



Gestion agro-environnementale intégrée du risque de contamination de la ressource halieutique par les produits phytopharmaceutiques

Cas du transfert de la chlordécone dans la baie du Robert

Site atelier de la baie du Robert
Martinique, FWI

Novembre 2009

Coordination scientifique :

CEMAGREF - Unité de Recherche « Agriculture et espace insulaire »
Pôle de Recherche Agro-environnementale de la Martinique
Quartier Petit Morne – BP 214 – 97 285 LAMENTIN Cedex 2

Résumé : La présente étude porte sur les modalités de transfert de la chlordécone, insecticide persistant utilisé dans la période 1972 - 1993 aux Antilles françaises. Il s'agissait en effet de s'intéresser aux voies de transfert de la molécule depuis les parcelles où elle est détectée vers le premier cours d'eau de tête de bassin versant puis vers la zone littorale et les écosystèmes associés. Les voies de transfert dans les eaux superficielles du bassin versant de la baie du Robert (commune du Robert, façade atlantique de la Martinique), ont été appréhendées par un réseau de suivi composé de trois stations de mesure, l'analyse de teneur en chlordécone dans les sédiments et quelques espèces marines d'intérêt halieutique.

Il est fait état d'un transport majoritaire par voie adsorbée à l'échelle annuelle, confirmant la bibliographie. Une modification des équilibres de sorption entre la molécule et les particules solides joue un rôle important au cours des différentes étapes d'une crue. L'influence de la granulométrie est également déterminante dans la compréhension des phénomènes de transfert et méritera des expérimentations supplémentaires. La contamination qui en résulte dans la baie et les écosystèmes afférents est variable selon les espèces et leur répartition géographique. Les résultats terrestres et maritimes permettent de confirmer les transferts de chlordécone depuis les bassins versants contaminés vers les zones littorales associés ; les degrés de contamination dans les différents compartiments environnementaux apportent enfin une vision globale à l'échelle du territoire utile pour les décideurs et gestionnaires.

Mots clés : Chlordécone, Martinique, baie du Robert, eaux superficielles, contamination, transport solide, sédiments, ressources halieutiques.

Abstract : The present survey deals with the transfer process of chlordecone, a persistent pesticide used during the years 1972 - 1993 in the French West Indies. The use of chlordecone resulted in severe contamination of soil and surface water. The main objectives were to assess transfer of chlordecone from lands where it's detected to the first river on the top of the catchment, and to assess contamination of fishery resources. A monitoring programme has been set up on a catchment area in the Robert bay (on the Atlantic coast of Martinique island), with some analysis on sediments and marine organisms.

It is reported that solid transport and adsorption of the molecule contribute to a major part of transfers, on an annual scale. A modification of sorption dynamics between the molecule and solid particles plays an important role in transfer during flood events. The influence of particle grading is also predominant and involves additional experimentations. The resulted contamination in coastal sediments and organisms is varied depending on the species and their spatial distribution. In prospect, The results of study on both terrestrial and maritime areas about contamination levels in the different environmental compartments provide a global view on this territory for decision makers and administrators.

Key words : Chlordecone, Martinique Island, Robert bay, surface waters, contamination, solid transport, sediments, fishery resources.

Titre du projet :

Modalités de transfert de la chlordécone dans les eaux superficielles et évaluation de la contamination des ressources halieutiques. Site atelier de la baie du Robert, Martinique.

Titre traduit :

Transfer process of chlordecone in surface waters and evaluation of the contamination of fishery resources. Workshop spot of Robert bay in Martinique, FWI.

Responsable scientifique du projet :

Nicolas ROCLE (remplaçant de Pierre MARIE), CEMAGREF (UR AEMA),
Pôle de Recherche Agro-environnementale de la Martinique.

Equipe du projet :

*ABARNOU A., **ACHARD R., ***ARIMONE A., *BERTRAND J-A.,
*BOCQUENE G., ***CATLOW A., * DAO J-C, ***DE LA FOYE F-X.,
***EDMOND S., ***GRESSER J., ***MARIE P., ***NIVET A-C., ***PINTE K.,
**TIXIER P.

