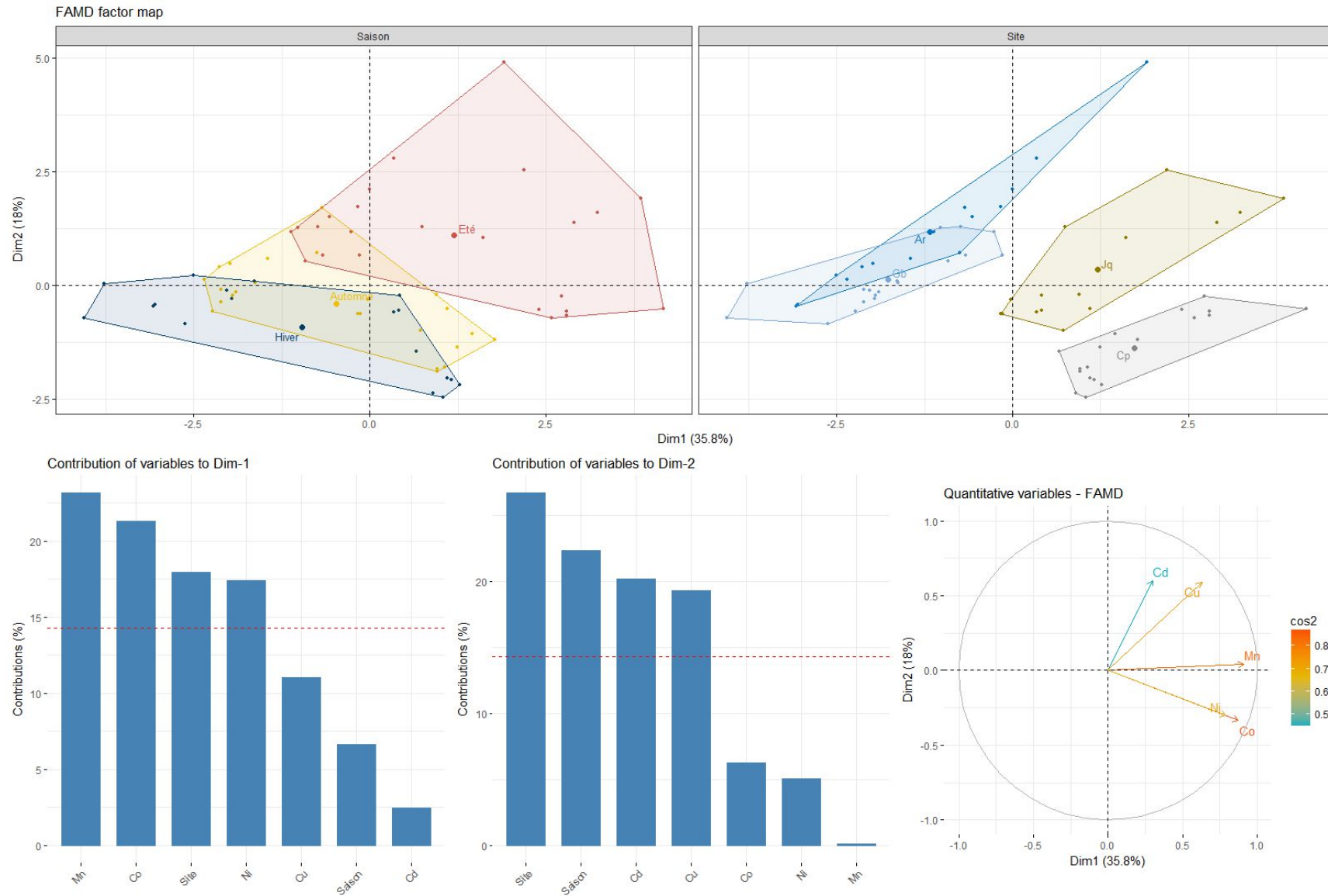


Figure 20. Analyse factorielle des données mixtes issue de l'analyse des DGT.

5.7.3. Résultats par métal

5.7.3.1. ETM présentant un gradient saisonnier

Cuivre : Les résultats pour Cu montrent des différences saisonnières marquées (Figure 21 et ANNEXE C). **Globalement, les concentrations en Cu mesurées en été sont significativement plus élevées par rapport aux autres saisons** (Figure 21).

Site par site, ces différences sont significatives aux Jacquets et à Comprian en été par rapport à l'automne et à l'hiver ; à Arguin en été par rapport à l'hiver ; et à Courbey en été par rapport à l'automne. Les pics de Cu estivaux s'observent en particulier aux Jacquets avec des niveaux en Cu deux à trois fois plus élevés en été que sur les autres sites (toutes saisons confondues). Les teneurs moyennes en Cu en été sont de 168 ± 56 ng/L à Arguin, 148 ± 28 ng/L à Courbey, 312 ± 72 ng/L aux Jacquets et 164 ± 31 ng/L à Comprian.

Hors période estivale, on ne note au contraire pas de différence entre les sites et on observe une concentration moyenne en Cu sur le Bassin de $95,6 \pm 33$ ng/L.

Ces résultats confirment donc ceux des prélèvements ponctuels du **REPAR** qui faisaient suspecter des pics de Cu en période estivale. **Ces observations orientent l'origine des pics en Cu vers l'utilisation de ce métal dans les peintures antifouling sur les bateaux** : en effet depuis plusieurs années, l'utilisation des peintures antifouling à base de cuivre est en augmentation car, dans la perception de ses utilisateurs, le cuivre est considéré comme un produit « bio » (puisque le cuivre est par ailleurs autorisé en agriculture biologique), naturel et sans danger.

Les plus fortes concentrations relevées aux Jacquets pourraient être la conséquence, d'une part d'un renouvellement de l'eau plus lent sur ce site en fond de Bassin (Plus *et al.*, 2009) et d'autre part de la présence d'un nombre important de mouillages estivaux sur cette partie du littoral.

Remarque : concernant les teneurs en Cu dans les huîtres observées dans le ROCCH, **le suivi réalisé ici ne permet pas d'établir un lien entre pics estivaux en Cu et augmentation dans les huîtres**. Les suivis réalisés par ailleurs dans **REPAR** et le programme TOUCAN¹¹ laissent à penser que, « en l'absence de différences notables des teneurs en Cu dissous et particulière entre les différents sites du Bassin, le gradient de concentration dans les huîtres entre l'embouchure du Bassin et le fond de la baie provient probablement d'un gradient des teneurs de MES consommées par les huîtres, plus élevées en fond de Bassin ».

Cadmium : on observe des concentrations plus élevées en Cd l'été uniquement sur le site d'Arguin. (Figure 21 et ANNEXE C).

Ces résultats sont à mettre en regard avec ceux acquis dans le cadre du projet ASCOBAR (Bijoux, 2014). Dans ce projet, des huîtres de 18 mois, encagées sur différents sites du Bassin, indiquent pour Arguin, un profil atypique avec un pic de présence du Cd en juillet 2009 dans les branchies et les glandes digestives ($5,22 \pm 1,16$ µg/g, ps dans les glandes digestives).

Ces concentrations plus élevées de Cd au niveau du Banc d'Arguin durant la période estivale pourraient être liées au phénomène dit d'« upwelling », bien que cette hypothèse soit à confirmer. L'upwelling consiste en la remontée d'eaux profondes en surface. Cette remontée d'eau, qui provoque une baisse des températures, emporte avec elle une quantité importante de nutriments auxquels peuvent être associés des éléments dont le Cd. Des études ont ainsi rapporté une augmentation des teneurs en Cd durant des périodes d'upwelling, le Cd pouvant par ailleurs être considéré comme un indicateur de ce phénomène (Takesue et Van Green, 2002 ; Shen *et al.*, 1987). De plus, le modèle « mars » d'Ifremer indique qu'un phénomène d'upwelling a été observé à partir du 9 août 2016 sur la façade océanique du Bassin, ce qui correspond à la fin de la période d'immersion des DGT (ANNEXE D).

On n'observe pas d'autres différences, et sur les autres sites les teneurs en Cd sont stables et du même ordre de grandeur quelle que soit la saison. Les concentrations moyennes en Cd restent faibles sur le Bassin : $9,3$ ng/L \pm $4,6$ ng/L ($8,4 \pm 2,4$ ng/L si on exclut les résultats des campagnes d'été et d'automne menées sur Arguin).

¹¹ <https://wwz.ifremer.fr/pollution/Laboratoires-et-cellules-d-expertise/.../TOUCAN>

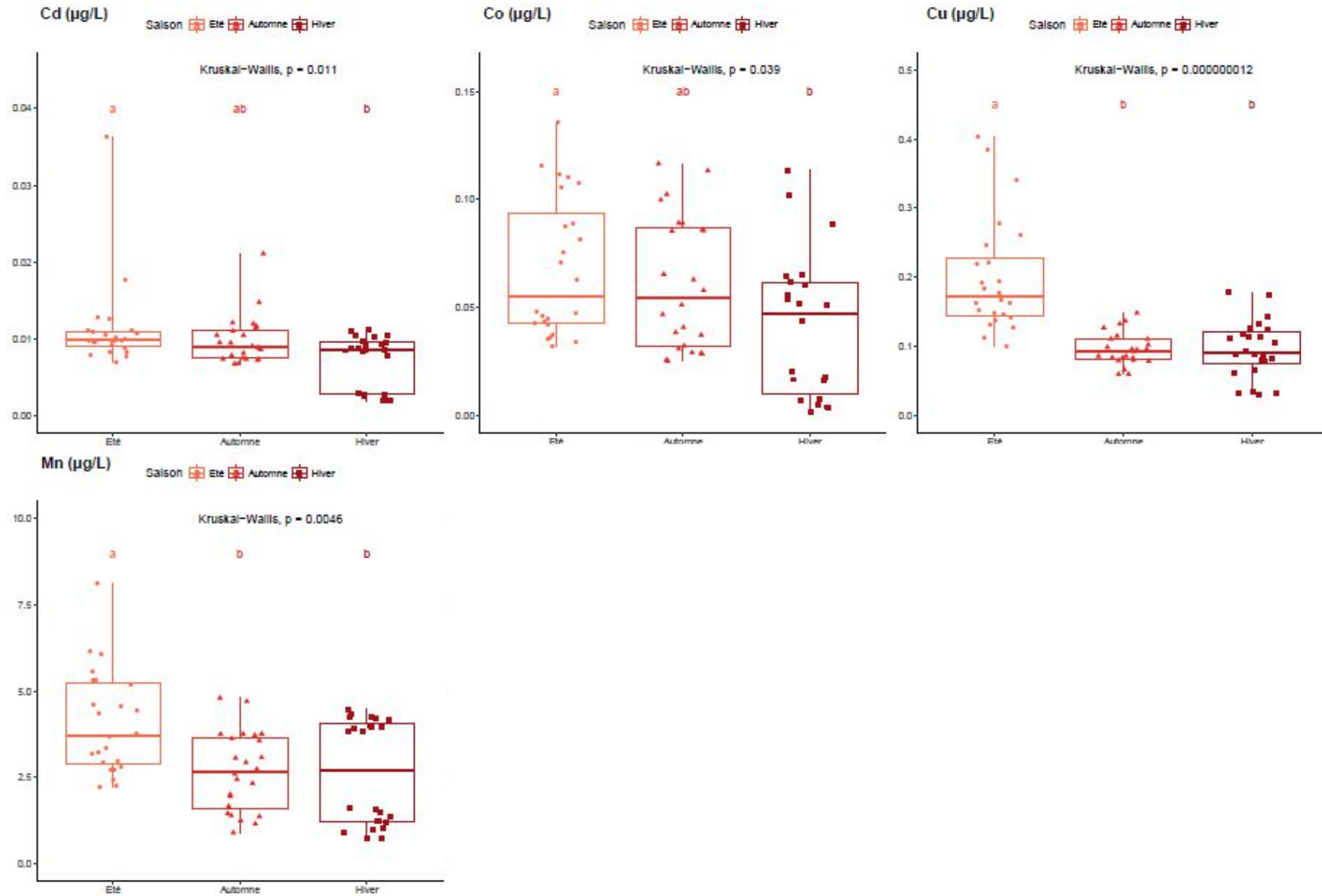


Figure 21. Concentrations mesurées par DGT (exprimées en µg/L) pour les éléments traces métalliques présentant un gradient saisonnier (Cd, Co, Cu, Mn).

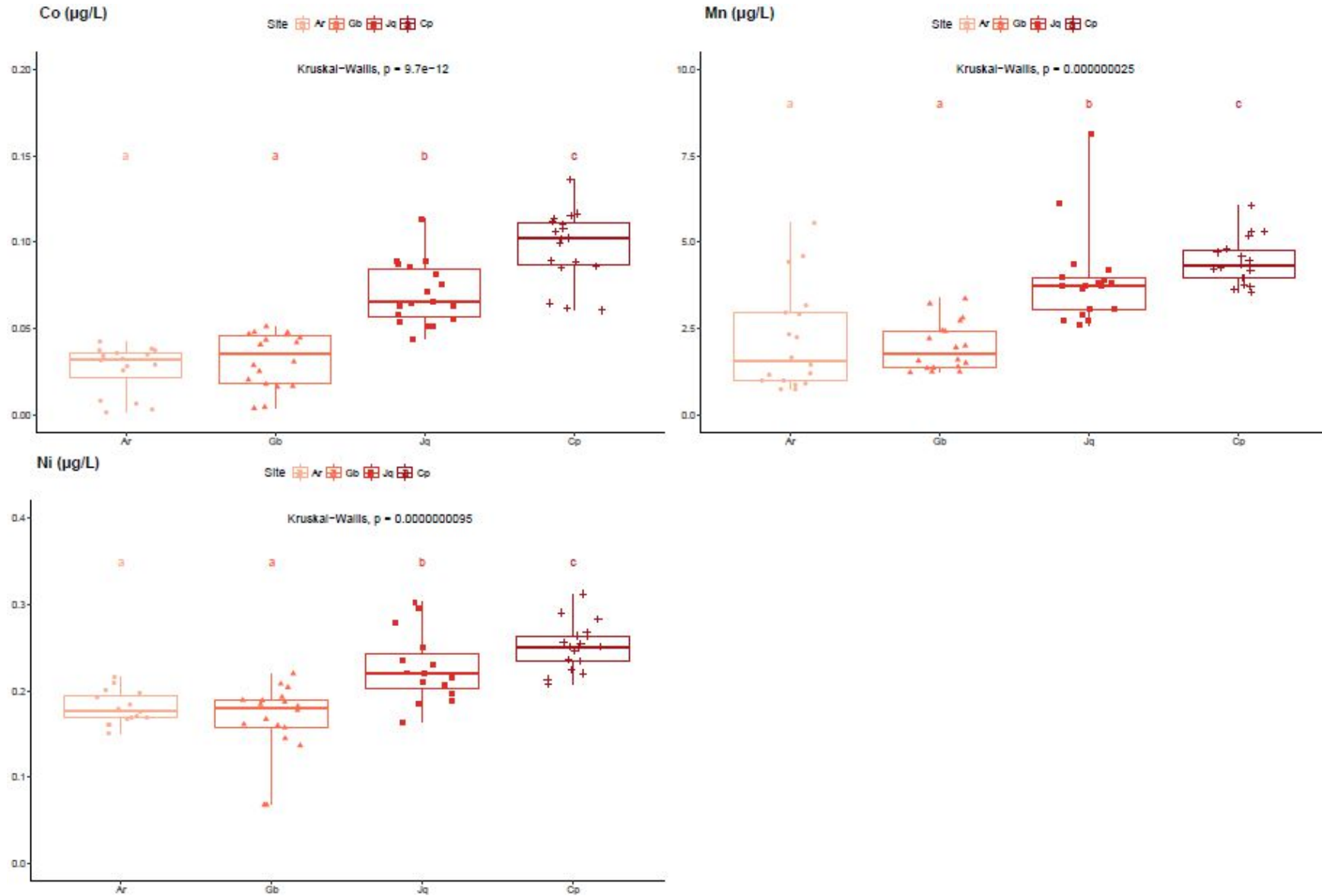


Figure 22. Concentrations mesurées par DGT (exprimées en µg/L) pour les éléments traces métalliques présentant un gradient spatial (Co, Ni, Mn).

5.7.3.2. ETM présentant un gradient spatial

Nickel : pour Ni, on n'observe pas de différence saisonnière mais un **gradient spatial avec des concentrations plus importantes dans la partie orientale du Bassin** (Figure 22 et ANNEXE C). Les concentrations aux sites Jacquets et Comprian sont respectivement de 22,7 µg/L et 24,1 µg/L contre 17,7 µg/L et 16,6 µg/L à Arguin et Courbey. A ce stade, on ne peut pas tirer de conclusion sur l'origine de cette différence. Il peut s'agir soit d'un apport anthropique soit d'un temps de renouvellement des eaux dans le « fond » du Bassin (partie orientale) plus long (Plus *et al.*, 2009).

5.7.3.2. ETM présentant un gradient spatial et saisonnier

Cobalt : On observe un **gradient entre la partie occidentale du Bassin et sa partie orientale** (Figure 21, Figure 22 et ANNEXE C) avec des concentrations moyennes en Co plus élevées aux Jacquets ($70,2 \pm 17,9$ ng/L) et à Comprian ($97,6 \pm 20,5$ ng/L) par rapport à Arguin ($23,7 \pm 15,5$ ng/L) et Courbey ($31,9 \pm 15,7$ ng/L). Ces résultats sont cohérents avec les analyses ponctuelles réalisées sur les plages et rapportant des teneurs plus élevées à Graveyron que sur les autres sites (Cf. chapitre 4). Une hypothèse concernant les plus fortes teneurs en Co dans la partie orientale du Bassin est celle d'un apport par les tributaires : une pose antérieure de DGT (Budzinski *et al.*, 2010) a ainsi rapporté des teneurs relativement importantes en Co dans la Leyre (620 ng/L, DGT en duplicats, durée de pose de 7 jours en avril 2009) ; cette hypothèse est étayée par la présence d'un fond géochimique en Co sur le territoire (Cf. chapitre 6).

On observe également un gradient saisonnier avec des teneurs en Co inférieures en hiver par rapport à l'été mais ce gradient avec toutefois des valeurs médianes très proches entre ces deux saisons (Figure 21).

Manganèse : **Comme dans le cas de Co et de Ni, on observe un gradient avec des concentrations plus élevées dans la partie orientale du Bassin** (Figure 21, Figure 22 et ANNEXE C). Les concentrations moyennes relevées sont de $2,15 \pm 1,5$ µg/L à Arguin, de $1,97 \pm 0,7$ µg/L à Courbey, $3,9 \pm 1,3$ µg/L aux Jacquets et $4,4 \pm 0,6$ µg/L à Comprian. On observe aussi des différences significatives entre les saisons ; ces différences qui varient d'un site à l'autre restent pour le moment difficilement interprétables.

Globalement, les teneurs en Mn pourraient être plus élevées en été dans l'intra-Bassin. Cette observation, qui doit être étayée par des analyses complémentaires est à mettre en regard avec les analyses ponctuelles de Mn qui ont rapporté des teneurs en Mn plus élevées sur les plages du Bety et de Graveyron avec des pics observés à Graveyron fin juillet et début août (paragraphe 4.3.2.).

5.7.3.2. ETM ne présentant aucun gradient

Plomb : Ce métal est caractérisé par un grand nombre de valeurs inférieures à la LQ observées sur les campagnes d'automne et d'hiver. La concentration moyenne en intra-Bassin pour ce métal est de $15 \pm 14,9$ ng/L ; $24 \pm 14,2$ ng/L si on ne tient pas compte des blancs. Les résultats du ROCCH rapportent que les teneurs en Pb dans les huîtres sont stables sur les sites Cap Ferret et Comprian mais en augmentation aux Jacquets ; les teneurs en Pb mesurées dans les DGT ne sont pas différentes aux Jacquets par rapport aux autres sites ; toutefois, les résultats acquis dans le cadre de ce travail sur ce métal ne permettent pas de conclure.

Chrome (résultats donnés à titre indicatif) : Pour ce métal, plusieurs des résultats sont inférieurs à la LQ. On note également une grande dispersion des valeurs. On n'observe ni gradient spatial ni gradient saisonnier (que les données prennent en compte ou non les blancs). Il n'est donc pas possible de conclure sur ce métal ; la moyenne des concentrations labiles pour l'ensemble du Bassin varie entre 44 ± 34 ng/L et 80 ± 34 ng/L selon que l'on prenne en compte ou non les blancs.