* IFREMER Martinique, Brest et Nantes

** CIRAD – PRAM

*** CEMAGREF – PRAM

Ont également participé aux travaux :

JANNOYER M. : CIRAD – PRAM et WOIGNIER T. : IRD – PRAM

DEVAULT D. : CEMAGREF - PRAM

BODIGUEL X. : IFREMER Martinique

Partenaires financiers :

Ministère de l'Outre Mer – Convention du 23/10/2006

Partenaires scientifiques et institutionnels :

DIREN Martinique, Office de l'Eau Martinique, Ville du Robert.

Calendrier de réalisation :

Novembre 2006 - octobre 2009

SOMMAIRE

SYNTHESE DU RAPPORT.....	13
INTRODUCTION.....	17
I. OBJECTIFS DE L'ETUDE, ETAT DE L'ART ET QUESTIONS DE RECHERCHE.....	19
I.1	CONTEXTE, ENJEUX ET ETAT DES LIEUX DE LA POLLUTION DES DIFFERENTS
COMPARTIMENTS ENVIRONNEMENTAUX PAR LA CHLORDECONE.....	19
<i>I.1.1</i>	<i>Cultures de production à l'exportation à la Martinique.....</i>
<i>I.1.2</i>	<i>Historique de l'utilisation de la chlordécone aux Antilles.....</i>
<i>I.1.3</i>	<i>Caractéristiques physico-chimiques de la chlordécone.....</i>
I.2	PROPRIETES TOXIQUES ET ECOTOXIQUES DE LA CHLORDECONE.....
I.3	NIVEAUX DE PRESENCE ET DE CONTAMINATION PAR LA CHLORDECONE.....
<i>I.3.1</i>	<i>« La chlordécone se retrouve dans les sols exactement là où elle a été appliquée ».....</i>
<i>I.3.2</i>	<i>Une contamination avérée du réseau hydrique.....</i>
I.4	DES TRANSFERTS VERS LES PRODUITS DE BASE DE L'ALIMENTATION HUMAINE.....
<i>I.4.1</i>	<i>Contamination accidentelle des organismes.....</i>
<i>I.4.2</i>	<i>Contamination des organismes aquatiques du littoral martiniquais.....</i>
<i>I.4.3</i>	<i>Contamination des végétaux.....</i>
I.5	ACTIONS DE RECHERCHE EN COURS SUR LES TRANSFERTS DE LA MOLECULE.....
<i>I.5.1</i>	<i>Objectifs de la présente étude.....</i>
<i>I.5.1.1</i>	<i>Détermination des principaux facteurs de transfert de la chlordécone des parcelles agricoles aux premiers cours d'eau.....</i>
<i>I.5.1.2</i>	<i>Evaluation de la contribution du transport solide à la contamination exprimée.....</i>
<i>I.5.1.3</i>	<i>Evaluation qualitative du potentiel de contamination halieutique et aquacole de la baie du Robert par l'analyse des teneurs en chlordécone bio-accumulée dans les sédiments marins et certaines espèces marines.....</i>
<i>I.5.1.4</i>	<i>Association des résultats à l'échelle du territoire étudié pour des propositions d'actions durables et intégrées.....</i>
<i>I.5.2</i>	<i>Etat de l'art et des connaissances en lien avec les objectifs de l'étude.....</i>
<i>I.5.2.1</i>	<i>Les modalités de transfert des pesticides, application au cas de la chlordécone.....</i>
	<i>Transfert vers l'atmosphère :.....</i>
	<i>Transfert biologique au sein de la chaîne alimentaire :.....</i>
	<i>Transfert vers les eaux de surface et eaux souterraines :.....</i>
	Le phénomène de rétention de pesticides dans les sols : concept de sorption.....
	Impacts de certains facteurs sur les équilibres et les cinétiques de sorption.....
	Conséquences de l'adsorption des molécules de pesticide en général.....
<i>I.5.2.2</i>	<i>Identification des principaux supports de transfert de la chlordécone.....</i>
	L'émission de la chlordécone, sous contrainte des pluies.....
	Transfert de la chlordécone par les différentes composantes du flux hydrique.....
II.	MATERIELS ET METHODES POUR L'ETUDE DES TRANSFERTS ET DES
NIVEAUX DE CONTAMINATION PAR LA CHLORDECONE.....	39
II.1	PRESENTATION DU TERRITOIRE D'ETUDE.....
<i>II.1.1</i>	<i>Le site-atelier de la baie du Robert.....</i>
<i>II.1.2</i>	<i>Caractéristiques physiques de Mansarde aval.....</i>
<i>II.1.2.1</i>	<i>Présentation du micro bassin versant.....</i>
	Une pente moyenne de bassin versant élevée.....
	Une pluviométrie modérée mais ponctuellement intense.....
	Une occupation du sol mixte.....
	Des sols argileux, riches en matière organique et homogènes sur l'horizon de labour.....
<i>II.1.2.2</i>	<i>Un sous bassin drainé par une ravine temporaire : la ravine Mansarde.....</i>
	Situation de la ravine dans le réseau hydrique.....
	Un écoulement temporaire.....
	Une ravine sinueuse présentant des berges dissymétriques.....
II.2	ETUDE DES CONCENTRATIONS EN CHLORDECONE A MANSARDE AVAL :
PROTOCOLES, STATIONS DE MESURE ET METHODES ADOPTEES.....	49
<i>II.2.1</i>	<i>Bilan de contamination des sols du bassin versant par la chlordécone.....</i>
<i>II.2.1.1</i>	<i>Historique de l'occupation des sols sur le bassin versant de la baie du Robert.....</i>

Historique de l'occupation du sol de la Mansarde	52
II.2.1.2 Évaluation du stock de chlordécone dans les sols étudiés	53
Principe du protocole d'échantillonnage	53
Mise en place du plan d'échantillonnage sur le micro bassin versant	54
II.2.2 <i>Stations de mesure : suivi météorologique, hydrologique et dynamique de</i> <i>transport solide de la ravine</i>	56
II.2.2.1 Le recueil de données, type de suivi et méthodes d'échantillonnage	57
Traitement des données météorologiques et hydrologiques	57
Caractérisation du transport solide par suspension, analyses granulométriques	59
Détermination des teneurs en chlordécone sur les différents compartiments	60
Une contrainte liée à l'affinité de la chlordécone pour les substrats organiques	62
Prélèvements et analyses sur les organismes marins	65
CONCLUSION : DIFFICULTES ET LIMITES PROTOCOLAIRES	67
III. RESULTATS : TENEURS EN CHLORDECONE SUR DIFFERENTS COMPARTIMENTS DES MILIEUX AQUATIQUES ET LIENS AVEC LES FACTEURS DE TRANSFERT DE LA MOLECULE	69
III.1 HYDROLOGIE ET TRANSPORT SOLIDE	69
III.1.1 <i>Hydrologie de la ravine Mansarde</i>	69
III.1.2 <i>Transport solide au sein de la ravine</i>	71
DISCUSSION SUR L'ORIGINE DES MATIERES EN SUSPENSION DANS LA RAVINE	74
III.2 TENEURS EN CHLORDECONE DES DIFFERENTS COMPARTIMENTS AQUATIQUES D'EAU DOUCE : DESCRIPTION STATISTIQUE SOMMAIRE DES DONNEES ET INTERPRETATION	75
III.2.1 <i>Contamination des sols en présence : évaluation du stock de chlordécone</i>	75
III.2.2 <i>Niveaux de contamination des eaux brutes sur les bassins versants du Robert</i>	77
III.2.3 <i>Répartition de la chlordécone sur les différentes phases</i>	79
Comparaison eau brute – eau filtrée et MES	77
Détermination d'un coefficient de partage eau/sol moyen	78
Teneurs en chlordécone des sédiments	79
III.2.4 <i>Dynamique de transfert à l'échelle de quelques crues échantillonnées</i>	79
III.3 LIENS AVEC LES FACTEURS DE TRANSFERT, DISCUSSION	88
III.3.1 <i>Recherche d'un lien entre débit et concentration en chlordécone globale</i>	88
III.3.2 <i>Recherche d'un lien entre débit et voies de transfert de la chlordécone</i>	88
III.4 TENEURS EN CHLORDECONE DANS LES SEDIMENTS MARINS ET CERTAINES ESPECES HALIEUTIQUES COTIERES	92
III.4.1 <i>Contamination du sédiment superficiel</i>	92
III.4.2 <i>Contamination des poissons et des crustacés</i>	93
III.4.3 <i>Contamination des espèces sauvages: aspects sanitaires et réglementaires</i>	94
IV. BILAN ET PERSPECTIVES : FLUX DE CHLORDECONE ET VARIABILITE DU TRANSFERT DE LA MOLECULE SUR LE BASSIN VERSANT DE MANSARDE CATALOGNE	96
IV.1 ESTIMATION DES VOLUMES DE SOLIDES TRANSITANT PAR MANSARDE AVAL	96
IV.2 ESTIMATION DES FLUX DE CHLORDECONE TRANSITANT PAR MANSARDE AVAL	97
IV.2.1 <i>Estimation de la quantité transportée par l'eau brute</i>	97
IV.2.2 <i>Estimation de la quantité transportée en solution</i>	97
IV.2.3 <i>Estimation de la quantité transportée par les MES</i>	98
IV.3 APPROCHE TERRITORIALE : LIENS ENTRE RESULTATS TERRESTRES ET MARITIMES	98
IV.4 PERSPECTIVES DE RECHERCHE ET OPERATIONNELLES SUITE A L'ETUDE	99
IV.4.1 <i>Perspectives de recherche</i>	99
IV.4.2 <i>Eléments de perspectives opérationnelles</i> :.....	102
CONCLUSION	105
REFERENCES	107
ANNEXES	113