5.7.4. Comparaison des concentrations métalliques « dissoutes » ponctuelles et « labiles » intégrées mesurées par DGT

L'étude DGT réalisée dans les cadres conjoints du REPAR et de REMPLAR n'avait pas pour objectif d'étudier la relation entre les concentrations métalliques mesurées de manière classique (après filtration à 0,45 µm) et celles mesurées par DGT. Toutefois, il est intéressant de mettre en regard les données acquises sur le Cu selon ces deux approches.

5.7.4.1. Rappels

Les concentrations en ETM sous forme "labile" ne correspondent pas forcément aux concentrations dissoutes mesurées après filtration à 0,45 µm (Cf. paragraphe 5.2.1) ; généralement les concentrations mesurées par DGT sont inférieures. En effet, Les DGT concentrent sur la résine les cations dissous sous les formes dites les plus « labiles » (ions hydratés, complexes minéraux, complexes organiques « faibles »...). Cette dernière fraction (dite organique « labile ») est plus ou moins importante et dépend de l'affinité du métal pour les composés organiques, de la nature et de la concentration des ligands organiques présents dans le milieu (Gonzalez *et al.*, 2012). Les DGT peuvent à ce titre être considérées comme une méthode de spéciation des métaux (Uher *et al.*, 2011). Les études sur la spéciation de certains des éléments mesurés par DGT montrent qu'en milieu aquatique Cd, Co, Ni et Pb sont principalement sous forme de complexes minéraux donc "labiles", tandis que des cations comme ceux de Cu et de Zn sont en proportion importante sous forme de complexes organiques peu "labiles" (Voir Gonzalez *et al.*, 2012 pour revue).

Des études comparatives réalisées en milieu continental dans le bassin de la Seine (Uher *et al.*, 2011) et en milieu marin en méditerranée (Gonzalez *et al.*, 2012) rapportent que pour Cu, les mesures sur échantillons ponctuels (après filtration à 0.45 µm), sont plus élevées que les concentrations rapportées par les DGT. Ces différences indiquent qu'une partie non négligeable des espèces dissoutes sont sous forme de complexes organiques stables non labiles et/ou associées à la fraction colloïdale. Les résultats rapportés par Gonzalez *et al.* (2012) en milieu marin montrent que les teneurs labiles et dissoutes totales diffèrent d'un facteur variant le plus souvent entre 2 et 2.5 mais pouvant atteindre 5 dans certains cas. Pour d'autres éléments (Co, Ni, Pb et Zn), les concentrations mesurées par les deux techniques sont relativement proches avec ponctuellement des écarts pouvant être significatifs (Gonzalez *et al.*, 2012).

5.7.4.2. Premières constatations pour le cuivre

La Figure 23 rapporte les résultats des analyses de Cu réalisées dans le cadre du **REPAR** pour la phase dissoute (<0,45 µm) pour l'année 2016. On observe :

- un possible gradient vers le la partie orientale du Bassin ; ce gradient n'est toutefois pas significatif (Figure 24) et sera à confirmer avec un jeu de données plus important ;
- des pics de concentrations en Cu sur la période estivale : fin juin pour Jacquets, Grand Banc et Comprian, et début septembre pour Arguin ;
- seule la concentration ponctuelle maximale de 1 µg/L à Comprian en juin dépasse de la PNEC définie par l'INERIS fixée à 0,8 µg/L ;
- la moyenne des concentrations dissoutes hors période estivale (c'est-à-dire sans tenir compte des campagnes de juin et de septembre) est de l'ordre de 270 ng/L contre 95 ng/L pour les DGT (Cf. paragraphe 5.7.3).

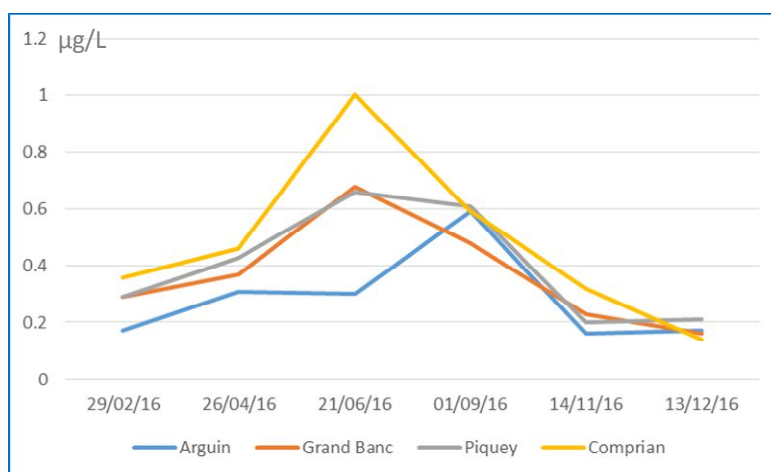


Figure 23. Concentrations en Cu dissous (<0,45µm) mesurées dans le cadre du REPAR pour l'année 2016 (n=6).

Remarque : le point Grand Banc correspond au point Courbey pour les DGT et le point Piquey au point Jacquets pour les DGT.

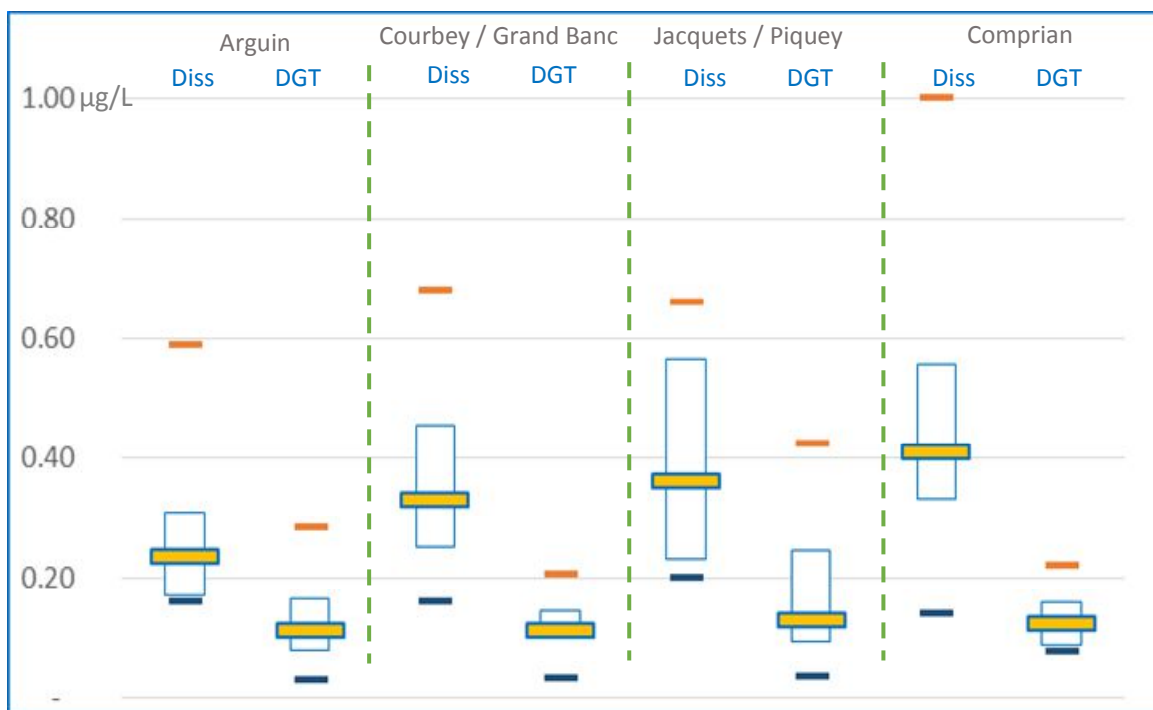
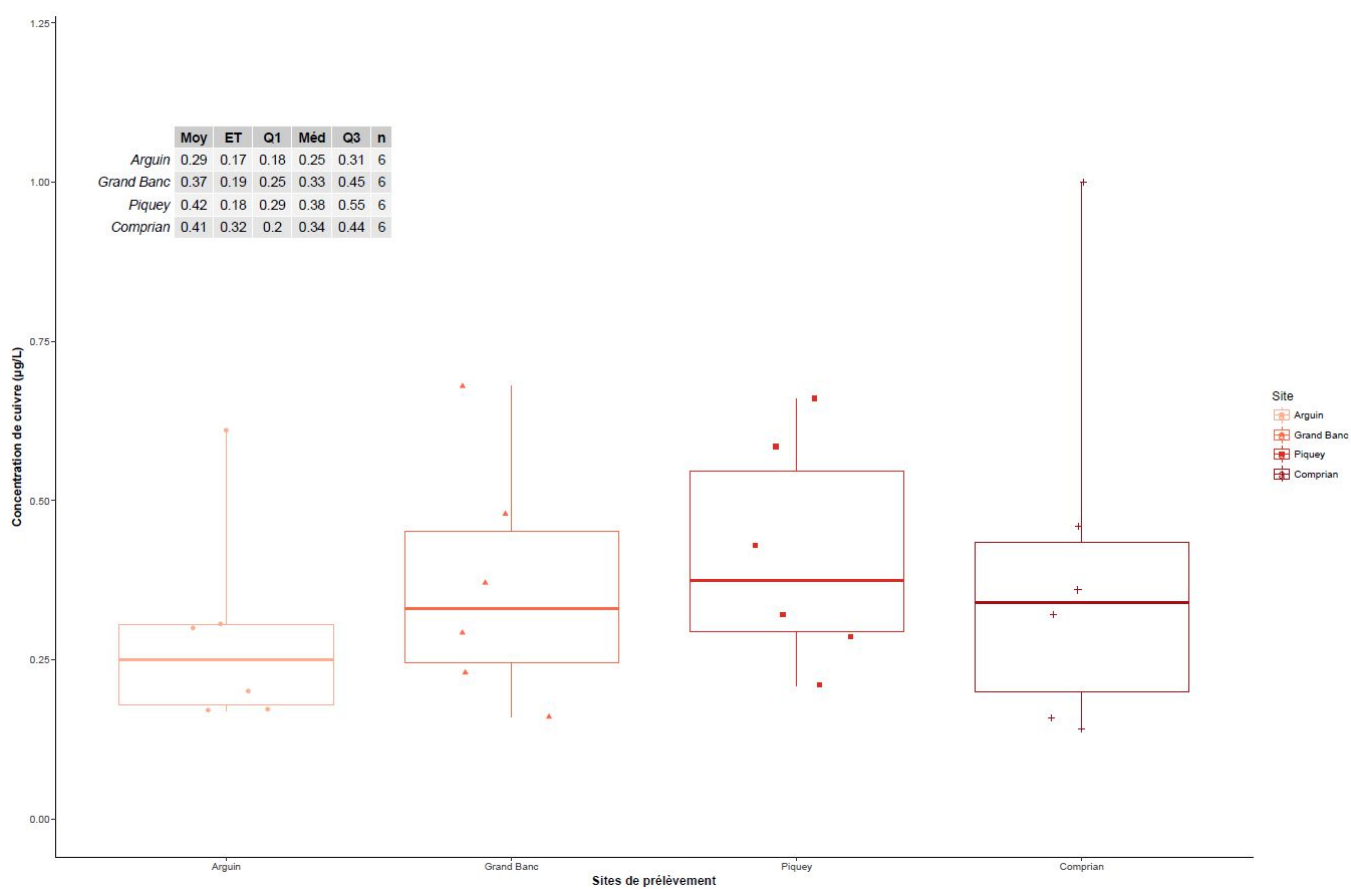


Figure 25. Comparaison des concentrations en Cu mesurées par les DGT et des concentrations dissoutes (<0,45 µm).
 DGT: concentrations labiles mesurées par DGT.
 Diss : concentrations dissoutes.

La Figure 25 met en regard les concentrations mesurées par les DGT avec les concentrations mesurées ponctuellement de manière classique dans le REPAR pour la même année. S'il ne faut pas tirer de conclusion définitive sur la base de ces résultats, on observe que :

- les concentrations médianes mesurées dans les DGT sont inférieures aux concentrations médianes dissoutes d'un facteur variant de 2 à Arguin à 3 pour les autres sites ;
- l'écart entre les concentrations maximales (DGT versus dissous) peut aller jusqu'à un facteur 5 à Comprian, ceci étant lié au fait les DGT intègrent une contamination sur une durée plus longue, et donc lissent les pics de contamination ;
- l'ensemble de ces observations apparaît cohérent avec celles effectuées en méditerranée pour ce métal (Cf. paragraphe précédent).

Si l'on applique ce facteur de 3 observé entre les valeurs en Cu dissoutes et mesurées par DGT, on observe bien une atteinte de la PNEC en été sur le site des Jacquets avec une médiane calculée en Cu dissous de 0.9 µg/L.

Le reste de l'année, la teneur moyenne en Cu labile sur l'ensemble des 4 sites est de 0.096 µg/L (± 0.033 µg/L), ce qui donne une concentration dissoute extrapolée de 0.3 µg/L ± 0.1 µg/L. Cette valeur moyenne est inférieure à la PNEC et cohérente avec ce qui est mesuré par ailleurs dans le cadre du REPAR.

5.7.5. Comparaisons avec des campagnes antérieures

En 2009, une campagne de pose d'échantillonneurs passifs incluant des DGT a été réalisée en 4 points : effluents urbains au niveau du Wharf (exutoire final des rejets d'eaux traitées du Bassin d'Arcachon, Cf. livrable 1.2.), milieu marin au pied du Wharf, au Banc d'Arguin et dans la Leyre, principal tributaire du Bassin (Budzinski *et al.*, 2010). Les DGT ont été exposés sur une durée d'une semaine, en duplicats et les ETM suivants analysés : Cd, Co, Cr, Pb, Zn, Ni et Cu. La Figure 26 met en regard les résultats obtenus dans REMPARG avec ceux de cette campagne pour les ETM considérés sur le site d'Arguin.

Pour Co, Cd et Ni, les moyennes entre 2009 et 2016 sont comparables ; pour Cu elles sont inférieures en 2016 par rapport à 2009 d'un facteur de 1,7. Pour Cr et Pb, il est plus difficile d'interpréter les résultats mais les moyennes apparaissent toutefois systématiquement supérieures en 2016 pour Pb. Il n'est pas possible de tirer de conclusion définitive sur la base de cette comparaison.

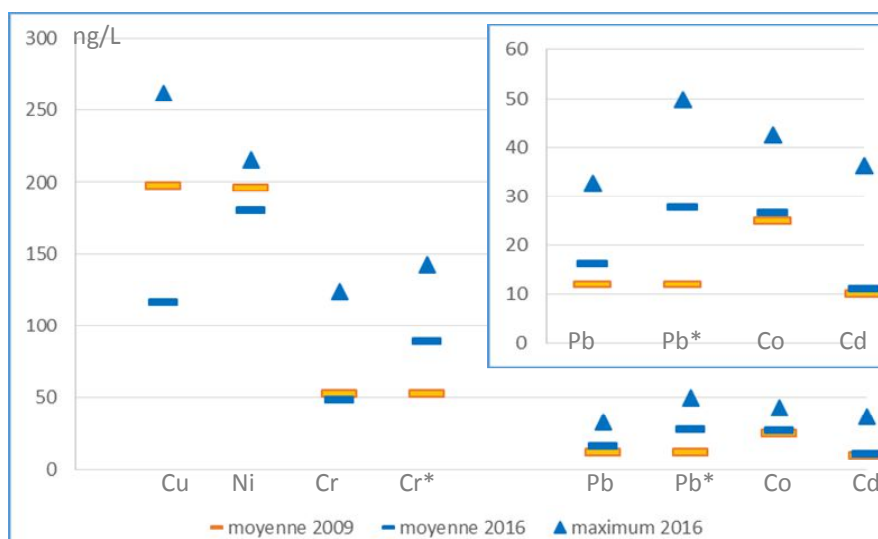


Figure 26. Comparaison des concentrations moyennes mesurées par DGT à Arguin entre 2009 et 2016.

moyennes 2009 : basées sur une campagne de pose (7 jours) ; DGT en duplicats.

moyennes 2016 : basées sur 6 campagnes de pose (10 à 15 jours) ; DGT en triplicats.

Cr* : moyenne (2016) des concentrations sans soustraction des blancs.

Pb* : moyenne (2016) des concentrations sans soustraction des blancs.

Tableau 11. Synthèse des informations sur les éléments traces métalliques et perspectives à envisager.

Métal	Observations principales			Actions à mettre en place	Priorité	Remarques
	DGT	Analyses ponctuelles	ROOCH			
Aluminium *	Données non exploitables	Teneurs inférieures à la LQ (20 µg/L)		Arrêt des investigations sur ce métal	-	Fond géochimique en Al sur le Bassin d'Arcachon
Argent *	Métal non détecté lors des campagnes DGT	Teneurs inférieures à la LQ (0,1 µg/L)	En augmentation dans les huîtres	Arrêt des investigations sur ce métal	-	
Cadmium	Augmentation l'été et seulement au niveau du Banc d'Arguin	Teneurs inférieurs à la NQE Teneurs inférieures à la LQ (0,1 µg/L)	En augmentation dans les huîtres mais valeurs très en deçà des seuils sanitaires	Confirmation des pics en été à Arguin, dont l'origine est possiblement liée au phénomène d'upwelling	-	
Chrome *	Pas de conclusion (présence de Cr dans les blancs)	Teneurs inférieures à la LQ (2 µg/L)		Pas de conclusion	-	
Cobalt	Gradient de concentration vers la partie orientale du Bassin	Pics au niveau de la plage de Graveyron (partie orientale du Bassin)		Recherche des sources et de l'origine anthropique ou naturelle	+/-	Fond géochimique en Co sur le Bassin d'Arcachon
Cuivre	Augmentation des concentrations en été sur l'ensemble du Bassin	Dépassement ponctuels de la PNEC (0,8 µg/L) en été	En augmentation dans les huîtres, notamment dans les stations orientales	Mesures de gestion à mettre en place en lien avec l'utilisation du Cu comme antifouling	+	Suivi à poursuivre. Augmenter la fréquence des prélèvements en été et/ou poursuivre l'emploi des DGT.
Fer	Pas de conclusion	Teneurs inférieures à la LQ (10 µg/L)		Arrêt des investigations sur ce métal	-	
Manganèse	Gradient de concentration vers la partie orientale du Bassin	Teneurs plus élevées et pics de concentrations au niveau de la plage de Graveyron (partie orientale du Bassin)		Recherche des sources et de l'origine anthropique ou naturelle	+/-	
Nickel	Gradient de concentration vers la partie orientale du Bassin	Teneurs inférieurs à la NQE Teneurs inférieures à la LQ (2 µg/L)	En augmentation dans les huîtres mais biais potentiel dans l'analyse	Recherche des sources et de l'origine anthropique ou naturelle	+/-	
Plomb	Beaucoup de données inférieures à la LQ	Teneurs inférieurs à la NQE Teneurs inférieures à la LQ (0,5 µg/L)	Augmentation sur le site Jacquets	Pas de conclusion	+/-	
Zinc	Métal non traité (présence de Zn dans les blancs)	Teneurs inférieures à la LQ (10 µg/L)	Augmentation sur les sites Comprian et Jacquets	Campagnes à reconduire (DGT ou mesures ponctuelles) en cas d'augmentation de l'utilisation de ce métal comme antifouling	+/-	Nécessité de pouvoir diminuer drastiquement les LQ dans la perspective d'un suivi dans la phase dissoute

* : Pour Al, Ag et Cr, les résultats sont donnés à titre indicatifs car le type de DGT utilisé ici n'est pas validé pour ces 3 éléments.

5.8. Synthèse et perspectives

Les campagnes DGT réalisées sur l'Intra-Bassin ont été informatives et ont permis de dégager plusieurs observations synthétisées dans le Tableau 11 suivant.