Liste des figures

Figure 1 : Structure chimique du chlordécone et du mirex	20
Figure 2 : Présentation de la molécule de chlordécone. Localisation des zones fragiles	21
Figure 3 : Devenir des pesticides : transferts, dégradation.....	30
Figure 4 : Compartiments impliqués dans les transferts de chlordécone	35
Figure 5: Localisation du Bassin Versant du Robert	39
Figure 6: Localisation des stations de mesure sur les mirco-bassins versants	41
Figure 7 : Positionnement des sols des trois parcelles de Mansarde sur le triangle des textures USDA.....	44
Figure 8 : Présentation du micro bassin versant de la zone Mansarde	46
Figure 9 : Principaux paramètres utilisés pour la description des crues.....	58
Figure 10 : Description du protocole utilisé pour l'analyse du taux de matières en suspension dans les échantillons d'eaux brutes.....	59
Figure 11 : Référencement des échantillons.....	62
Figure 12 : Plan d'analyse pour la détermination du Kd et l'étude de l'influence de la classe granulométrique des MES sur leur teneur en chlordécone	65
Figure 13: Grandeurs statistiques représentant la contamination des poissons.....	94

Liste des tableaux

Tableau 1 : Niveaux en chlordécone dans les organismes aquatiques du littoral Martiniquais.....	25
Tableau 2 : Comportement des principaux types de sol vis-à-vis de la capacité de rétention de la chlordécone.....	34
Tableau 3: Points de géo référencement des stations de mesure	41
Tableau 4: Résumé du nombre de carottes de sol nécessaires en fonction de la précision attendue.....	53
Tableau 5: Plan d'échantillonnage des trois parcelles du micro bassin versant.....	55
Tableau 6: Matériel installé sur les stations de mesures.....	56
Tableau 7: tableau récapitulatif de l'ensemble des prélèvements manuels réalisés lors des suivis en crue.....	60
Tableau 8 : estimation des débits moyens mensuels	69
Tableau 9: Synthèse des données mensuelles sur eau brute	77
Tableau 10 : comparaison des teneurs en chlordécone sur eaux brutes ($\mu\text{g/l}$) à Mansarde aval entre les suivis mensuels et les suivis en crue.....	78
Tableau 11 : synthèse des résultats sur les différents compartiments à partir des suivis en crue sur la station Mansarde aval.....	80
Tableau 12 : Teneurs en chlordécone des eaux brutes, filtrées et des particules solides lors d'évènements de crue à la station Mansard Pont.....	77
Tableau 13 : Teneur en Chlordécone des différents sédiments	79
Tableau 14: Chlordécone dans le sédiment superficiel	92
Tableau 15: Contamination des poissons et des crustacés par la chlordécone.....	93
Tableau 16: Volumes et poids de MES et de matériaux charriés en 2008 au droit de la station Mansarde aval	96

Liste des graphiques :