- Co, Ni et Mn présentent un gradient de concentration avec des teneurs s'accroissant de la partie océanique du Bassin vers sa partie continentale.
- Des concentrations plus élevées en Cd sont observées l'été à Arguin uniquement, cette augmentation pourrait être liée à un phénomène d'upwelling sur la façade océanique du Bassin.
- Cu augmente en été, en particulier sur les sites des Jacquets. Cette augmentation est à mettre en lien avec l'accroissement du nautisme en période estivale, et l'utilisation de Cu comme antifouling.
- En été les teneurs en Cu dissous pourraient atteindre la PNEC de 0.8 µg/L sur le site des Jacquets.
- A l'heure actuelle, et sur la base des résultats obtenus ici, seul Cu nécessite la mise en place de mesures de gestion. Ces mesures sont à mettre en place en lien les professionnels du nautisme.

6. Analyse de l’empreinte métallique dans les tributaires du Bassin – analyses ponctuelles

6.1. Objectifs

Les objectifs étaient de réaliser un screening sur un large panel d’éléments métalliques afin de cibler ceux pouvant nécessiter une attention et/ou des mesures de gestion particulières.

6.2. Matériel et méthodes

6.2.1. Sites échantillonnés

Dans le cadre du **REPAR**, trois points « eaux douces » sont suivis régulièrement : la Leyre au Teich, le canal des Etangs au Porge et le canal des Landes à Gujan-Mestras. Deux points sont également suivis en alternance : le ruisseau du Bourg à Gujan-Mestras et le Ponteils à Audenge.



Figure 27. Localisation des points de prélèvements tributaires suivis dans REMPAP.

Les suivis réalisés dans le cadre de **REMPAP** se sont focalisés sur ces 5 points (Figure 27) auxquels a été rajouté le Lacanau à Gujan-Mestras, notamment car il est utilisé comme prise d’eau pour l’industrie papetière SKCP (Cf. livrable 1.2.). Un suivi plus spécifique du ruisseau du Bourg en lien avec les eaux pluviales a été réalisé et les résultats sont présentés dans le livrable 2.1.

6.2.2. Campagnes réalisées

Entre 2016 et 2018, plusieurs campagnes ont été réalisées sur différents tributaires qui sont synthétisées dans le Tableau 12 suivant.

6.2.3. Prélèvement, logistique de transport et analyses

Ces opérations ainsi que les ETM analysés sont identiques à celles décrites dans le chapitre 4.

Tableau 12. Campagnes de prélèvements des éléments traces métalliques réalisées et tributaires échantillonnés.

	2016			2017							2018			
	30/08	14/11	12/12	10/04	07/06	05/08	10/10	17/10	14/11	05/12	28/02	20/03	26/06	11/07
Canal des Etangs	X	X	X					X			X			
Ponteils	X		X					X		X				X
Lacanau							X		X				X	X
Leyre	X	X	X					X			X			X
Canal des Landes	X	X	X					X			X			
Ruisseau du Bourg				X	X	X					X	X		

6.3. Résultats

6.3.1. Concentrations dissoutes

6.3.1.1. Vue d'ensemble des résultats

Les résultats, pour la phase dissoute, sont récapitulés dans la Figure 28 et le Tableau 13 pour l'ensemble des ETM et des tributaires :

- Ag, Hg et Sn ne sont jamais détectés dans aucun des tributaires.
- Les ETM majoritaires dans les cours d'eau sont Fe, Al, Mn et Zn. **Ces valeurs sont cohérentes avec les fonds géochimiques (pour la colonne d'eau) relevés pour le territoire par l'atlas du Foregs (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>).**
- **Ces valeurs de fond géochimique sont notamment élevées par rapport à la moyenne nationale pour Al (Figure 29), Cd et Co, et dans une moindre mesure pour As, Fe, Ni et Zn.** Les niveaux importants d'Al, notamment, sont liés aux sols du Bassin, de type podzol. Ces sols acides se traduisent par une mobilité et une solubilité des éléments métalliques plus importantes (Figure 30).
- **Pour Co, ces valeurs élevées pourraient expliquer le gradient de concentration observé pour cet élément dans le Bassin (Cf chapitre précédent).**
- Pour Fe, les valeurs moyennes mesurées sont supérieures à celles relevées dans le FOREGS pour le canal des Etangs et le ruisseau du Bourg.
- Pour As pour le Ponteils, les moyennes sont légèrement supérieures à celles données par le FOREGS.
- Cd n'est détecté que de manière intermittente, à l'exception du Ponteils (détecté dans 80% des cas) et les concentrations mesurées sont proches des limites de quantification (limites qui restent relativement élevées pour un suivi dans ce type de milieu).

6.3.1.2. Comparaison aux valeurs de référence

Le Tableau 13 et la Figure 28 mettent en regard les moyennes des concentrations mesurées ici avec les valeurs de référence retrouvées dans la littérature (PNEC) ou la réglementation (NQE). **Les valeurs moyennes mesurées dans les tributaires sont toutes inférieures aux PNEC ou aux NQE sauf pour :**

- As, supérieur à la NQE (mais du même ordre de grandeur) pour l'ensemble des tributaires ;
- Co, supérieur à la PNEC pour le ruisseau du Bourg et le Ponteils ;
- Cu, dont les valeurs moyennes sont très proches de la NQE dans le Lacanau ; toutefois, il faut considérer que la moyenne dans ce ruisseau est tirée vers le haut par une seule valeur de Cu élevée (1,8 µg/L) sur les 3 analyses réalisées. Des analyses complémentaires seraient à réaliser pour confirmer ces teneurs en Cu.

La Circulaire du 07/05/07 définissant les normes de qualité environnementale provisoires indique que « La somme de la NQE provisoire et du bruit de fond géochimique représente la concentration maximale admissible par le milieu. L'estimation de la concentration du bruit de fond géochimique est basée sur la meilleure information disponible relative à la concentration dans le même type de milieu naturel soumis à une faible pression anthropique ».

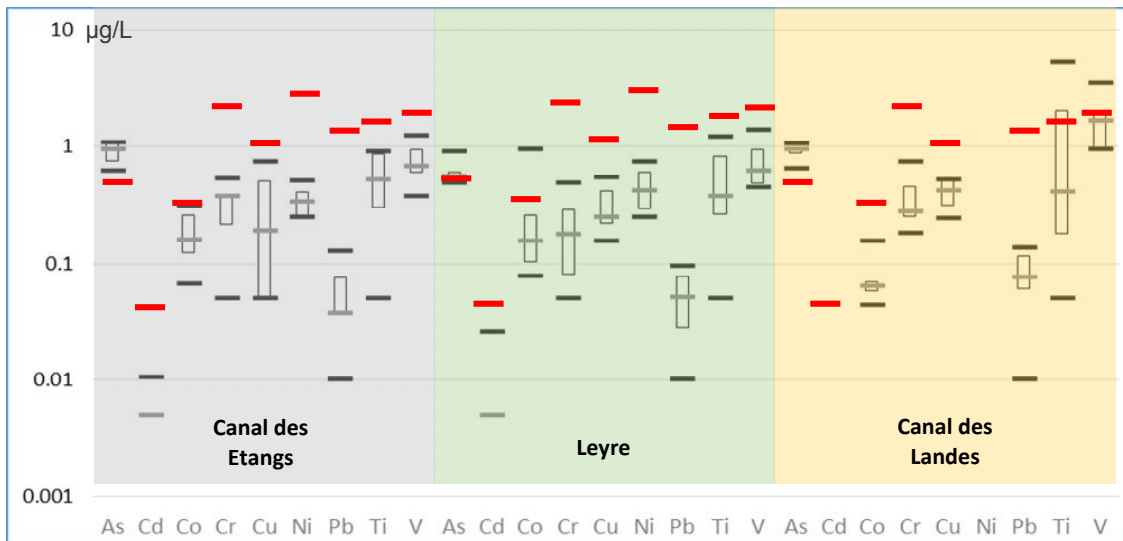
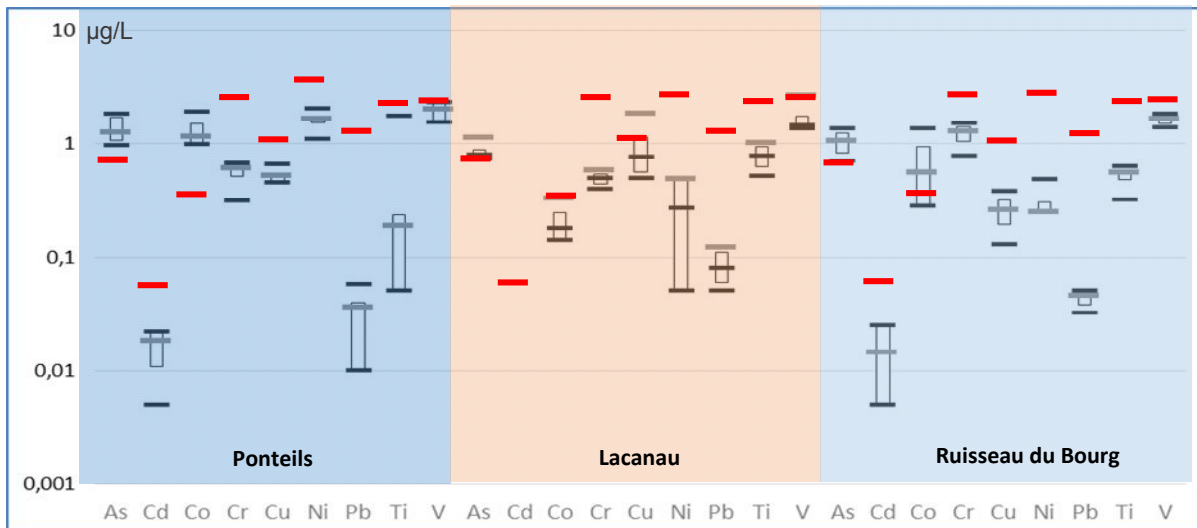
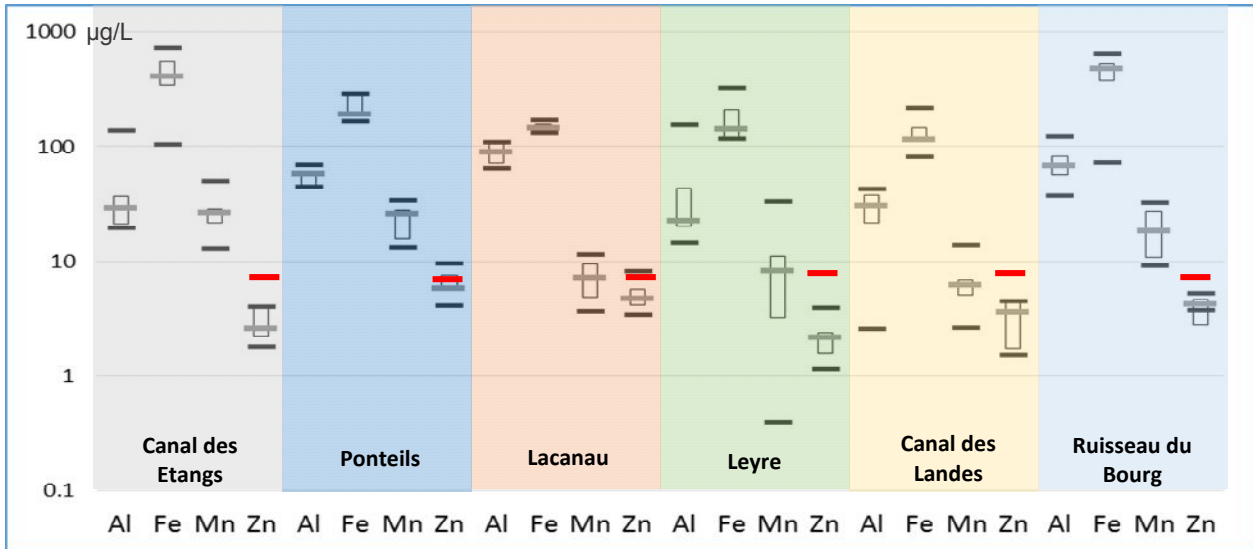


Figure 28. Teneurs en éléments traces métalliques dissous (en µg/L ; fraction analysée après filtration à 0.45 µm ; minimum, 1^{er} quartile, médiane, 3^{ème} quartile et maximum) mesurées dans les tributaires du Bassin d’Arcachon, mise en regard avec les valeurs de référence (NQE et PNEC ; barres rouges).

Tableau 13. Concentrations métalliques dissoutes moyennes mesurées dans les tributaires du Bassin d'Arcachon (en µg/L), mise en regard avec les valeurs de fond géochimique et les valeurs de référence (NQE et PNEC).

	Canal des Etangs (n=5)			Ponteils (n=5)			Lacantau (n=4)			Leyre (n=6)			Canal des Landes (n=5)			Ruisseau du Bourg (n=5)			Fond géochimique *	NQE / PNEC		
	Moy (µg/L)	SD	Fq (%)	Moy (µg/L)	SD	Fq (%)	Moy (µg/L)	SD	Fq (%)	Moy (µg/L)	SD	Fq (%)	Moy (µg/L)	SD	Fq (%)	Moy (µg/L)	SD	Fq (%)	Ordre de grandeur (µg/L)	Valeur (µg/L)	Type	Réf-érence
Al	49.0	50.7	100	55.5	10.5	100	87.8	22.1	100	47.1	54.2	100	26.8	15.70	100	73.3	35.5	100	120 - 340	-	-	-
As	0.9	0.2	100	1.4	0.38	100	0.86	0.18	100	0.60	0.16	100	0.91	0.15	100	1.03	0.30	100	0.63 - 0.95	0.83	NQE	DCE
Cd	0.006	0.002	20	0.016	0.007	80	ND	-	0	0.009	-	17	ND	-	0	0.015	0.011	50	0.022 - 0.034	0.08	NQE	DCE
Co	0.18	0.098	100	1.31	0.38	100	0.21	0.09	100	0.29	0.34	100	0.08	0.04	100	0.68	0.50	100	> 0.960	0.5	PNEC	Ineris
Cr	0.31	0.18	80	0.54	0.14	100	0.49	0.077	100	0.21	0.17	67	0.38	0.22	100	1.20	0.32	100	0.28 - 0.38	3.4	NQE	DCE
Cu	0.31	0.31	60	0.52	0.077	100	0.95	0.60	100	0.31	0.15	100	0.40	0.14	100	0.26	0.11	100	0.66 - 0.88	1	NQE	DCE
Fe	426.0	231.2	100	222.4	58.5	100	147.8	16.7	100	179.0	82.0	100	134.8	52.63	100	418.0	243.0	100	160 - 280	-	-	-
Mn	27.7	13.6	100	23.3	8.65	100	7.34	3.57	100	10.63	11.93	100	6.9	4.17	100	19.6	11.3	100	15.9 - 36.3	-	-	-
Mo	ND	ND	0	0.26	0.037	100	0.40	0.33	100	0.068	0.021	100	0.13	0.10	100	0.03	0.009	75	0.03 - 0.05	-	-	-
Ni	0.35	0.11	60	1.60	0.33	100	0.27	0.25	50	0.46	0.21	67	ND	ND	0	0.31	0.12	25	2.5 - 3	4	NQE	DCE
Pb	0.06	0.046	80	0.031	0.021	60	0.084	0.037	100	0.053	0.034	83	0.08	0.05	80	0.043	0.009	50	0.09 - 0.16	1.2	NQE	DCE
Ti	0.53	0.37	80	0.452	0.72	60	0.77	0.22	100	0.54	0.45	83	1.59	2.22	80	0.51	0.13	100	0.6 - 0.9	2	PNEC	Ineris
V	0.77	0.33	100	1.92	0.38	100	1.70	0.60	100	0.77	0.38	100	1.81	1.04	100	1.60	0.18	100	0.32 - 0.46	2.5	PNEC	Ineris
Zn	2.9	1.0	100	6.54	2.1	100	5.2	2.1	100	2.2	0.96	100	3.1	1.43	100	4.1	1.0	100	4 - 5.5	7.8	NQE	DCE
Σ **	4.8			10.6			7.8			3.8			4.8			6.9						

SD : écart-type.

FQ : Fréquence de détection du métal, en %.

* : Données de l'Atlas FOREGS (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>).

** : Somme des concentrations moyennes des éléments traces métalliques avec une NQE associée.

Les valeurs en blanc excèdent les NQE ou les PNEC

Les valeurs en noir et gras sont les valeurs maximales relevées tous cours d'eau confondus et ne dépassant pas les NQE ou les PNEC.

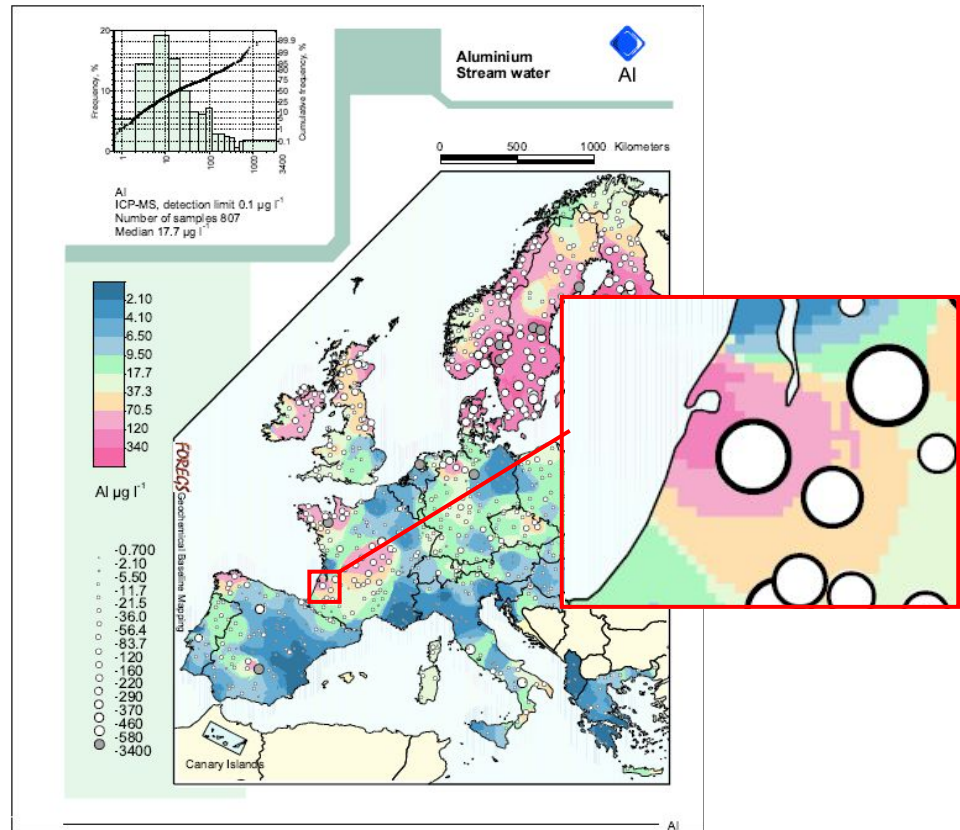


Figure 29. Fond géochimique en aluminium dans les eaux de surface (source : Foregs Atlas <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> ; Geochemical Atlas of Europe; copyright © 2005 the Association of the Geological Surveys of The European Union (EuroGeoSurveys)/ the Geological Survey of Finland).

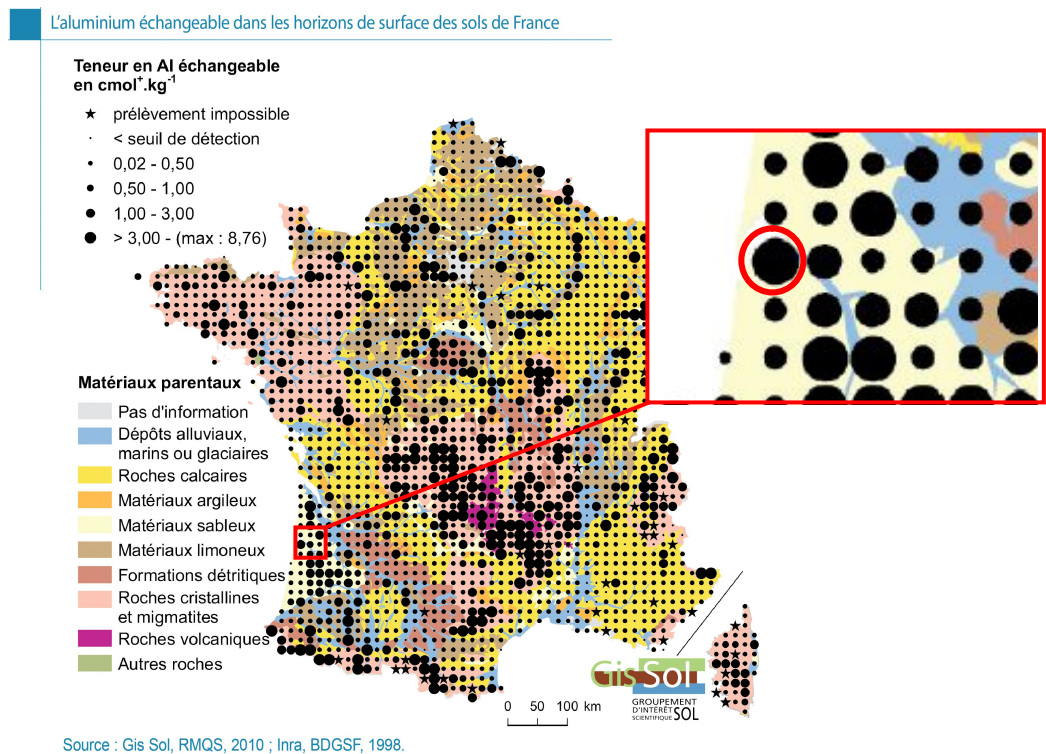


Figure 30. Teneurs en aluminium échangeable dans les horizons de surface des sols en (source : Gis Sol 2011 ; <https://www.gissol.fr/>).

Si l'on tient compte du texte de cette directive, aucune des valeurs mesurées dans le cadre de REMPAN ne dépasse la somme NQE + fond géochimique sauf Co dans le Pontails. Pour Co, il est toutefois difficile de conclure car les cartes du FOREGS ne donnent pas de valeur haute pour le fond géochimique de ce métal dans la zone qui nous concerne (Tableau 13).

6.3.1.3. Discussion - essai de classification des différents cours d'eau

Afin de tenter de classer les cours d'eau en fonction de leurs teneurs métalliques, un indicateur empirique a été utilisé. Cet indicateur simple consiste en la somme des teneurs moyennes métalliques pour les éléments avec une NQE associée soit Cd, Ni, Pb (substances prioritaires de l'état chimique de la DCE) et As, Cr, Cu et Zn (substances spécifiques de l'état écologique de la DCE). Les résultats sont indiqués dans le Tableau 13.

Si l'on s'en tient à cet indicateur, la Leyre présente la somme la plus faible, suivis par le canal des Landes et celui des Etangs qui ont un score identique. Le ruisseau du Bourg, le Lacanau et Pontails ont un score plus élevé ; le Pontails notamment se détache des autres tributaires.

Le ruisseau du Bourg, un ruisseau très urbanisé et recevant des exutoires d'eaux pluviales (Cf. livrable 2.1), est tiré vers le haut du classement par ses teneurs en Cr.

Le Lacanau pointe vers le haut du classement par ses teneurs en Cu et en Zn.

Le Pontails se détache par des teneurs moyennes en Co, Ni et Zn plus élevées que dans les autres tributaires. Ce ruisseau présente également un profil très particulier en pesticides comme cela a été montré dans le cadre du **REPAR** avec des teneurs plus élevées en isotopuron, DMSA et DMST (métabolites de biocides à usage antifouling) et Atrazine-2-OH (métabolite de l'atrazine, interdite d'utilisation en 2004) que les autres tributaires. Ce ruisseau a été impacté par le centre d'enfouissement technique (CET) construit sur la commune d'Audenge¹². Ce CET créé en 1964, a reçu 2 millions de tonnes de déchets répartis sur 40 hectares ; il a été fermé en 2007 pour raisons économiques. Après fermeture, il a été constaté que le centre n'était pas en conformité avec les prescriptions préfectorales et que des déchets sont restés à l'air libre sur 3 hectares. En 2012, une action a été engagée pour réhabiliter le site sous la direction de l'ADEME. Plusieurs travaux ont été réalisés en 2016 avec notamment la réalisation d'une nouvelle couverture étanche des anciennes zones de stockage des déchets ; une nouvelle gestion des eaux de ruissellement et de drainage ; le déplacement et le ré-enfouissement de déchets. L'ensemble des analyses sur les ETM réalisées ici sont concomitantes ou ultérieures à ces travaux. Des analyses complémentaires sont donc à réaliser dans le temps afin :

- d'observer l'efficacité des mesures de réhabilitation du site ;
- de déterminer si les plus fortes teneurs métalliques observées sur le Pontails restent une conséquence du CET ou bien ont une autre origine.

6.3.1.4. Discussion – Conséquence des teneurs en ETM dissous dans les tributaires pour l'intra-Bassin

Il a été observé précédemment avec le suivi en DGT en intra-Bassin un gradient de concentration en Co, Mn et Ni avec des teneurs plus élevées sur la façade continentale. Pour Co, il est possible que ce gradient soit lié à l'apport de Co « naturel » via la Leyre, le fond géochimique en Co étant par ailleurs important sur le territoire. Pour Ni et Mn, il est, sur la base des résultats acquis ici, plus difficile d'émettre des hypothèses.

6.3.2. Concentrations particulières

Le Tableau 14 synthétise les valeurs retrouvées dans les tributaires étudiés. Il n'existe pas beaucoup de publications traitant des teneurs en ETM particulières dans la colonne d'eau ; nous avons donc comparé les résultats à la publication de Martin et Meybeck (1979) qui a recensé les teneurs en ETM particulières dans 22 fleuves au niveau mondial.

- Pour Al, Co, Cu, Ni, Pb, Ti et Zn, les valeurs mesurées sont dans l'ordre de grandeur des valeurs relevées par Martin et Meybeck.

¹² <https://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/traitement-sols-pollues-rehabilitation-010449.pdf>

Tableau 14. Ordres de grandeurs (minimum et maximum, en mg/kg) des concentrations en éléments traces métalliques particulières (>0,45 µm) mesurées dans les tributaires du Bassin d'Arcachon, mise en regard avec des valeurs relevées au niveau mondial.

	Canal des Etangs (n = 5)		Ponteils (n = 3)		Lacanau (n = 3)		Leyre (n = 5)		Canal des Landes (n=5)		Ruisseau du Bourg (n=5)		22 fleuves au niveau mondial *	
	min – max (mg/kg)	Fq (%)	min – max (mg/kg)	Fq (%)	min – max (mg/kg)	Fq (%)	min – max (mg/kg)	Fq (%)	min – max (mg/kg)	Fq (%)	min – max (mg/kg)	Fq (%)	min – max (mg/kg)	n
Ag	< 2 - 6	60	ND	0	ND	0	ND	0	< 2 - 281	60	ND	0	< 0.3 - 60	6
Al	3100 - 21556	100	10000 - 12800	100	38930 - 94790	100	7200 - 44545	100	2800 - 32722	60	2800 - 12350	100	43000 - 118000	15
As	16 - 168	100	71 - 181	100	32 - 71	100	17 - 75	100	59 - 250	100	28 - 69	100	3.9 - 27	6
Cd	ND	0	ND	0	1.17 - 2.4	100	< 0.5 - 1.9	40	ND	100	ND	0	0.81 - 2	3
Co	3.3 - 40	100	22 - 143	67	15.8 - 49.55	100	8 - 54.3	100	1.8 - 16.6	100	< 0.1 - 5	60	40 - 550	17
Cr	< 20 - 45	40	< 20 - 425	33	25 - 79	100	< 20 - 319	40	ND	0	< 4 - 10.7	40	8.5 - 270	15
Cu	< 10 - 17.8	40	< 10 - 23	100	31 - 74	100	< 10 - 62	60	< 10 - 183	80	< 1 - 67	100	12.7 - 266	17
Fe	93810 - 305000	100	111000 - 213000	100	27829 - 83418	100	43000 - 104000	100	56000 - 282000	100	63333 - 168000		23000 - 108000	17
Mn	106 - 4000	100	1.4 - 400	100	305 - 1674	67	311 - 2100	100	177 - 1162	100	57 - 105	100	270 - 1400	15
Mo	< 1 - 7.8	40	< 2 - 76	67	< 2 - 4.2	100	< 1 - 31	40	< 1 - 19.7	40	0.1 - 4.9	40	0.7 - 10	8
Ni	< 15 - 55	40	< 10 - 306.5	67	15.4 - 23	100	< 20 - 146	40	< 10 - 62	20	ND	0	30 - 325	18
Pb	< 10 - 69	80	2.1 - 50.8	100	48 - 56	100	12 - 49.5	100	31.5 - 264	100	10.8 - 32	100	24 - 670	12
Sn	ND	0	< 2 - 25	33	ND	0	ND	0	ND	0	ND	0	-	-
Ti	< 100 - 806	80	187 - 397	100	1830 - 3827	100	493 - 2477	100	191 - 1056	100	200 - 902	100	3000 - 9400	12
V	< 50 - 293	60	206 - 1937	100	120 - 231	100	< 50 - 125	80	< 50 - 574	80	116 - 304	100	45 - 232	11
Zn	< 50 - 167	20	< 50 - 165	67	129 - 403	100	< 50 - 230	60	< 50 - 687	60	1.45 - 233	60	93 - 874	12

* : Données provenant de Martin et Meybeck (1979).

Les valeurs en blanc excèdent les valeurs données par Martin et Meybeck.

- Pour Cd dans le Lacanau, les valeurs sont plus élevées que celles rapportées par Martin et Meybeck tout en restant dans le même ordre de grandeur. Toutefois, pour ce métal, il faut noter qu'il a été systématiquement quantifié lors des 3 campagnes effectuées dans le cadre de **REMPAR** ainsi que dans des campagnes réalisées en 2009, alors que dans les autres tributaires, il n'est pas détecté ou seulement de manière ponctuelle. Des analyses complémentaires sont à réaliser sur ce cours d'eau afin de :
 - confirmer les valeurs obtenues : compte-tenu du faible taux de MES mesuré dans le Lacanau, associé à un volume de filtration relativement faible (moins de 500 mL), les incertitudes restent importantes ;
 - évaluer un effet potentiel de la granulométrie et des conditions géochimiques ;
 - si les teneurs sont confirmées, définir s'il s'agit ou non d'un apport anthropique.
- As dépasse les valeurs relevées par Meybeck dans l'ensemble des tributaires, ce qui reste cohérent avec les valeurs dissoutes mesurées et les données du FOREGS indiquent la présence d'un fond géochimique sur le Bassin d'Arcachon pour cet élément.
- Les valeurs de Mn dans la Leyre excèdent les valeurs de Martin et Meybeck mais restent du même ordre de grandeur.
- Les teneurs en V dans le Pontails sont plus importantes que dans les autres tributaires et excèdent les valeurs relevées par Martin et Meybeck. Bien que l'on ne puisse pas conclure sur ces résultats, ils sont à mettre en regard avec ce qui a été dit dans le paragraphe précédent concernant l'impact du CET d'Audenge sur le Pontails.

Pour les autres éléments, les valeurs maximales relevées dans **REMPAR** peuvent excéder les valeurs rapportées par Martin et Meybeck mais seulement de manière ponctuelle. Par exemple sur les 5 campagnes réalisées dans le canal des Etangs, V n'excède ce maximum que dans un seul échantillon (valeur mesurée de 293 mg/kg) ; de plus sur ces 5 échantillons, 2 affichent des valeurs inférieures à la limite de détection soit inférieures à 50 mg/kg.

D'une manière générale, et sur la base des résultats acquis ici, on ne peut pas conclure à une imprégnation qui serait supérieure à des niveaux de fond. Pour le Cd dans le Lacanau toutefois, des analyses complémentaires seraient à mener pour confirmer et préciser l'origine (naturelle ou anthropique) du Cd particulière.

6.4. Discussion et synthèse

Les campagnes réalisées dans **REMPAR** permettent de dégager certaines tendances, qui restent à confirmer par des analyses complémentaires et/ou la mise en regard avec d'autres données acquises sur le territoire.

Pour la phase dissoute

- ***Globalement, les concentrations en éléments traces métalliques sont dans le même ordre de grandeur que les valeurs de fond géochimique données par le FOREGS.***
- ***Ce fond géochimique est marqué pour Al, Cd et Co et dans une moindre mesure pour As, Fe, Ni et Zn.***
- ***Pour les éléments traces métalliques inclus dans la définition de l'état chimique selon la DCE (Cd, Ni et Pb), les teneurs relevées dans les cours d'eau sont inférieures aux NQE.***
- ***Seul As (polluant spécifique de l'état écologique au sens de la DCE), excède la NQE pour les 5 cours d'eau étudiés, les valeurs de fond géochimique rapportées par le FOREGS étant elles-mêmes supérieures à cette NQE.***
- ***Pour les autres polluants spécifiques de l'état écologique (Cr, Cu et Zn), on n'observe pas de dépassement des NQE mais les teneurs en Cu sont proches de la NQE pour le ruisseau du Bourg.***
- ***Pour Co, on observe un dépassement de la PNEC dans le Pontails.***
- ***En tenant compte du fond géochimique, aucune concentration mesurée ne dépasse la somme NQE + fond géochimique ou PNEC + fond géochimique.***

Pour la phase particulière

- Les teneurs en As particulière sont relativement élevées pour l'ensemble des ruisseaux étudiés, ce qui tend à confirmer l'existence d'un fond géochimique en As sur le territoire.
- Pour la majorité des métaux étudiés, les valeurs relevées sont dans l'ordre de grandeur de ce que l'on peut retrouver à l'échelle internationale.
Les teneurs en V particulière dans le Ponteils sont plus élevées que dans les autres tributaires.
- Les teneurs en Cd particulière dans le Lacanau sont plus élevées que dans les autres tributaires, des analyses complémentaires seraient à mener pour confirmer ces résultats et définir s'il s'agit d'un apport anthropique.

En termes d'impact anthropique et d'action opérationnelle

- Un classement des tributaires basé sur la somme des concentrations pointe le Ponteils (commune d'Audenge) comme tributaire présentant les teneurs métalliques les plus élevées (Co, Ni, V et Zn). Ce ruisseau a été impacté par le passé par les lixiviats de l'ancien centre d'enfouissement technique d'Audenge, site qui a, en 2016, fait l'objet d'importants travaux de réhabilitation. Des analyses complémentaires seront à mener pour déterminer l'origine de ces plus fortes concentrations.
- D'une manière générale, et à l'exception du Ponteils et potentiellement du ruisseau du Bourg, l'analyse des métaux dissous ne permet pas de conclure à l'existence d'un impact anthropique.
- En termes de gestion et d'actions opérationnelles pour les tributaires du Bassin d'Arcachon, les éléments traces métalliques ne représentent pas les indicateurs les plus évidents d'une contamination d'origine anthropique ; les contaminants organiques (Cf. résultats du REPAR) apparaissent plus informatifs à ces égards.

7. Analyse de l’empreinte métallique dans les tributaires du Bassin – analyses par DGT

7.1. Objectifs

A l’origine, il était prévu de réaliser en 2017 une seconde campagne de pose de DGT dans l’intra-Bassin. Le projet TOUCAN (Cf. paragraphe 5.7.3.1.) débuté en 2017, prévoyait également dans ses objectifs la pose de DGT dans le Bassin ; il a donc été décidé de redéployer les DGT des réseaux **REPAR** et **REMPAR** vers d’autres objectifs. Une partie des DGT a été utilisée pour compléter les résultats des analyses ponctuelles.

7.2. Matériel et méthodes

7.2.1. DGT utilisés et ETM analysés

Le même type de DGT que ceux présentés dans le chapitre 5 a été utilisé, et les mêmes ETM ont été suivis (Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn).

7.2.2. Campagnes réalisées

Six campagnes d’exposition ont été conduites entre juillet 2017 et janvier 2018, selon la même temporalité que les campagnes DGT réalisées en intra-Bassin : une période d’été, d’automne et d’hiver (Cf. chapitre 5). Les campagnes ont duré entre 8 et 10 jours d’exposition. Les dates d’exposition et durées effectives sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau 15. Dates et durées d’exposition des DGT dans les tributaires du Bassin.

		Dates	Durées
Campagnes d’été	Pose campagne 1	18 juillet 2017	-
	Récupération campagne 1 et pose campagne 2	26 juillet 2017	9.5 jours
	Récupération campagne 2	2 août 2017	8 jours
Campagnes d’automne	Pose campagne 3	17 octobre 2017	-
	Récupération campagne 3 et pose campagne 4	26 octobre 2017	9.5 jours
	Récupération campagne 4	2 novembre 2017	8 jours
Campagnes d’hiver	Pose campagne 5	23 janvier 2018	-
	Récupération campagne 5 et pose campagne 6	1 ^{er} février 2018	9.5 jours
	Récupération campagne 6	12 février 2018	11 jours

7.2.3. Choix des sites et installation des DGT

Les sites sélectionnés correspondent à 3 des points **REPAR** eaux douces décrits précédemment (Cf. chapitre 6) ; le canal des Etangs, la Leyre et le canal des Landes (Figure 31). Des triplicats ont été déployés sur chaque site. Des "blancs laboratoire" ont également été réalisés.

7.2.4. Protocole d’analyse et de traitement des résultats

Il est identique à celui décrit dans le chapitre 5.

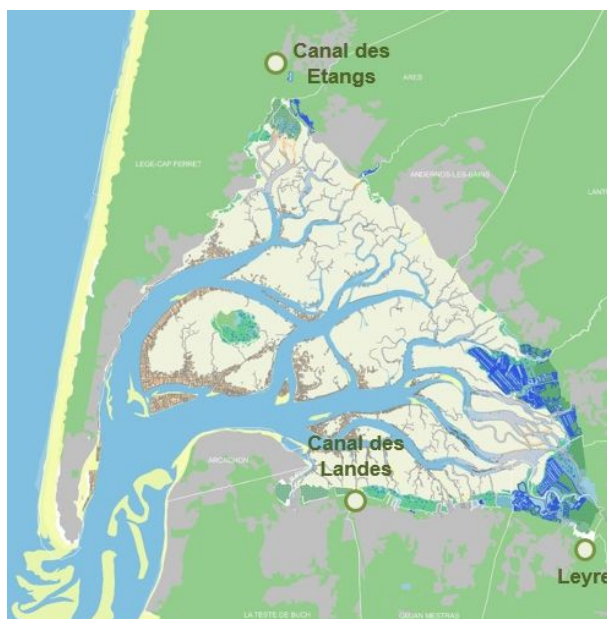


Figure 31. Tributaires retenus pour le suivi par DGT.

7.3. Résultats

7.3.1. Remarques préliminaires

- Pour Ag, Al et Cr, les résultats sont donnés à titre indicatif car le type de DGT utilisé n'est pas validé pour ces éléments (Cf. chapitre 5).
- En hiver, les DGT de la campagne 5 ont été retrouvés émergés au niveau du canal des étangs suite à une importante décrue et les résultats n'ont pu être exploités.
- Les blancs « terrain » et « laboratoire » présentent des teneurs métalliques très inférieures à celles détectées lors de campagnes intra-Bassin. Ces teneurs n'ont pas d'influence sur les résultats finaux (ANNEXE E).
- Ag, Pb et Cr sont très peu détectés, et le cas échéant, les valeurs mesurées sont très proches des LQ. Pour les autres ETM, on observe des différences entre les sites et entre les différentes périodes d'exposition.

7.3.2. Résultats par métal

Les résultats sont présentés dans les Figures 32, 33 et 34.

7.3.2.1. ETM présentant un gradient spatial entre les 3 tributaires

Cuivre : Les teneurs en Cu sont du même ordre de grandeur entre la Leyre et le canal des Landes, et sont globalement plus faibles dans le canal des Etangs. Les médianes des concentrations relevées varient entre 0.1 et 0.3 µg/L.

Les teneurs en Cu ne présentent pas de gradient saisonnier ; notamment **on ne note pas d'augmentation estivale pour Cu dans les tributaires comme cela avait été vu dans l'intra-Bassin** (Cf. chapitre 5).

7.3.2.2. ETM présentant un gradient saisonnier

Cadmium : Les teneurs en Cd augmentent en hiver dans la Leyre : elles y sont multipliées par 4 mais restent très faibles avec une médiane à 0.018 µg/L de Cd labile. Compte tenu du faible nombre de données quantifiables, ces observations restent à confirmer. D'une manière générale, les teneurs en Cd sont très faibles et proches des limites de quantification ; de plus il n'est détecté que dans 33% des échantillons.