Graphique 1: Part du pesticide transporté par les sédiments en fonction de la teneur en sédiments, d'après Leonard, 1990.....	37
Graphique 2 : Pluviométrie mensuelle sur le sous-bassin versant Mansarde.....	42
Graphique 3 : Teneurs des sols en matière organique.....	45
Graphique 4 : Chronique pluie-débit sur Mansarde aval.....	48
Graphique 5 : Contribution de différentes classes de flux au volume écoulé total.....	70
Graphique 6 : Répartition des crues selon leur débit de pointe.....	71
Graphique 7 : Relation concentration MES – débit sur la ravine Mansarde en période d'été.....	71
Graphique 8 : Courbe d'hystérésis de Mansarde aval lors de la crue du 1 ^{er} décembre 2008.....	72
Graphique 9 : Hydrogramme (relevé) et sédimentogramme (estimé) lors de la crue du 1 ^{er} décembre 2008 sur le sous-bassin de Mansarde aval.....	73
Graphique 10 : Transport par suspension et par charriage sur la ravine Mansarde en période d'hivernage 2008.....	73
Graphique 11 : Cumul de répartition des éléments charriés puis déposés dans la ravine Mansarde.....	74
Graphique 12 : Comparaison des textures des sols des bananeraies,.....	75
Graphique 13 : Teneurs en chlordécone des sols, horizons 0-30cm.....	76
Graphique 14 : Concentration moyenne de chlordécone sur les différents compartiments à Mansarde aval.....	81
Graphique 15 : Courbe d'évolution des teneurs en chlordécone sur différentes phases au cours de la crue du 31 juillet 2008 (Mansarde aval).....	81
Graphique 16 : Crue du 31 juillet 2008 sur Mansarde aval : transport par suspension et régime hydrologique.....	82
Graphique 17 : Courbe d'évolution des teneurs en chlordécone sur différentes phases au cours de la crue du 29 août 2008 (Mansarde aval).....	83
Graphique 18 : Courbe d'évolution des teneurs en chlordécone sur eaux filtrées à différents diamètres (Mansarde aval).....	84
Graphique 19 : Courbe d'évolution des flux en chlordécone sur différentes phases au cours de la crue du 31 juillet 2008 (Mansarde aval).....	85
Graphique 20 : Courbe d'évolution des flux en chlordécone sur différentes phases au cours de la crue du 29 août 2008 (Mansarde aval).....	86
Graphique 21 : Teneur en chlordécone des eaux brutes en fonction du débit.....	88
Graphique 22: Teneur en chlordécone dissoute en fonction du débit.....	89
Graphique 23: Teneur en chlordécone adsorbée en fonction du débit dans la ravine Mansarde.....	89
Graphique 24: Part de chlordécone transportée sous forme adsorbée en fonction du débit.....	90
Graphique 25 : Diagramme représentatif des composantes adsorbée et dissoute de la chlordécone.....	91

Cartes :

Carte 1 : Réseau hydrique à Mansarde.....	47
Carte 2 : Localisation des surfaces bananières sur le bassin versant du Robert.....	50
Carte 3 : Occupation du sol du micro bassin versant en 1982, 1988 et 2006.....	51
Carte 4 : Carte de localisation des prélèvements d'organismes dans la baie du Robert..	66

SYNTHESE DU RAPPORT

La chlordécone est un insecticide persistant de la famille des organochlorés, utilisé aux Antilles françaises dans les années 1972-1993 pour lutter contre un charançon du bananier. Elle est retrouvée dans les sols où elle a été appliquée et diffuse lentement dans les autres compartiments environnementaux. Les propriétés toxiques et écotoxiques de la molécule font peser des enjeux environnementaux et sanitaires importants sur les zones contaminées et leur continuum. Par là même, des enjeux économiques sont également liés à cette problématique chlordécone du fait des activités d'exploitation ou de gestion des ressources naturelles.

Les résultats de recherche avancés jusqu'à présent s'intéressent surtout aux transferts de chlordécone sur les andosols, des sols aux propriétés physiques particulières du fait de leur teneur en argiles allophanes. Cette étude avait pour but de proposer une analyse des transferts sol – eau de la molécule sur un autre type de sols (sols à montmorillonites) et de caractériser les voies de transfert de la molécule à travers le réseau hydrique superficiel. Un dispositif de 2 stations de mesure in situ a pour cela été installé en tête d'un bassin versant sur la commune du Robert (façade atlantique de la Martinique). Une campagne d'échantillonnages de sédiments et d'organismes marins a permis de mettre en œuvre une approche territoriale.

Ce rapport présente les résultats issus d'environ 80 analyses sur le compartiment eau douce (eaux brutes, eaux filtrées et matières en suspension), une trentaine d'analyses sur les tissus biologiques d'organismes marins (poissons et crustacés) ainsi que 40 analyses sur les sédiments des parties terrestre et maritime. Les échantillonnages ont été réalisés par les équipes de l'IFREMER et du CEMAGREF Martinique. Les analyses ont quant à elles été réalisées par les laboratoires de la Drôme (Laboratoires Valence) pour la partie terrestre et de l'Idhesa Bretagne Océane Plouzané pour la partie maritime.