Manganèse : On observe une augmentation significative des teneurs en Mn labile en hiver dans la Leyre (fois 4 par rapport aux 2 autres saisons) et dès l'automne pour le canal des Etangs (fois 3 et fois 2 respectivement pour l'automne et l'hiver par rapport à l'été). Ces variations ne sont pas observées pour le canal des Landes.

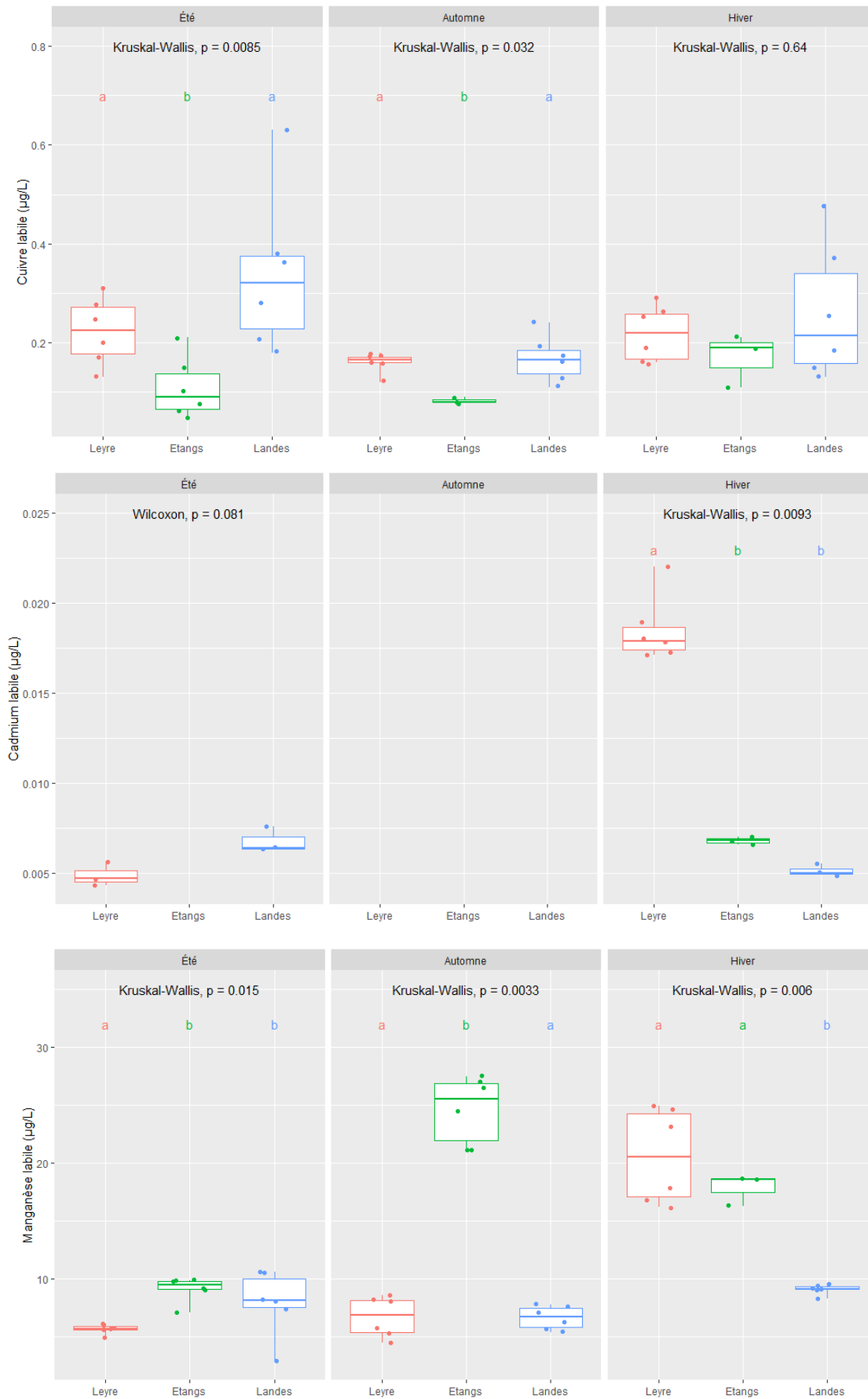


Figure 32. De haut en bas, concentrations mesurées par DGT en cuivre, cadmium et manganèse (en $\mu\text{g/L}$) dans la Leyre, le canal des Etangs et le Canal des Landes, en fonction des saisons.

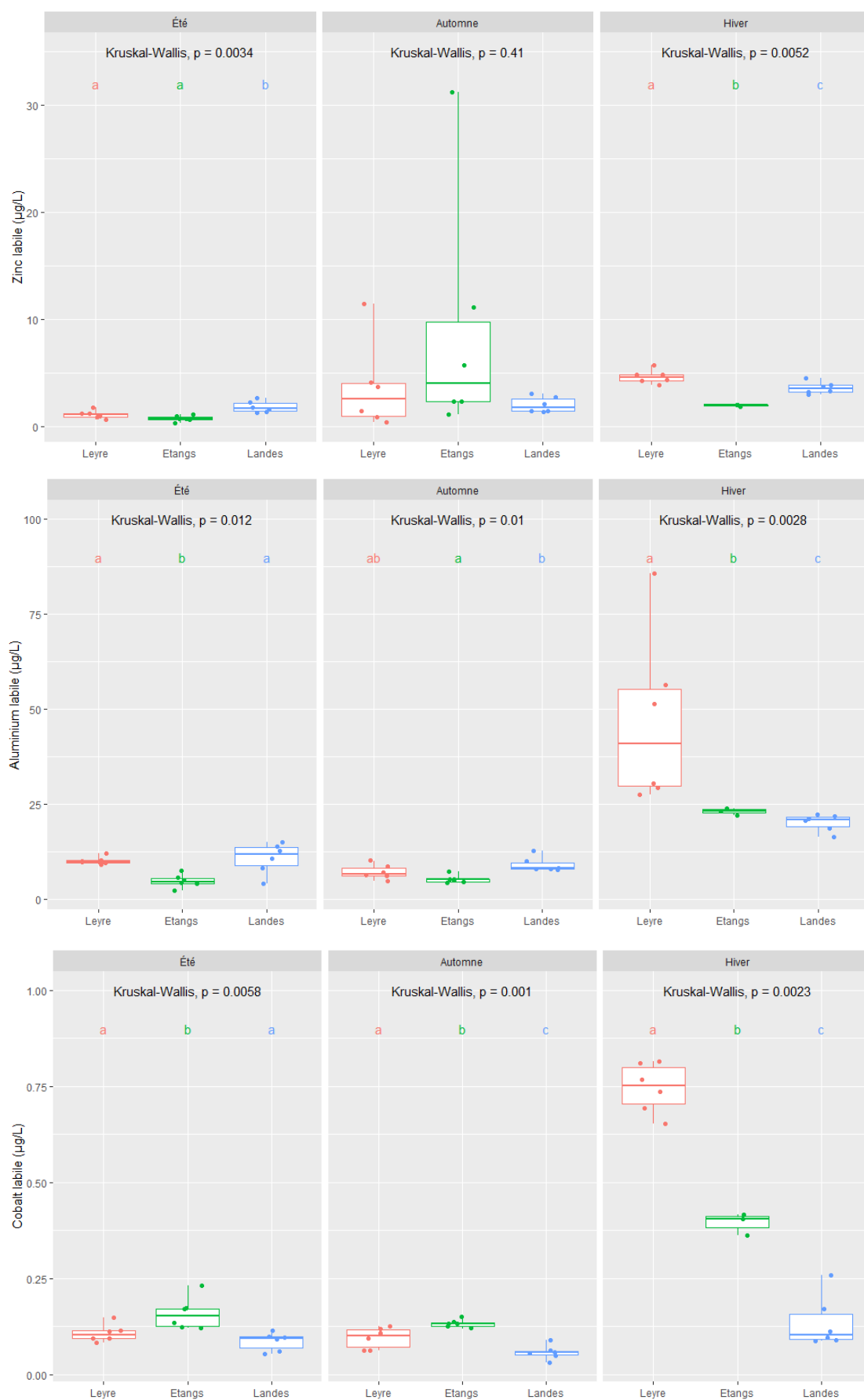


Figure 33. De haut en bas, concentrations mesurées par DGT en zinc, aluminium et cobalt (en µg/L) dans la Leyre, le canal des Etangs et le Canal des Landes, en fonction des saisons.

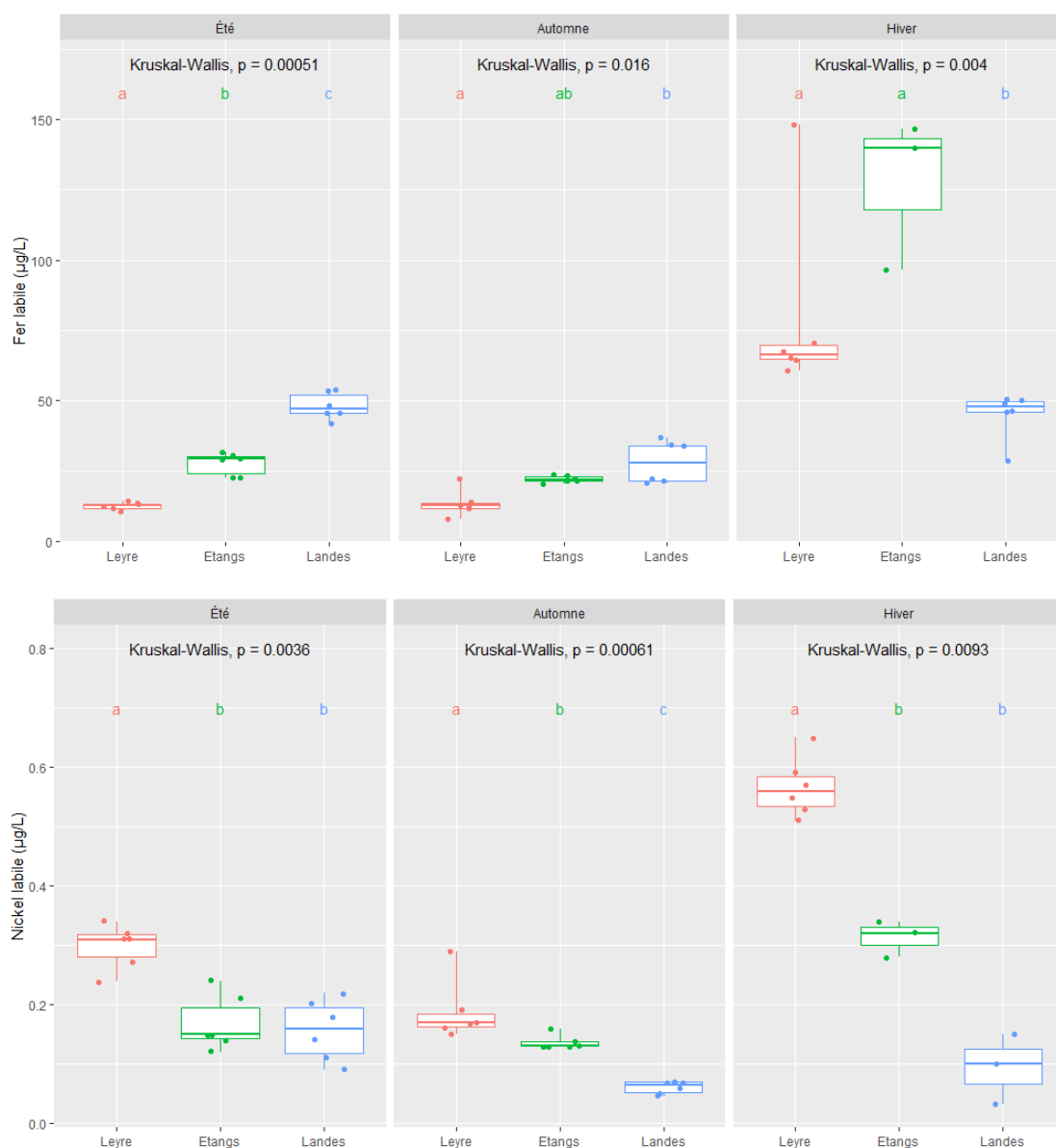


Figure 34. Concentrations mesurées par DGT en fer (en haut) et en nickel (en bas), exprimées en µg/L, dans la Leyre, le canal des Etangs et le Canal des Landes, en fonction des saisons.

Zinc : On n'observe pas de gradient spatial clair pour le Zn entre les 3 sites. On observe cependant une augmentation des concentrations en Zn labile en hiver dans le canal des Landes et une tendance à la hausse (non significative) dans la Leyre en hiver également.

7.3.2.3. ETM présentant un gradient spatial et saisonnier

Aluminium (résultats donnés à titre indicatif) : Les concentrations en Al labile sont plus faibles dans le canal des Etangs (5 µg/L) que dans la Leyre et le canal des Landes (10 µg/L). Dans les 3 tributaires, les teneurs en Al labile augmentent en hiver. Cette augmentation est plus marquée pour la Leyre (fois 4) que pour les 2 autres cours d'eau.

Cobalt : Les teneurs en Co labile sont inférieures à 0.15 µg/L dans les 3 tributaires en été et en automne. Les teneurs en Co augmentent en hiver de manière significative pour la Leyre (fois 6) et le canal des Landes (fois 3) alors qu'elles restent stables dans le canal des Landes.

Fer : En été et en automne, les concentrations en Fe sont plus faibles dans la Leyre et plus élevées dans le canal des Landes, le canal des Etangs étant intermédiaire (médianes respectives de 10, 50 et 30 µg/L en été). En hiver, les teneurs en Fe augmentent

significativement dans la Leyre et dans le canal des Etangs (fois 5 environ), contrairement au canal des Landes dont les teneurs en Fe sont les mêmes qu'en été.

Nickel : Les teneurs en Ni labile sont globalement plus élevées dans la Leyre que dans les 2 autres tributaires, le canal des Landes présentant les teneurs les plus faibles en automne et en hiver qu'en été. Les teneurs en Ni augmentent en hiver dans la Leyre et dans le canal des Etangs (teneurs multipliées par 2).

7.3.2.4. ETM ne présentant pas de gradient

Pour Ag et Pb, et, à titre indicatif pour Cr, on n'observe pas de tendance. Ceci est probablement lié au fait que pour ces ETM, beaucoup d'échantillons affichent des valeurs inférieures ou proches de la LQ.

7.4. Discussion

7.4.1. Influence de la nappe

7.4.1.1. Mise en regard des variations observées avec la hauteur de nappe

La présence d'une nappe sub-affleurante (nappe plio-quadernaire) omniprésente sur le territoire fait qu'**il y a de nombreux échanges entre la nappe et les masses d'eaux superficielles, notamment lorsque les niveaux de la nappe augmentent**. Ainsi, Schoeller (1994), cité par Manaud *et al.* (1997) indique que la Leyre et ses affluents semblent agir « beaucoup plus comme des agents de drainage de la nappe phréatique qu'en rassembleurs d'eau de ruissellement superficiel ». Du fait de l'homogénéité du territoire, cette observation peut être extrapolée à l'ensemble des vingt affluents qui alimentent directement la lagune (Fauvelle, 2012). Cet hydrodynamisme spécifique peut avoir un impact sur les teneurs en micropolluants. Dans le cadre du **REPAR**, il a ainsi été observé que dans la Leyre, des pics réguliers de concentrations en certains herbicides (métabolites du S-métolachlore notamment) étaient observés lors des périodes hivernales lorsque les remontées de nappe ont lieu.

A titre indicatif, la Figure 35 donne les hauteurs de nappe (retrouvées dans la base ADES, <http://www.ades.eaufrance.fr>) pour la Leyre en 2017 et 2018 durant les périodes d'exposition des DGT.

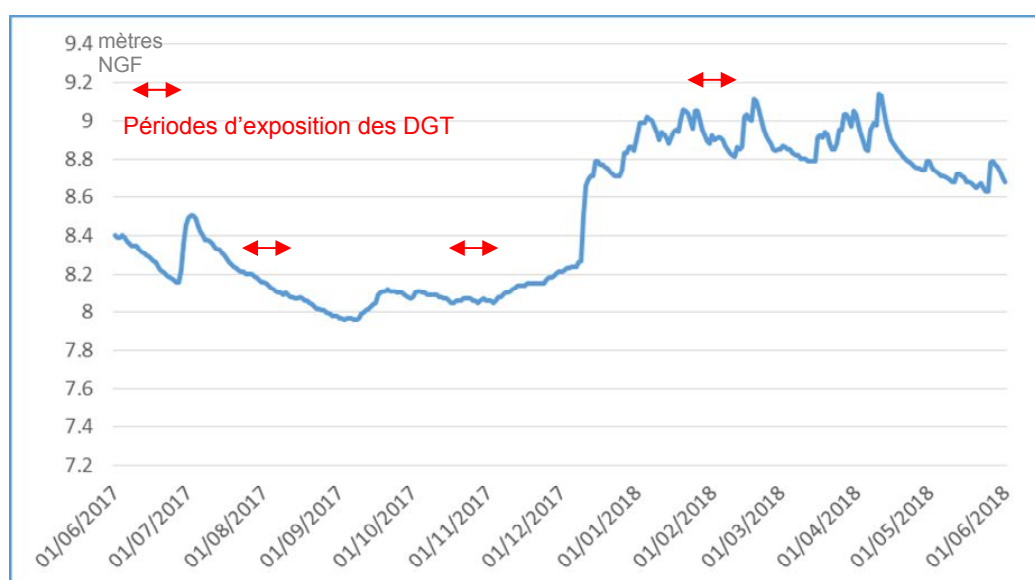


Figure 35. Hauteur de la nappe en mètres NGF au Teich, à proximité de la Leyre (données ADES <http://www.ades.eaufrance.fr>).

La relation entre les variations et les hauteurs de nappe a été étudiée et **on retrouve des corrélations entre la hauteur de la nappe au niveau des différents tributaires et les teneurs en plusieurs ETM** (Annexe F). Ainsi :

- Pour le canal des Etangs, l'augmentation de la hauteur de nappe (données de la base ADES, piézomètre localisé au Temple) est corrélée à l'augmentation des teneurs en Al, Co, Fe et Ni ;
- pour la Leyre, l'augmentation de la hauteur de nappe (données ADES, piézomètre localisé au Teich) est corrélée avec une augmentation des teneurs en Al, Cd, Co, Fe, Mn et Ni ;
- pour le canal des Landes, l'augmentation de la hauteur de nappe (données ADES, piézomètre localisé à La Teste de Buch) est corrélée avec une augmentation des teneurs en Al, Co et Zn.

Ces corrélations sont basées sur un faible nombre de données et les résultats présentés ici nécessitent d'être complétés par d'autres études.

7.4.1.2. Conclusions préliminaires

Les résultats acquis ici ne permettent pas de conclure à un impact anthropique sur les tributaires étudiés, ils mettent par contre en lumière une probable influence des remontées de nappe sur les teneurs métalliques.

Les augmentations des concentrations métalliques dissoutes « labiles » mesurées par les DGT ne signifient pas *de facto* que les concentrations métalliques dissoutes « totales » augmentent. Les DGT pouvant être considérées comme une méthode de spéciation des métaux (Uher *et al.*, 2011), **les variations des concentrations observées peuvent donc être liées à une modification dans la spéciation des ETM** durant la période de remontée de nappe (variation du pH...). Des travaux complémentaires seraient à mener afin de consolider les observations effectuées ici, qui sont réalisées sur un nombre de données restreint.

7.4.2. Comparaison avec les campagnes DGT réalisées en 2009

En 2009, une campagne de pose d'échantillonneurs passifs incluant des DGT a été réalisée en différents points du Bassin et dans la Leyre (Budzinski *et al.*, 2010). Les DGT ont été exposées en avril, sur une durée d'une semaine, en duplicats et les ETM suivants analysés : Cd, Co, Cr, Pb, Zn, Ni et Cu. Les résultats sont présentés dans le Tableau 16.

Globalement, les valeurs mesurées dans la Leyre en 2009 sont cohérentes avec ce qui a été mesuré dans le cadre de REMPLAR sauf pour Cu, moins élevé d'un facteur 10 ; cette différence ne s'expliquant pas pour le moment. Il est par contre intéressant de constater qu'en avril 2009, la nappe était haute (données ADES) et que les valeurs de Cd, Co et Cr coïncident avec les valeurs mesurées en 2018 en période de nappe haute également.

Tableau 16. Comparaison des concentrations métalliques labiles (moyennes en ng/L) entre 2009 et 2017.

	Avril 2009	Juillet-août 2017	Octobre - Novembre 2017	Janvier-Février 2018
Cd	21	2.44	0	18.5
Co	620	107.5	95.2	745.9
Cr	30	4.3	12.3	38.2
Cu	21	224.4	160	217.6
Ni	655	298.4	188.5	567.2
Pb	16	33.2	<LQ	32.5
Zn	2000	1128	3661	4655

7.4.3. Mise en regard avec les concentrations dissoutes déterminées lors des prélèvements ponctuels

Les DGT échantillonnent la fraction métallique dite "labile": pour rappel, cette fraction sera plus ou moins importante en fonction des propriétés du cation métallique (affinité plus ou moins forte pour la matière organique présente dans le milieu), ainsi que de la concentration des ligands organiques présents dans le milieu (Cf. chapitre 5) ; et les concentrations mesurées par les DGT seront plus ou moins proches de celles de la phase dissoute mesurées classiquement.

Afin de réaliser une évaluation préliminaire de la fraction labile par rapport à la fraction dissoute pour les ETM dans les différents cours d'eau étudiés, les valeurs mesurées par DGT et par prélèvements ponctuels ont été mises en regard : un « taux de labilité », rapport des concentrations dissoutes labiles sur les concentrations dissoutes totales a été calculé. Les résultats sont synthétisés dans le Tableau 17.

Remarque importante : *Il s'agit ici d'une évaluation préliminaire dont les résultats sont donnés à titre indicatif : en effet, les prélèvements ponctuels n'ont pas été réalisés en même temps que la pose des DGT et de nombreuses incertitudes subsistent donc, notamment du fait de la saisonnalité observée dans les concentrations labiles pour certains ETM.*

Pour Co, Zn et Mn, on observe des taux élevés, ce qui suggère que ces ETM sont peu complexés dans les tributaires et que les concentrations mesurées par DGT sont proches des concentrations mesurées de manière classique. A l'inverse, Fe apparaît être le métal le plus fortement complexé dans les 3 tributaires et particulièrement dans la Leyre et le canal des Etangs.

Tableau 17. « Taux » de labilité en % (rapport des médianes des concentrations métalliques labiles sur les médianes des concentrations métalliques dissoutes) des ETM dans la Leyre, le Canal des Etangs et le Canal des Landes.

	Al	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
Leyre	44.9	77.8	69.9	9.67	86.5	73.6	> 100
Canal des Etangs	18.2	85.6	44.6	5.82	71	44.5	71.8
Canal des Landes	42.9	> 100	48	39.9	> 100	-	69.1

7.5. Synthèse

- *Les données acquises par les DGT apportent des résultats complémentaires à celles acquises par les prélèvements ponctuels.*
- *Les résultats acquis ici sont cohérents avec ceux acquis en 2009*
- *On note une augmentation des concentrations labiles de plusieurs éléments traces métalliques durant la période hivernale, notamment Al, Co, Fe et Ni.*
- *L'augmentation des éléments traces métalliques durant la période hivernale est probablement liée au fonctionnement hydrodynamique du territoire, et à la remontée de la nappe phréatique plio-quadernaire (influence montrée dans le cadre du REPAR, pour les pesticides dans la Leyre).*
- *Cette augmentation des concentrations en éléments traces métalliques dissous « labiles » n'implique pas nécessairement une augmentation des concentrations dissoutes « totales », il peut s'agir de modifications dans la spéciation des métaux.*
- *A ce stade, on ne peut pas conclure à un impact anthropique quelconque, et sur la base des résultats acquis ici, il n'y a pas de mesure de gestion à mettre en place.*
- *Des travaux complémentaires sont à mener afin de mieux cerner l'influence de l'hydrodynamisme du territoire sur le comportement des éléments traces métalliques.*

8. Synthèse générale et perspectives

Les eaux du Bassin d'Arcachon et de ses tributaires sont scrutées depuis plusieurs années, et notamment depuis 2013 pour le suivi des pesticides dans le cadre du réseau **REPAR**. Les analyses initiées dans le cadre de **REMPAR** ont permis de compléter les données acquises par ce premier réseau pour les familles de micropolluants suivantes :

- les filtres-UV dans l'intra-Bassin ;
- les métaux en intra-Bassin et dans les tributaires.

Différentes approches ont été appliquées : échantillonnage ponctuel et échantillonnage passif, afin de permettre une couverture de plusieurs situations et adaptée à une large gamme de composés. Les campagnes se sont déroulées entre 2015 et 2018 et ont permis de dresser les constats suivants.

8.1. Constats

8.1.1. Filtres-UV dans l'intra-Bassin

Il n'a pas été possible d'acquérir des résultats sur les métaux utilisés comme filtres UV minéraux (Ti et Zn), ceci est très probablement lié à des limites de quantification trop élevées.

A l'inverse, un screening sur les filtres UV organiques pour plusieurs plages du Bassin (réalisé aux étés 2015 et 2016 et à l'hiver 2017) a montré leur présence à hauteur de plusieurs centaines de ng/l dans la phase dissoute, et plusieurs centaines de ng/g dans la phase particulaire. Les valeurs retrouvées sont globalement cohérentes avec les données issues de la littérature scientifique. Les prélèvements montrent une dominance de l'octocrylène, de l'avobenzone et du DHHB dans tous les compartiments. Les résultats montrent également une forte variabilité temporelle et géographique, et les niveaux retrouvés semblent être en lien avec l'affluence de baigneurs et les conditions météorologiques.

8.1.2. Eléments traces métalliques dans l'intra-Bassin

Les résultats de 3 campagnes d'analyses ponctuelles (réalisées entre 2015 et 2017), en vue d'un screening sur 17 métaux, n'ont pas montré d'anomalie pour les éléments traces métalliques, que ce soit pour les phases dissoute ou particulaire. Des pics ont toutefois été observés pour Mn sur la plage de Graveyron, dans la partie orientale du Bassin.

En complément de ces analyses ponctuelles et de celles réalisées dans le cadre du **REPAR** concernant Cu, des suivis par DGT ont été mis en place. Six campagnes ont été réalisées, dont les périodes d'exposition avaient été choisies afin de prendre en compte l'influence du tourisme et de l'hydrodynamisme du Bassin.

Les résultats de ces campagnes montrent une augmentation estivale des teneurs en Cu, notamment sur les sites de la partie orientale du Bassin. En été, le site des Jacquets affiche les concentrations les plus élevées, et les teneurs extrapolées depuis les DGT vers la phase dissoute sont proches de la PNEC (valeur extrapolée de 0.9 µg/L pour une PNEC à 0.8 µg/L). Pour les autres métaux, les résultats montrent un gradient de concentration Co, Ni et Mn, vers la partie orientale du Bassin.

8.1.3. Eléments traces métalliques dans les tributaires

Plusieurs campagnes de prélèvements ponctuels (entre 4 et 6 campagnes par tributaire) ont été réalisées sur 5 tributaires du Bassin pour réaliser un screening sur 17 éléments traces métalliques. Les résultats montrent que les teneurs mesurées sont dans le même ordre de grandeur que les valeurs de fond géochimique données par l'atlas du FOREGS (<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>) pour la phase dissoute (et qui indiquent un fond géochimique marqué pour Al et Co), et cohérentes avec ce qui est rapporté au niveau international pour la phase particulaire.

A l'exception d'As, les concentrations moyennes des éléments traces métalliques ciblés dans l'état chimique et l'état écologique de la DCE n'excèdent pas les NQE. Pour As, les teneurs sont supérieures à la NQE pour cinq des six cours d'eau étudiés, tout en restant dans le même ordre de grandeur. Ces résultats, ainsi que les teneurs mesurées dans la phase particulaire, orientent vers l'existence d'un fond géochimique pour ce métal.

Enfin, 2 tributaires présentent un profil un peu plus spécifique : le Pontails avec des teneurs en V particulaire plus élevées, et le Lacanau avec des teneurs en Cd particulaire plus élevées que dans les autres tributaires.

En parallèle de ces analyses ponctuelles, des campagnes de suivi par DGT ont été mises en place selon la même périodicité que ce qui a été fait dans le Bassin. Les DGT montrent notamment une augmentation des concentrations labiles de plusieurs éléments traces métalliques durant la période hivernale : pour Al, Co, Fe et Ni. Cette augmentation est probablement liée au fonctionnement hydrodynamique du territoire, et à la remontée de la nappe phréatique plio-quaternaire (influence montrée dans le cadre du **REPAR**, pour les pesticides dans la Leyre).

8.2. Perspectives

8.2.1. Filtres-UV

Les analyses conduites dans **REMPAR** sur les filtres-UV organiques sont les premières de ce type sur le territoire et montrent une imprégnation des eaux du Bassin. La question de leur nocivité pour l'écosystème du Bassin se pose donc, d'autant que des travaux scientifiques ont mis en lien les filtres solaires et des atteintes à l'environnement (notamment une atteinte des coraux).

Afin de confirmer ces premiers résultats et également d'optimiser une méthode d'analyse automatisée pour les FUV (type SPE online couplée à la chromatographie liquide), le SIBA et le LPTC ont lancé une série d'analyses exhaustives à l'été 2018 sur les plages du Bassin suivies pour le contrôle bactériologique des baignades. Vingt-deux sites de baignade ont donc été échantillonnés (plages du Bassin, plages océaniques, bassins de baignade et lac). Dix campagnes ont été effectuées, ce qui représente au final environ 200 échantillons. En fonction des résultats obtenus, les filtres-UV pourraient être inclus dans un suivi régulier et pérenne.

Enfin, dans sa mission de préservation de la qualité de l'eau, **REMPAR** doit inscrire ses actions et travaux dans un cadre opérationnel et notamment faire le lien avec les mesures de gestion. S'il est nécessaire de poursuivre les études pour évaluer la présence et l'impact de ces molécules sur le Bassin, il est primordial de réfléchir dès à présent aux mesures de gestion à initier. Une première démarche pourrait être la diffusion de messages de sensibilisation ; de tels messages devront être réfléchis afin de ne pas désorienter le public par des annonces opposées ou contradictoires avec celles véhiculées par les organismes de santé publique, et qui insistent sur l'importance de se protéger d'une surexposition au soleil. La construction de tels messages ainsi que la réflexion sur d'éventuelles solutions alternatives devra donc se faire en lien étroit avec les professionnels de santé (Cf. livrable 5).

8.2.2. Métaux dans l'intra-Bassin

Les résultats des campagnes DGT orientent l'origine des pics de Cu vers l'utilisation de ce métal dans les peintures antifouling pour bateaux.

Depuis plusieurs années, l'utilisation des peintures antifouling à base de cuivre est en augmentation, notamment car, dans la perception de ses utilisateurs, le cuivre est considéré comme un produit « bio » (le cuivre étant par ailleurs autorisé en agriculture biologique), naturel et sans danger. De plus, la réglementation sur les biocides à usage antifouling a récemment évolué et parmi les 6 substances autorisées pour la plaisance et dont la fabrication va perdurer, 3 contiennent du cuivre (Tableau 18). Des mesures de sensibilisation et de gestion sont à réfléchir afin de limiter la présence des antifouling (cuivre mais également substances organiques) dans les eaux du Bassin. Un travail avec les professionnels du nautisme et les associations pourrait se faire selon 2 axes : le développement de messages de sensibilisation à destination des usagers, mais surtout dans la mise en place de pratiques de carénage privilégiant, par exemple, le nettoyage mécanique et un hivernage des bateaux à sec.

Tableau 18. Etat des lieux des substances biocides à usage antifouling en 2018.

Nom de la substance	N° CAS	Publication	Autorisation	Expiration	Statut
4,5-Dichloro-2-octylisothiazol-3(2H)-one (4,5-Dichloro-2-octyl-2H-isothiazol-3-one (DCOIT))	64359-81-5	Regulation (EU) 437/2014	01/01/2016	01/01/2026	Approuvé
Dichloro-N-[(diméthylamino)sulphonyl] fluoro-N-(ptolyl)methanesulphenamide (Tolyfluamid)	731-27-1	(EU) 2015/419	01/07/2016	01/01/2026	Approuvé
N-(Dichlorofluorométhylthio)-N',N'- diméthyl-N-phenylsulfamide (Dichlofluamid)	1085-98-9	Regulation (EU) 2017/796	01/11/2018	01/01/2026	Approuvé
Medetomidine	86347-14-0	(EU)2015/1731	01/01/2016	01/01/2023	Approuvé
N'-tert-butyl-N-cyclopropyl-6-(méthylthio)-1,3,5-triazine-2,4-diamine (Cybutryne)	28159-98-0	(EU) 2016/107			Non Approuvé
Tralopyril	122454-29-9	(EU) No 1091/2014	01/04/2015	01/04/2025	Approuvé
Zineb	12122-67-7	Regulation (EU) 92/2014	01/01/2016	01/01/2026	Approuvé
Pyrithione zinc (Zinc pyrithione)	13463-41-7				A l'étude
Bis(1-hydroxy-1H-pyridine-2-thionato- O,S)copper (Copper pyrithione)	14915-37-8	REGULATION (EU) 2015/984	01/10/2016	01/01/2026	Approuvé
Copper	7440-50-8	Reg (EU)2016/1088	01/01/2018	01/01/2026	Approuvé
Copper thiocyanate	1111-67-7	Reg (EU) 2016/1090	01/01/2018	01/01/2026	Approuvé
Dicopper oxide	1317-39-1	Reg (EU) 2016/1089	01/01/2018	01/01/2026	Approuvé

Les substances en bleu sont autorisées pour la navigation de plaisance.

Les substances en vert sont autorisées pour la plaisance mais sont en cours d'abandon par les fabricants.

En effet, il apparaît à l'usage que pour la plaisance, les professionnels qui hivernent les navires proposent des forfaits carénage « tout en un » incluant l'application d'un antifouling, sans que les usagers n'en aient la connaissance ou la nécessaire utilité.

En termes de surveillance, s'il reste important de continuer les suivis des antifouling organiques dans le Bassin (suivis réalisés dans le cadre du **REPAR**), les campagnes d'analyses ponctuelles pour le cuivre vont être arrêtées au profit de nouvelles campagnes DGT, plus informatives ; les campagnes ponctuelles réalisées dans le cadre du **REPAR** ayant par ailleurs rapporté des teneurs en Cu dissous dans le Bassin systématiquement inférieures à la PNEC hors période estivale.

Pour Co, Ni et Mn, on ne dispose pas d'éléments pour définir si le gradient est d'origine anthropique ou naturelle (Mn est présent dans l'alios par exemple, grès typique des landes de Gascogne et du Bassin, et Co présente un fond géochimique continental). Les concentrations dissoutes mesurées par ailleurs dans **REMPAR** montrent qu'on reste en dessous des normes de qualité environnementale (NQE) pour Ni et proche du « bruit de fond » pour Co. Il n'y a donc pas de mesure de gestion à prendre pour le moment même si des études sont à poursuivre pour comprendre la raison de ce gradient.

8.2.3. Métaux dans les tributaires

Un classement empirique des tributaires basé sur la somme des concentrations en éléments traces métalliques pointe le Pontails (commune d'Audenge) comme tributaire présentant les teneurs métalliques les plus élevées (Co, Ni, V et Zn). Ce ruisseau a par le passé été impacté par les lixiviats de l'ancien centre d'enfouissement technique d'Audenge. Ce site a aujourd'hui été réhabilité et des travaux d'étanchéification réalisés ; des analyses complémentaires seront à mener pour évaluer le bénéfice de ces travaux et l'origine de ces concentrations plus élevées.

D'une manière générale, et à l'exception du Pontails et potentiellement du ruisseau du Bourg, l'analyse des métaux dissous ne permet pas de conclure à l'existence d'un impact, et sur la base des résultats acquis ici, il n'y a pas de mesure de gestion à mettre en place. Toutefois, les éléments traces métalliques ne sont pas nécessairement les meilleurs marqueurs d'une

contamination d'origine anthropique sur les tributaires du Bassin, les contaminants organiques (Cf. résultats du **REPAR**) étant plus informatifs à cet égard.

Enfin, des travaux complémentaires seraient à mener afin de mieux cerner l'influence de l'hydrodynamisme du territoire, et notamment des épisodes de remontée de la nappe phréatique plio-quaternaire, sur le comportement des éléments traces métalliques, influence mise en évidence par les résultats des campagnes de suivi par DGT.

Bibliographie

- Alzieu, C., Heral, M. 1984. Ecotoxicological effects of organotin compounds on oyster culture. *Ecotoxicological Testing for the Marine Environment*. 2, 187–196.
- Artelia 2014. Réalisation d'une étude relative au zonage des eaux usées et eaux pluviales pour les 10 communes du Bassin d'Arcachon.
- Auby I., Bost C.-A., Budzinski H., Dalloyau S., Desternes A., Belles A., Trut G., Plus M., Père C., Couzi L., Feigne C. Steinmetz, J. 2011. Régression des herbiers de zostères dans le Bassin d'Arcachon : état des lieux et recherche des causes.
- Auby I., Labourg J.-P. 1996. Seasonal dynamics of *Zostera noltii hornem* in the bay of Arcachon (France). *Journal of Sea Research* 35, 269–277.
- Bachelot M. 2010 Contamination de moules (*Mytilus sp.*) en milieu marin par des substances pharmaceutiques et produits de soin. PHD thesis, Université de Montpellier 1.
- Balmer M. E., Buser H. R., Muller M., Poiger T. 2005. Occurrence of Some Organic UV Filters in Wastewater, in Surface Waters, and in Fish from Swiss Lakes. *Environmental Sciences and Technologies* 39, 953-962.
- Bijoux H. 2014. Etude des impacts toxiques des contaminants chimiques du Bassin d'Arcachon sur l'huitre cultivée *Crassostrea gigas* : Approche *in-situ* et expérimentale. Université de Bordeaux.
- Bouchet J.-M. 1968. Etude océanographique des chenaux du Bassin d'Arcachon (Tome 1). Thèse de Doctorat d'Etat, Faculté des Sciences Bordeaux, 163 p.
- Brooke D.N., Burns J.S., Crookes M.J. 2014. UV-filters in cosmetics – prioritisation for environmental assessment. Environment Agency, Rio House, Waterside Drive, Aztec West, Almondsbury, Bristol, BS32 4UD. ISBN: 978-1-84432-968-7
- Bruland, K.W., 1983. Trace elements in seawater. In: *Chemical Oceanography*, Vol. 8. Academic Press, London, pp. 157-220.
- Budzinski H., Tapie N., Gonzalez J-L., Le Ménach K., Geny T. 2010. Etude des rejets du Wharf de La Salie : Phase 2, opération 1 ; 25p.
- Canton M., Anschutz P., Coynel A., Polsenaere P., Auby I. Poirier, D. 2010. Nutrient export to an Eastern Atlantic coastal zone: first modeling and nitrogen mass balance. *Biogeochemistry* 107, 361–377.
- Castel J., Caumette P., Rodney H. 1996. Eutrophication gradients in coastal lagoons as exemplified by the Bassin d'Arcachon and the Étang du Prévost. *Hydrobiologia*. August 1996, Volume 329 (1-3), 9–28.
- Coronado M., De Haro H., Deng X, Rempel M.A., Lavado R., Schlenk D. 2006. Estrogenic activity and reproductive effects of the UV-filter oxybenzone (2-hydroxy-4-methoxyphenyl-methanone) in fish. *Aquatic Toxicology* 90(3), 182-189.
- Crespo A. 2009. Présence et sources des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans le Bassin d'Arcachon. Université de Bordeaux.
- Danovaro R., Bongiorno L., Corinaldesi C., Giovanelli D., Damiani E., Astolfi P., Greci L., Pusceddu A. 2008. Sunscreens Cause Coral Bleaching by Promoting Viral Infections. *Environ Health Perspectives*, 116(4), 441–447.
- Fauvelle N. 2012. Évaluation de la contamination en pesticides des tributaires du Bassin d'Arcachon et développement d'un échantillonneur passif spécifique des herbicides anioniques.
- Gis Sol. 2011. L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols, 188 p.
- Gonzalez J-L., Bouchouca M., Chiffolleau J-F., Andral B. 2012. Expérimentation RINBIO 2011. Suivi de la cinétique de contamination chimique de moules (*Mytilus galloprovincialis*): Synthèse des mesures de contaminants chimiques dans l'eau. 105p.
- Ifremer. 2018. Qualité du Milieu Marin Littoral. Bulletin de la surveillance 2017. Départements : Gironde, Landes, Pyrénées Atlantiques. Rapport - ODE/LITTORAL/LER-AR/AN/18-011. 166 p. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00451/56293/57871.pdf>
- Ifremer. 2012. Qualité du Milieu Marin Littoral. Bulletin de la surveillance 2011. Départements : Gironde, Landes, Pyrénées Atlantiques. Rapport – RST/LER/AR/12.004. 115 p.