L'évaluation des stocks de chlordécone dans les parcelles du bassin versant de Mansarde a constitué une première étape de l'étude. Ce stock est évalué à 2.9 kg/ha pour les trois parcelles ayant fait l'objet de traitements par la chlordécone. Les teneurs sont plus élevées dans la première couche de sol (0-30 cm) du fait de l'affinité de la molécule pour la matière organique, de sa faible migration et d'un travail du sol peu important sur les parcelles concernées.

La caractérisation de la pluviométrie, de l'hydrologie et du transport solide de la ravine Mansarde a permis d'appréhender la dynamique hydromorphologique de cette ravine à écoulement temporaire. Ainsi, l'érosion progressive se poursuit toujours avec une incision de la ravine au sein des parcelles cultivées, entraînant un transport par charriage majoritaire en début d'hivernage (saison humide). Le stock de matériaux solides, créé par des alternances de sécheresse et d'humidité du lit de la ravine, diminue au cours de l'hivernage. En fin de saison humide, le transport par suspension est majoritaire.

Les résultats de l'étude démontrent et confirment le lien terre-mer des contaminations exprimées dans les différents compartiments de l'environnement. Le bassin versant de Mansarde, sur lequel des bananeraies sont cultivées depuis les années 70, fait l'objet de transferts des parcelles contaminées vers le réseau hydrographique superficiel. Il s'ensuit des teneurs en chlordécone de l'ordre de 0,1 à 0,5 $\mu\text{g}/\text{l}$ en tête de bassin versant et des teneurs environ 10 fois inférieures à l'exutoire de la rivière principale du bassin (Mansarde Catalogne). Les sédiments marins présentent des teneurs comprises entre 2 et 10 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ de poids brut. Les organismes marins peuvent quant à eux, selon les espèces, présenter des teneurs souvent 10 à 20 fois supérieures aux teneurs relevées dans les sédiments. La contribution du transport solide et la capacité de concentration de la molécule chez les organismes marins sont donc mises en avant dans le présent rapport.

Les transferts de chlordécone ont été étudiés à des échelles fines, principalement à l'échelle de la crue pour des événements d'intensité élevée par rapport aux chroniques pluviométriques relevées sur le bassin versant. Il a été mis en évidence l'influence de la granulométrie des matières en suspension sur la concentration de la molécule. Les teneurs en chlordécone sont en effet plus importantes sur les particules les plus fines, et il conviendra de caractériser les concentrations relevées sur des particules de diamètre inférieur au micron. Cela présente un intérêt certain si ce constat est relié avec la dynamique d'entraînement puis de dépôt des particules véhiculées lors des crues d'intensité et de durée différentes.

Des modifications d'équilibre de sorption ont été mises en avant dans l'observation graphique des flux de chlordécone lors des crues. En effet, il semble qu'une désorption s'opère en fin de crue au profit d'un transfert majoritaire sous forme colloïdale. La rapidité des crues (temps de montée compris entre 15 et 30 minutes) ainsi que la difficulté d'accès au site n'ont pas permis d'échantillonner les crues lors de la montée du débit. Il semble néanmoins que le flux de chlordécone est quasi-intégralement constitué sous forme adsorbée lors de cette étape, ce que confirme les concentrations et flux relevés autour du pic de crue.

Les sédiments marins présentent des teneurs en chlordécone élevées : les sédiments charriés par le réseau hydrographique convergent en effet vers l'embouchure de la rivière Mansarde Catalogne et ne sont pas déposés plus en amont du fait de la forte pente moyenne du bassin versant et de l'absence de zones de dépôts (méandres, zones tampons...). Le transfert des particules arrachées en amont du bassin versant est donc direct. En outre, l'hydrodynamisme de la baie est relativement faible eu égard à la configuration fermée de cette dernière. Les sédiments sont donc maintenus en fond de baie.

Ce constat est relié à la contamination exprimée chez les organismes marins de la baie. Il est à noter que les résultats présentés dans ce rapport ont été complétés par des campagnes de suivi importantes sur la contamination des sédiments et des espèces sur le pourtour du littoral de Martinique et de Guadeloupe. Cette contamination tend à diminuer au fur et à mesure de l'éloignement des sources que constituent les bassins versants et leurs exutoires. Elle varie selon les espèces et leur répartition géographique.