- Kunz PY., Fent K. 2006. Multiple hormonal activities of UV filters and comparison of *in vivo* and *in vitro* estrogenic activity of ethyl-4-aminobenzoate in fish. *Aquatic Toxicology* 79(4), 305-329.
- Langford K.H., Thomas K.V. 2008. Inputs of chemicals from recreational activities into the Norwegian coastal zone. *Journal of Environmental Monitoring* 10(7), 894-892.
- Laulhère, J., 2006. Les risques de pollution des eaux du Bassin d'Arcachon par les pesticides - Analyses pratiques et recommandations.
- Le Berre, S., Courtel, J., Brigand, L., 2010. Etude de la fréquentation nautique du Bassin d'Arcachon. Plouzané.
- Manaud F., Bouchet J.-M., Deltreil J.-P., Maurer D., Trut G. 1997. Etude intégrée du Bassin d'Arcachon. *Documentation IFREMER* Tome 1 à 5.
- Michel P., 1993. L'arsenic en milieu marin - Biogéochimie et écotoxicologie. *Repères Océan*, 4, 62 p.
- Martin J-M., Meybeck M. 1979. Elemental mass-balance of material carried by major world rivers. *Marine Chemistry* 7, 173-206.
- Plus M., Dalloyau S., Trut G., Auby I., De Montaudouin X., Emery É., Claire N., Christophe V. 2010. Long-term evolution (1988–2008) of *Zostera spp.* meadows in Arcachon Bay (Bay of Biscay). *Estuarine Coastal Shelf Science* 87, 357–366.
- Plus M., Dumas F., Stanisière J.-Y., Maurer D. 2009. Hydrodynamic characterization of the Arcachon Bay, using model-derived descriptors. *Continental Shelf Research*. 29, 1008–1013.
- Plus M., Maurer D., Stanisière J.-Y., Dumas F., 2006. Caractérisation des composantes hydrodynamiques d'une lagune mésotidale, le Bassin d'Arcachon. *Documentation Ifremer RST/LER/AR/06.007*.
- Mission d'étude pour la création d'un parc naturel marin sur le bassin d'Arcachon et son ouvert. 2011. Projet d'un parc naturel marin sur le bassin d'Arcachon et son ouvert. www.aires-marines.fr
- Santos-Echeandía J., Caetano M., Brito P., Canario J., Vale C. 2012. The relevance of defining trace metal baselines in coastal waters at a regional scale: the case of the Portuguese coast (SW Europe). *Marine Environmental Research*, 79, 86-99.
- Shen G.T., Boyle E.A., Lea D.W. 1987. Cadmium in corals as a tracer of historical upwelling and industrial fallout *Nature*, 328, 794–796.
- Schoeller H. 1964. Etude hydrogéologique du bassin de l'Eyre. *Bulletin Technique du Génie Rural*, 70, Ed. C.R.E.G.R.- Antony, 87p. + 23 fig.
- SMNG 2004 Service Maritime de la Navigation de la Gironde (SMNG). Août 2004. Schéma de mise en valeur de la mer du Bassin d'Arcachon.
- SMVM, 2004. Schéma de mise en valeur de la mer du Bassin d'Arcachon. Préfecture de la Gironde.
- Takesu, R.K. van Geen A. 2002. Nearshore circulation during upwelling inferred from the distribution of dissolved cadmium off the Oregon coast. *Limnology and Oceanography*, 47, 176-185.
- Uher E., Mirande-Bret C., Gourlay-Francé Catherine. 2011. Lessons from a large scale deployment of DGT in the Seine basin. *Environmental Chemistry Group bulletin*. Royal Society of Chemistry.
- Zhang H., Davison W. 2001. *In situ* speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure and Applied Chemistry*, 73(1), 9-15.
- Zhang H., Davison W. 2000. Direct *in situ* measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using DGT. *Analytical Chemistry* 72, 4447-4457.

ANNEXE A. Fréquentation des plages et caractéristiques météorologiques lors des campagnes estivales de prélèvement des filtres UV.

		Peireire	Hume	Graveyron	Betey
Eté 2015	date	23/07/2015			
	heure	11h00	11h20	11h00	10h30
	heure de marée haute	10h45			
	marée	haute			
	coefficient	52			
	météo	nuageux / éclaircies			
	estivants	40	30	NR	NR
	baigneurs	12	8	NR	NR
	date	10/08/2015			
	heure	14h50	15h20	15h00	15h30
	heure de marée haute	15h10			
	marée	haute			
	coefficient	54			
	météo	ensoleillé			
estivants	> 200	> 150	10	40	
baigneurs	60	50	3	< 10	
Eté 2016	date	27/07/2016			
	heure	10h45	11h20	12h30	12h30
	heure de marée haute	11h00			
	marée	haute		haute (descendante)	
	coefficient	64			
	météo	soleil / nuages / vent			
	estivants	30	70	10	160
	baigneurs	2	15	4	15
	date	17/08/2016			
	heure	16h10	16h50	19h00	18H40
	heure de marée haute	17h50			
	marée	haute (montante)		haute (descendante)	
	coefficient	83			
	météo	nuageux		éclaircies	
estivants	100	50	12	> 200	
baigneurs	10	10	0	50	

NR : non relevé

ANNEXE B. Analyse des blancs « terrain » et « laboratoire » des DGT exposés dans l'intra-Bassin.

Tableau A. Synthèse des concentrations métalliques mesurées dans la solution d'extraction (HNO₃ 2M) des DGT (blancs terrain et blancs laboratoire).

		Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	LQ	0.15	20	0.01	0.3	1	0.5	20	1	1	0.1	5
Campagne	Blanc	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L
Eté 1	Terrain	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Terrain	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.17	12
	Terrain	0.19	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.2	22
Eté 2	Terrain	0.243	<LQ	0.022	<LQ	1.22	1.18	<LQ	3.1	1.5	0.4	27.6
	Terrain	<LQ	<LQ	0.019	<LQ	1.1	<LQ	<LQ	1.2	<LQ	0.3	20.8
	Terrain	<LQ	<LQ	0.019	<LQ	1.04	<LQ	<LQ	1.22	<LQ	0.3	20.2
Automne 1	Terrain	<LQ	84	<LQ	0.49	<LQ	<LQ	209	14.6	<LQ	1.09	42
	Terrain	<LQ	22	<LQ	0.326	<LQ	<LQ	33.8	6	<LQ	0.43	20
	Terrain	<LQ	21	<LQ	0.511	<LQ	<LQ	<LQ	2.9	<LQ	0.24	24.2
Automne 2	Terrain	<LQ	<LQ	<LQ	0.314	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.23	19.9
	Terrain	<LQ	28.4	<LQ	0.24	2.3	1.3	<LQ	1.7	<LQ	0.61	43.9
	Terrain	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0.21	21
Hiver 1	Terrain	<LQ	45.80	<LQ	0.74	1.25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	19.30
	Terrain	<LQ	26.30	<LQ	0.51	0.79	<LQ	<LQ	0.96	<LQ	<LQ	24.90
Hiver 2	Laboratoire	0.23	35.2	<LQ	0.53	0.88	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	20.3
	Laboratoire	<LQ	21	<LQ	0.34	0.86	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	21
	Laboratoire	<LQ	20.7	<LQ	0.214	0.74	<LQ	12.6	<LQ	<LQ	<LQ	15.8

moyenne	0.22	33.82	0.02	0.42	1.13	1.24	85.13	3.96	1.50	0.38	23.43
écart-type	0.03	20.58	0.00	0.16	0.47	0.08	107.79	4.61	-	0.27	8.39
Fq %	30%	53%	17%	59%	53%	12%	17%	47%	6%	65%	94%

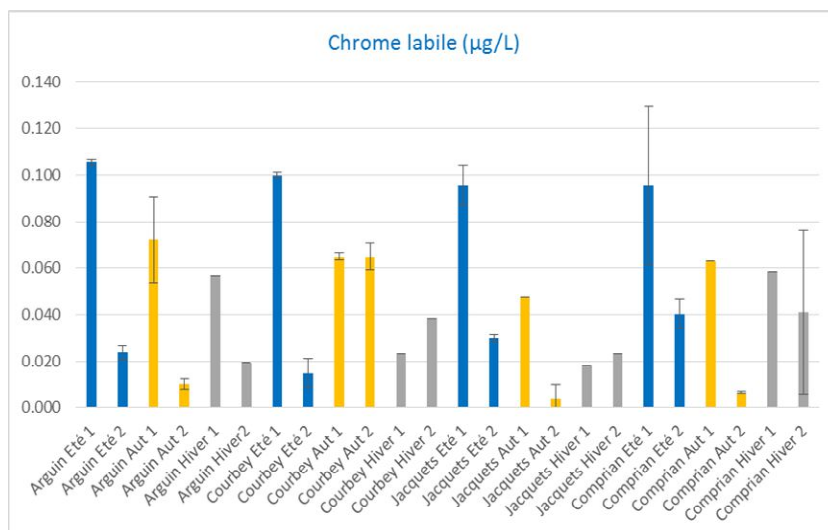
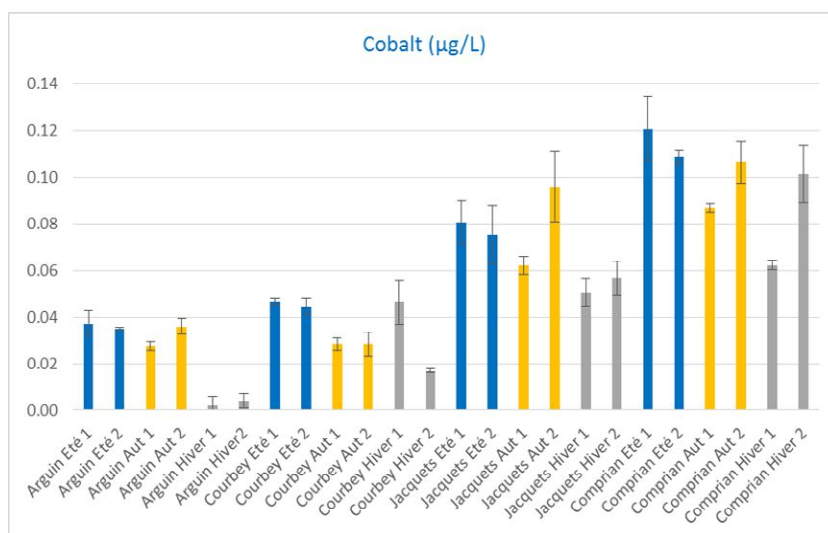
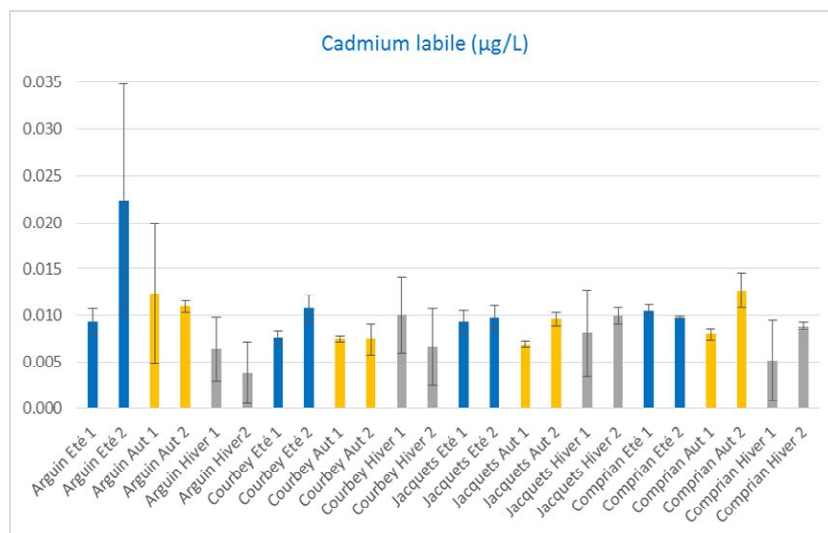
FQ % : Fréquence d'échantillons quantifiés dans les blancs.

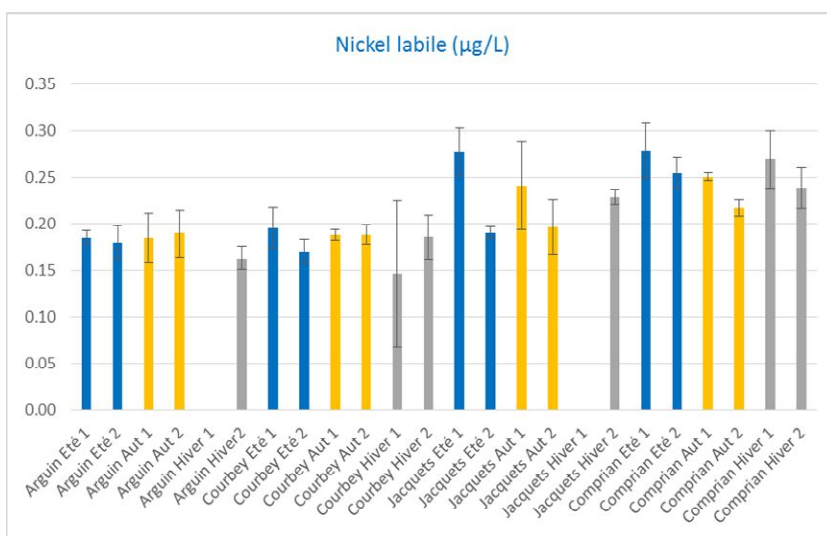
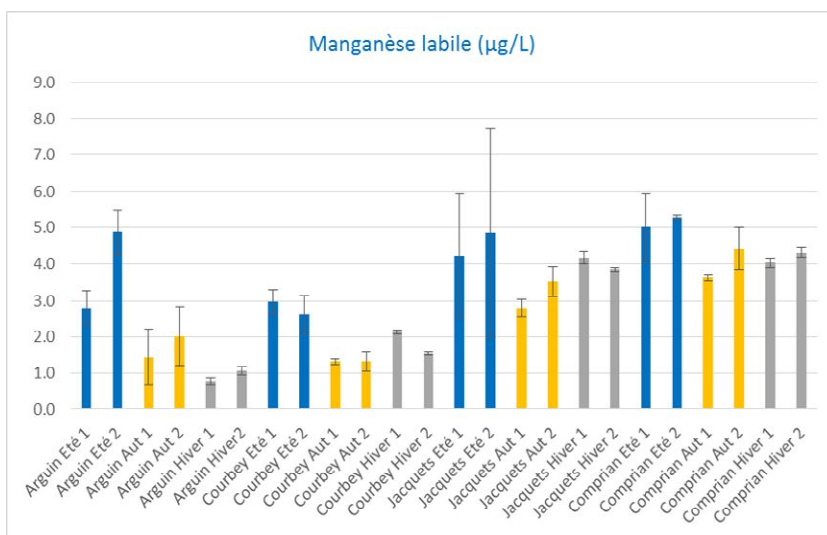
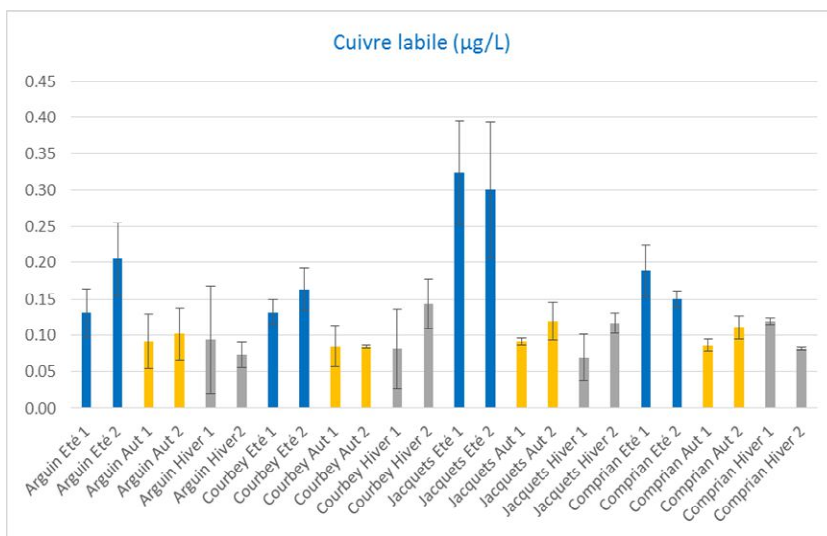
Tableau B. Comparaison des concentrations moyennes (µg/L) mesurées dans l'ensemble des DGT avec ou sans soustraction des moyennes mesurées dans les blancs.

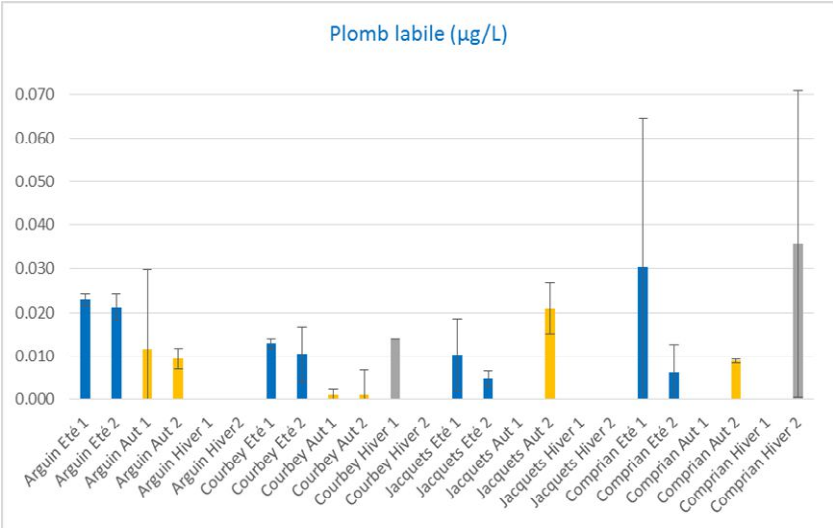
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Moyenne après soustraction des blancs	5E-05	0.897	0.009	0.057	0.046	0.131	4.120	3.128	0.192	0.009	0.367
Moyenne sans soustraction des blancs	2E-04	1.029	0.009	0.071	0.081	0.138	4.205	3.203	0.195	0.015	1.130
Rapport (%) des 2 moyennes	30.7	87.2	99.0	79.6	57.6	95.1	98.0	97.7	98.6	62.1	32.5

Pour Ag, Cr, Pb et Zn la prise en compte ou non des blancs a un impact important sur les résultats finaux.

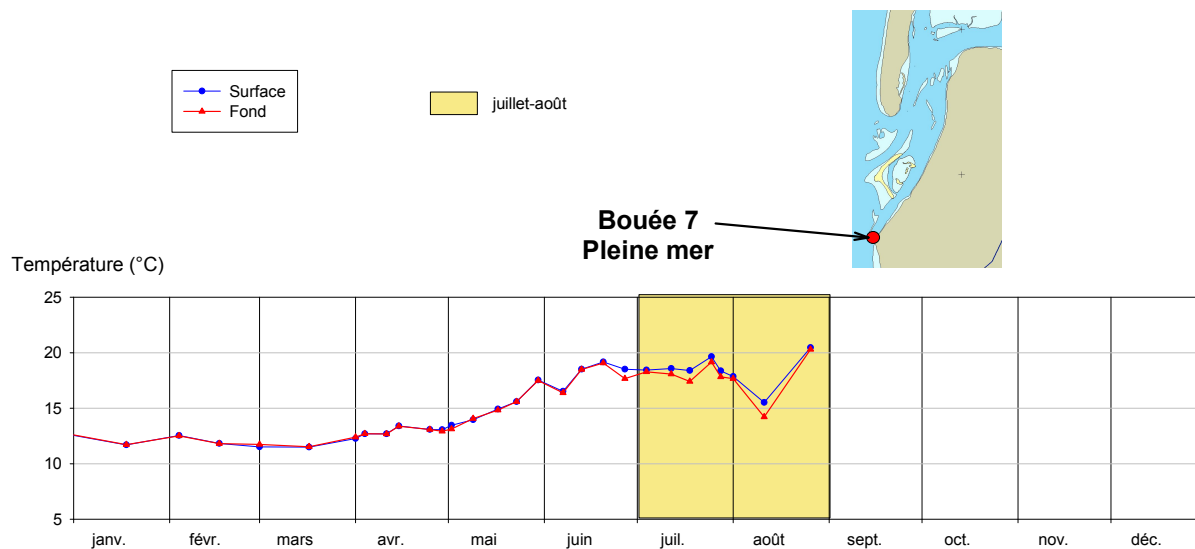
ANNEXE C. Concentrations métalliques (moyennes \pm écart-types) mesurées par DGT lors des 6 campagnes d'exposition dans l'intra-Bassin.



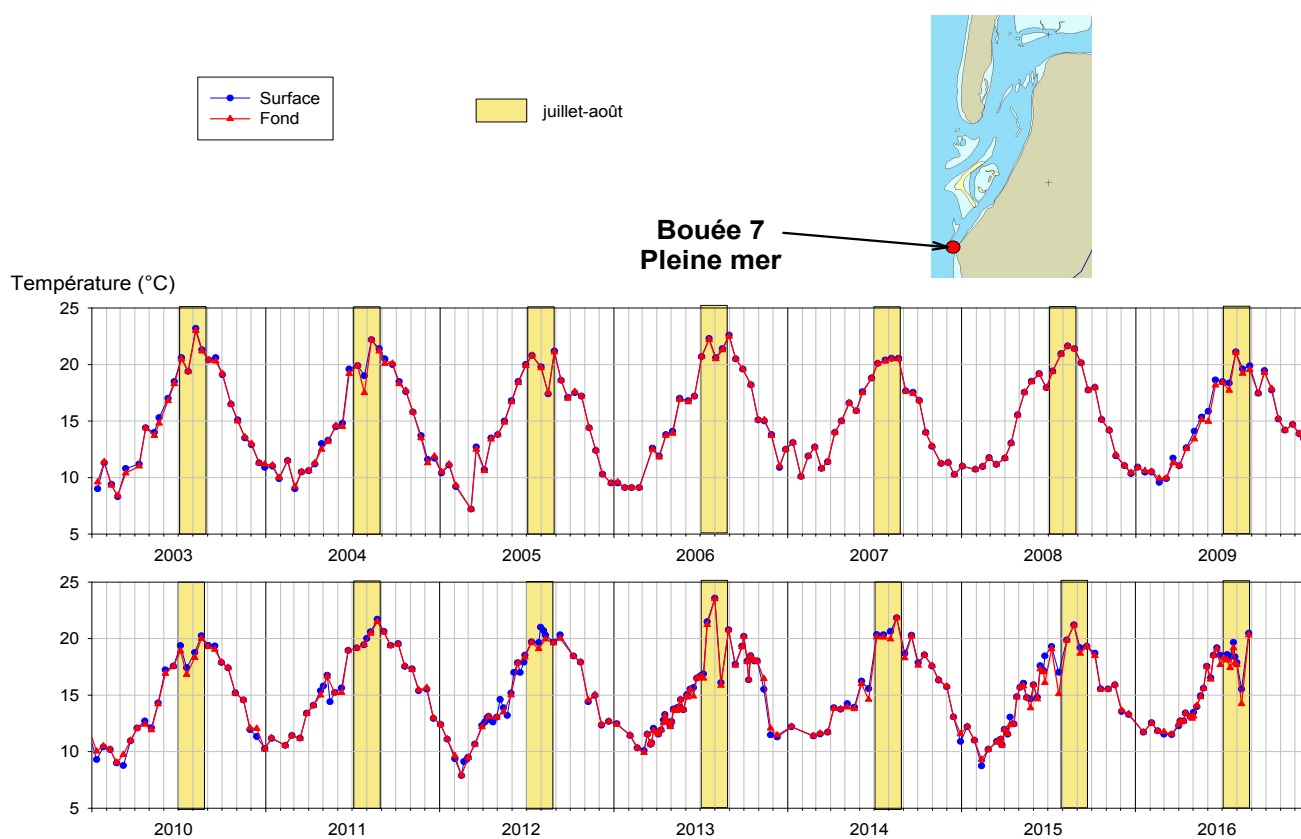




ANNEXE D. Upwelling – données IFREMER.



Observation du phénomène d'upwelling sur la façade océanique du Bassin à l'été 2016. La remontée des eaux profondes entraîne une baisse de la température des eaux en surface.



Ce phénomène d'upwelling estival est relativement fréquent, il a été particulièrement marqué à l'été 2013.

ANNEXE E. Analyse des blancs « terrain » et « laboratoire » des DGT exposés dans les tributaires.

Tableau C. Synthèse des concentrations métalliques mesurées dans la solution d'extraction (HNO₃ 2M) des DGT (blancs laboratoire).

	ETM	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
	LQ	0,15	15	0,1	0,2	1	0,6	15	0,5	1	0,1	5
Campagne 1 (été 2017)	Blanc labo 1	<LQ	38	<LQ	0,435	0,25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Blanc labo 2	<LQ	5	<LQ	0,285	0,25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Blanc labo 3	<LQ	15	<LQ	0,18	0,75	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Campagne 2 (été 2017)	Blanc labo 1	<LQ	38	<LQ	0,435	0,25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Blanc labo 2	<LQ	5	<LQ	0,285	0,25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Blanc labo 3	<LQ	15	<LQ	0,18	0,75	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Campagne 3 (automne 2017)	Blanc labo 1	<LQ	23,8	<LQ	0,37	0,69	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Blanc labo 2	<LQ	5	<LQ	0,18	0,25	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
	Blanc labo 3	<LQ	26	<LQ	0,3	0,86	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Campagne 6 (hiver 2018)	Blanc labo 1	<LQ	13	<LQ	0,17	0,45	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ
	Blanc labo 2	<LQ	78,6	<LQ	2,32	0,97	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,13	<LQ
	Blanc labo 3	<LQ	21,2	<LQ	0,195	0,93	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,05	<LQ

moyenne	<LQ	23,6	<LQ	0,44	0,55	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	0,077	<LQ
écart-type	-	20,8	-	0,60	0,30	-	-	-	-	0,046	-
Fq %	0%	75%	0%	100%	50%	0%	0%	0%	8%	8%	0%

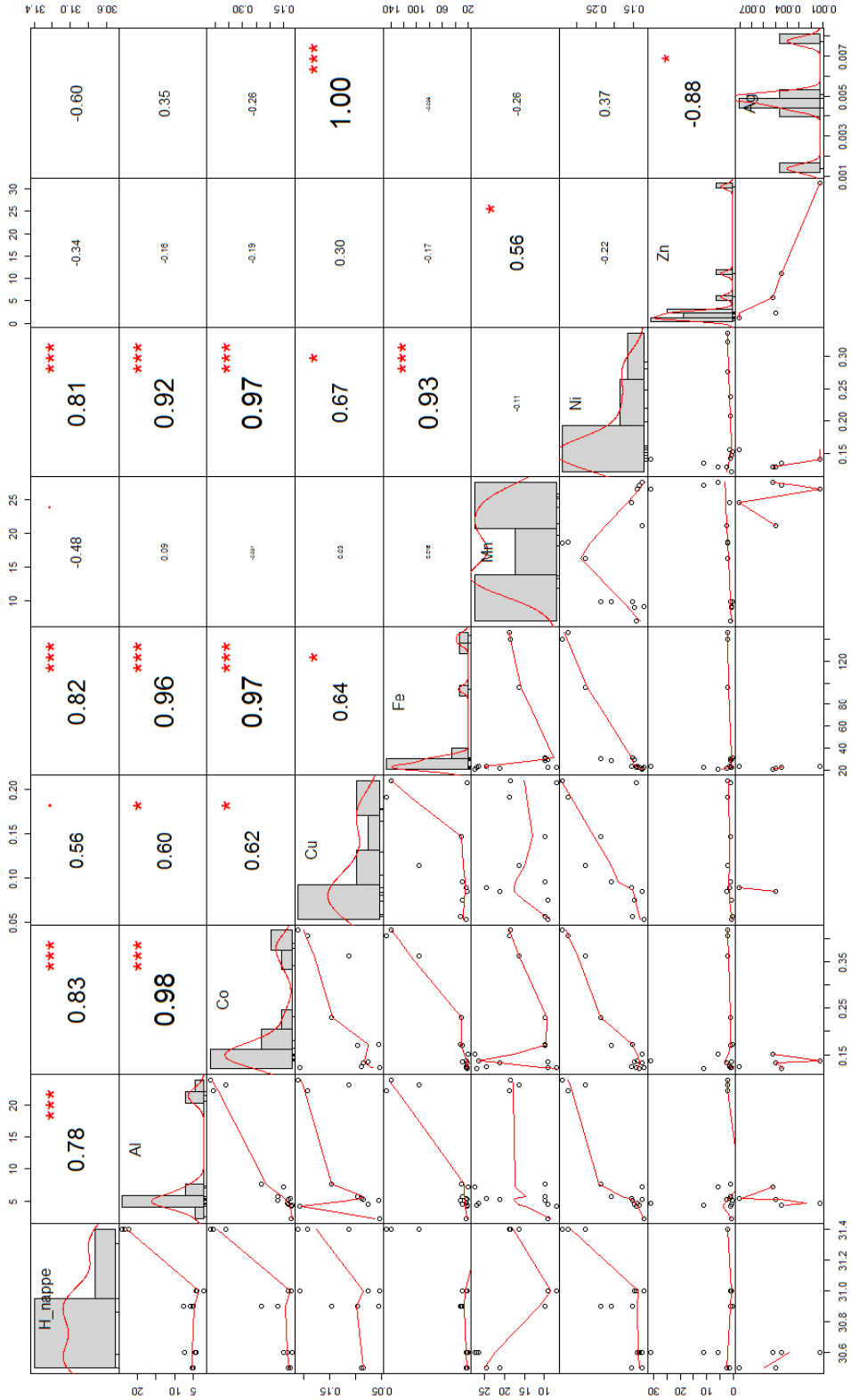
FQ % : Fréquence d'échantillons quantifiés dans les blancs

Tableau D. Comparaison des concentrations moyennes (µg/L) mesurées dans l'ensemble des DGT avec ou sans soustraction des moyennes mesurées dans les blancs.

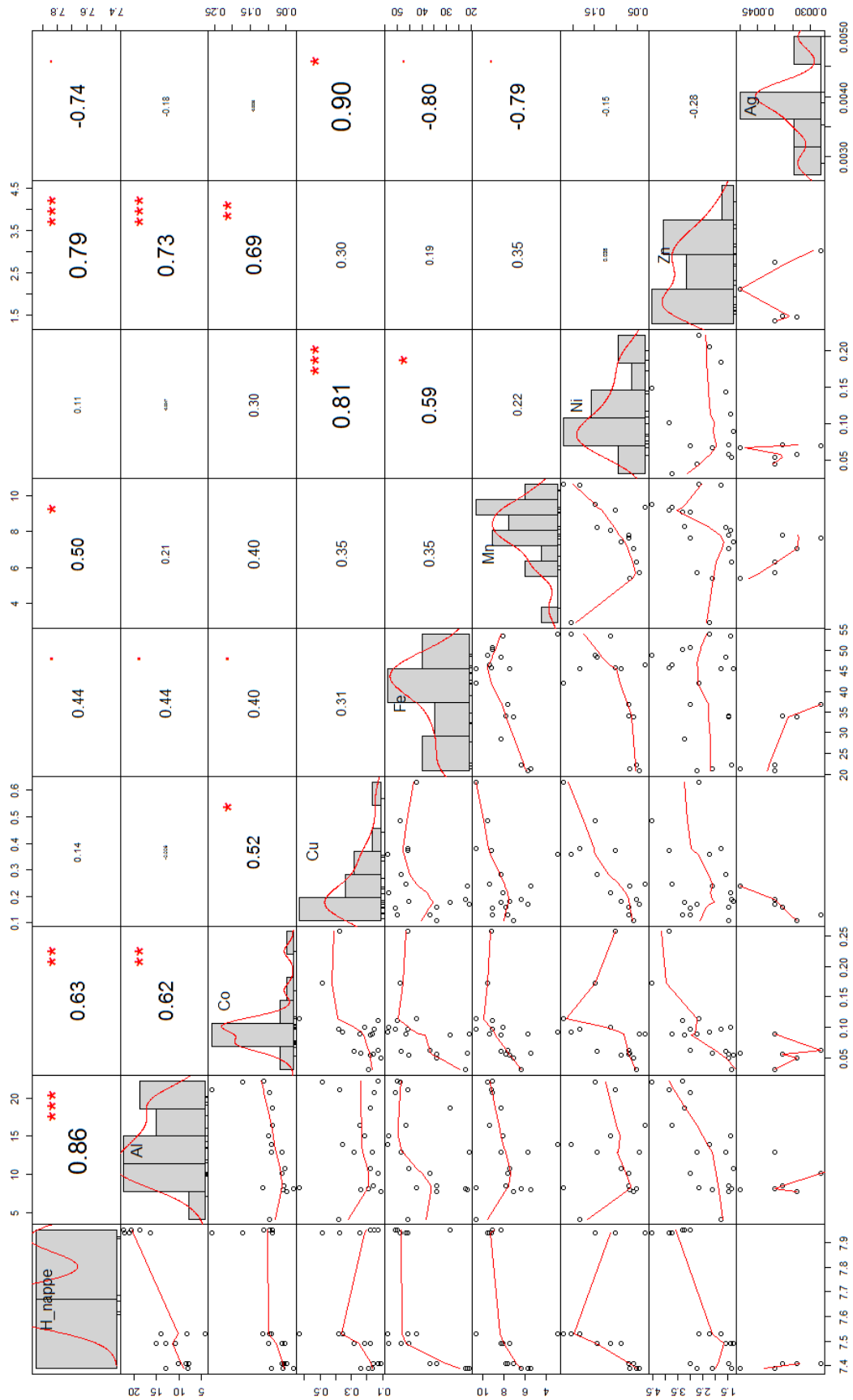
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
Moyenne après soustraction des blancs	0.002	16.69	0.004	0.23	0.058	0.189	40.01	11.69	0.22	0.015	3.25
Moyenne sans soustraction des blancs	0,002	14,86	0,004	0,20	0,014	0,188	40,01	11,69	0,22	0,0137	3,25
Rapport (%) des 2 moyennes	100	90.0	100	86.9	24.2	100	100	100	100	91.3	100

A l'exception de Cr, les teneurs métalliques retrouvées dans les blancs n'ont pas d'influence sur les résultats finaux.

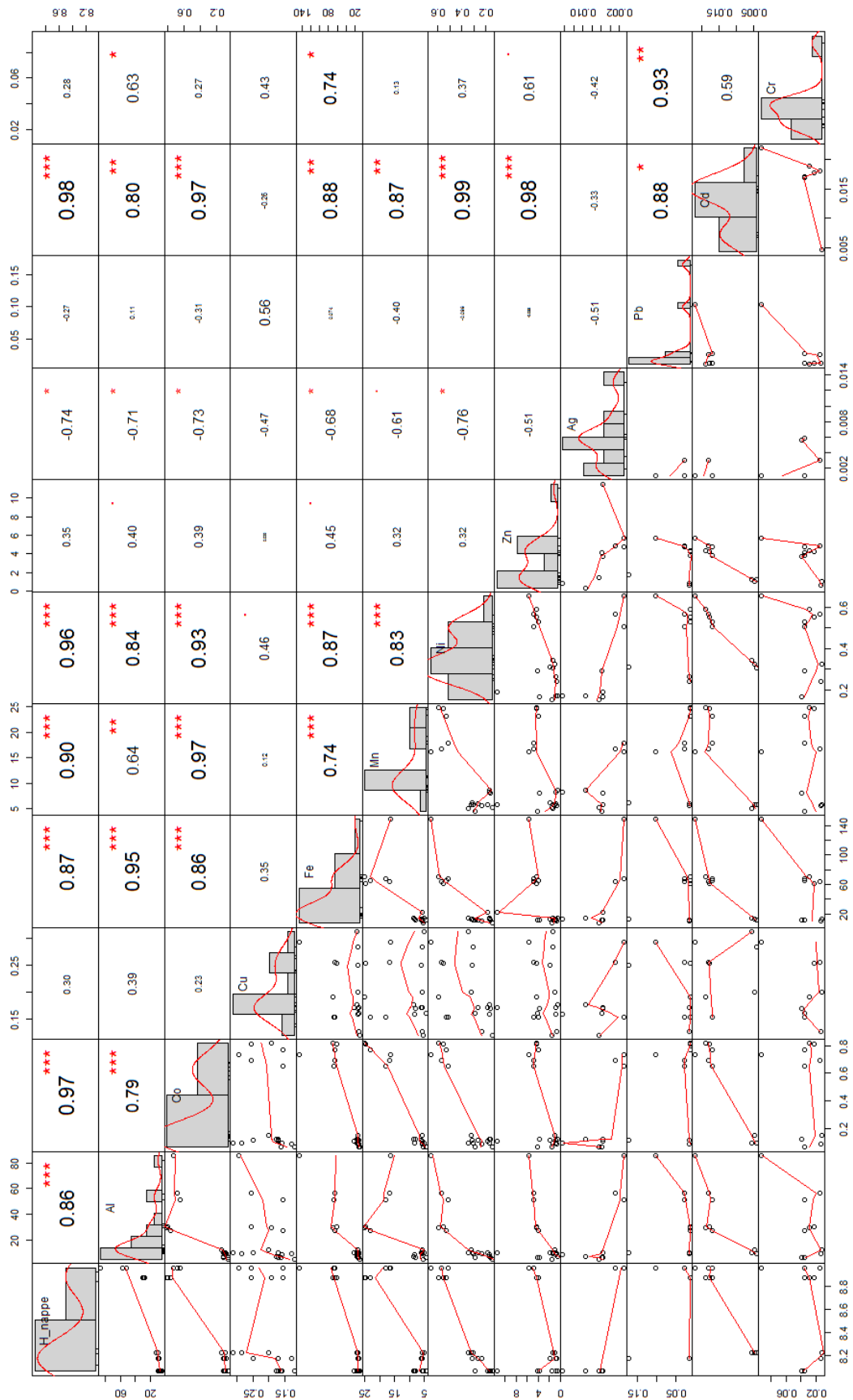
ANNEXE F. Corrélation entre la hauteur de nappe et les teneurs en métaux labiles dans les DGT dans le canal des Etangs, le canal des Landes et la Leyre.



Hauteur de nappe et teneurs en éléments traces métalliques labiles. Corrélations non paramétriques de rang de Kendall (Canal des Etangs).



Hauteur de nappe et teneurs en éléments traces métalliques labiles. Corrélations non paramétriques de rang de Kendall (Canal des Landes).



Hauteur de nappe et teneurs en éléments traces métalliques labiles. Corrélations non paramétriques de rang de Kendall (Leyre).



Agence de l'eau Adour-Garonne
90 rue du Férétra
CS 87801
31078 Toulouse Cedex 4
05 61 36 37 38
www.eau-adour-garonne.fr

Agence française pour la biodiversité
Hall C – Le Nadar
5, square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.afbiodiversité.fr

SIBA
16 allée Corrigan
33120 Arcachon
05 57 52 74 74
www.siba-bassin-arcachon.fr

EPOC UMR 5805 CNRS-OASU
Equipe LPTC
Bâtiment A12
351 crs de la Libération
33405 Talence
05 40 00 69 98
Equipe EA
Place du Dr Bertrand Peyneau
33120 Arcachon
05 56 22 39 02
www.epoc.u-bordeaux.fr

LGC UMR 5503 INPT-CNRS-UPS
4, allée Emile Monso
BP 84234
31030 Toulouse cedex 4
05 34 32 36 00
www.lgc.cnrs.fr

Irstea, centre de Bordeaux
UR ETBX
50 avenue de Verdun
Gazinet 33612
Cestas Cedex
05.57.89.08.00
www.irstea.fr