Sur les 6 espèces étudiées, la langouste blanche (espèce détritivore) est la plus contaminée. Les poissons carnivores présentent des niveaux qui dépassent parfois la limite maximale de chlordécone admissible dans les produits de la mer. Seuls les poissons herbivores et les espèces d'élevage, alimentées de formulations du commerce non contaminées, présentent des niveaux de contamination très bas, à la limite des seuils de quantification. Malgré le nombre réduit de prélèvements réalisés, ces résultats indiquent une capacité des organismes marins à concentrer la chlordécone.

La grande variabilité des niveaux de contamination observés semble être en partie liée à la biologie des espèces. Ainsi, l'alimentation pourrait représenter une voie importante de contamination des poissons et crustacés marins, même si la contamination par le sédiment n'est pas à exclure, puisque les organismes benthiques analysés apparaissent plus contaminés que les espèces pélagiques. Il faut signaler que si la contamination de la baie par la chlordécone peut avoir des conséquences sur la qualité des espèces sauvages, elle ne met pas en cause le développement de l'aquaculture du loup des Caraïbes telle qu'elle est pratiquée actuellement.

Les perspectives de recherche suite à l'étude comportent plusieurs orientations. Elles incitent notamment à poursuivre les efforts sur la caractérisation des transferts de la partie terrestre vers la partie maritime, à partir de mesures effectuées aux exutoires des principaux émissaires. L'étude du devenir de la molécule dans le milieu marin à la dynamique hydrosédimentaire de la baie et les remaniements qui peuvent apparaître dans la contamination des vases au contact des biocénoses. Enfin, le devenir de la molécule dans les réseaux trophiques marins constitue une étape indispensable dans la compréhension des mécanismes de contamination.

La prise en compte des résultats de l'étude pourra utilement s'opérer en termes de gestion du risque de contamination et des enjeux sanitaires et environnementaux afférents. L'ensemble des travaux menés sur les processus de transfert et les voies de contamination, dans le cadre du plan national d'actions chlordécone, doit permettre d'alimenter les réflexions et débats sur les futurs possibles d'un dispositif de gestion d'un tel risque. A ce titre, les mécanismes d'érosion et de transport solide mis en avant, ainsi que l'évaluation de la contamination dans les espèces halieutiques et les interactions avec les sédiments de la baie sont des éléments de connaissance à intégrer à la réflexion globale portée par le dispositif.

Introduction

La gestion intégrée des ressources en eau s'est imposée ces dernières années comme une approche pertinente pour traiter des questions de préservation de l'état écologique des eaux et des milieux aquatiques associés. Ainsi, la gestion par grands bassins hydrographiques a été initiée dès 1964 en France et fait aujourd'hui l'objet de nombreuses démarches d'intervention sur des territoires cohérents d'un point de vue hydrographique ou hydrogéologique. A l'image de ce référentiel, la gestion intégrée des zones côtières fait l'objet de nombreuses recherches, études scientifiques et débats, afin de promouvoir cette approche globale sur des territoires caractérisés par une interface terre-mer et des milieux aquatiques continentaux et littoraux. La compréhension des phénomènes de dégradation et de contamination des écosystèmes aquatiques est un des enjeux majeurs inhérents à de telles démarches.

La contamination des sols par la chlordécone, insecticide utilisé entre 1972 et 1993 pour lutter contre un charançon sur les bananeraies antillaises, recouvre des préoccupations sur les plans environnementaux, sanitaires, économiques et sociaux. Malgré sa faible solubilité, la chlordécone¹ est détectée dans tous les compartiments biologiques : les sols, les eaux, ainsi que la faune aquatique. Un diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises (Bertrand et al., 2009) a permis à ce titre de dresser un nouvel état des lieux dans ce domaine. Un état de préservation général des littoraux vis-à-vis de la contamination chimique est mis en exergue, à l'exception d'une contamination par le mercure sur certains secteurs et chez les grands prédateurs, ainsi qu'une contamination par la chlordécone, diffuse et transmise vers les réseaux trophiques marins.

Dans ce contexte et en réponse à un appel à projet du Ministère de l'Outre Mer, le CEMAGREF Martinique (Pôle de Recherche Agro-environnementale de la Martinique) et la délégation Antilles de l'IFREMER, ont proposé une étude des mécanismes régissant le transfert de la chlordécone, de la source (les parcelles contaminées) vers le milieu récepteur (le milieu marin), et plus particulièrement une analyse de la contribution du transport solide des cours d'eau aux transferts de la molécule. Pour ce faire, un dispositif de stations de mesure a été mis en place sur certains cours d'eau du territoire du Robert, sur la façade atlantique de la Martinique. Une première évaluation de la contamination de certaines espèces d'intérêt halieutique a été réalisée en parallèle, afin de mieux appréhender les processus de contamination.

Le rapport présente tout d'abord les enjeux environnementaux et sanitaires ainsi que le contexte scientifique dans lequel l'étude a été menée. La seconde partie présente les caractéristiques de la zone d'étude ainsi que les protocoles expérimentaux mis en place. La troisième partie s'attache à présenter les résultats obtenus et l'analyse qui en est faite par les équipes de recherche, pour terminer par une discussion critique à la fois sur les méthodes d'évaluation mises en œuvre et sur les limites et perspectives que nous pouvons tirer de cette étude.

¹ Les genres féminins et masculins sont tous deux utilisés pour désigner la molécule de chlordécone. La nomenclature chimique recommandant d'employer le féminin pour désigner les molécules comprenant une fonction cétone, les chercheurs du PRAM se sont accordés pour l'usage de ce genre. C'est donc celui-ci que nous utiliserons au travers de ce document.

I. Objectifs de l'étude, état de l'art et questions de recherche

I.1 Contexte, enjeux et état des lieux de la pollution des différents compartiments environnementaux par la chlordécone

I.1.1 Cultures de production à l'exportation à la Martinique

Des conditions agronomiques et économiques favorables à la culture de la banane

La Surface Agricole Utile (SAU) de la Martinique connaît depuis les années 80 une diminution nette : elle est passée de plus de 32 000 ha en 2000 à 25 400 ha en 2006 (IEDOM, 2007). La canne à sucre et la banane représentent les deux principales cultures de la Martinique en termes de SAU : environ 3 000 ha sont plantés en canne et 7 000 ha en bananes en 2007. La banane est une culture qui s'est progressivement substituée à celle de la canne, suite à l'effondrement de la filière sucrière antillaise dans les années 1960 (IEDOM, 2007). Aujourd'hui, la sole bananière représente près d'un quart de la surface agricole utile de la région, soit 2,5 fois celle de la canne à sucre². La culture intensive bananière est principalement localisée le long de la façade atlantique, et plus particulièrement au nord-est et au centre de l'île, zones qui présentent des conditions agronomiques, climatiques (pluviosité importante)³ et topographiques plus favorables. Depuis 1990, le développement des techniques d'irrigation a entraîné une extension de cette culture au sud-est de l'île. Cette production en monoculture intensive nécessite des intrants et des investissements importants. L'aspect non seulement monoculturel mais également monovariétal (variété Cavendish) de la culture de la banane n'est pas sans conséquence, en particulier pour le développement de ravageurs.

Le bananier est en effet une plante exigeante en eau (les besoins sont couverts avec 125 à 150mm par mois) et sensible aux basses températures. L'optimum de température se situe aux alentours de 28°C (Mémento de l'Agronome, 2002). Les conditions climatiques de la Martinique sont donc très favorables à la culture de la banane. Mais le climat chaud et humide engendre un développement rapide des ravageurs des bananiers. Le recours à l'usage de pesticides est alors fréquent dans un tel système de cultures : les maladies fongiques (cercosporiose jaune, fusariose) font ainsi actuellement l'objet de traitements par épandage aérien. Certains insecticides ont ainsi été utilisés sur la banane depuis les années 70 et ce pendant de nombreuses années. La chlordécone fait partie de ces substances dangereuses autrefois utilisées à la Martinique.

I.1.2 Historique de l'utilisation de la chlordécone aux Antilles

La chlordécone, synthétisée pour la première fois en 1952, a été commercialisée dès 1958 aux Etats-Unis sous le nom de Képone® (d'après le PNUE). Généralisée dans les

² D'une manière générale, on notera que la SAU de la Martinique diminue progressivement du fait de la pression foncière toujours importante et de situations économiques moins favorables à l'agriculture

³ De fortes variations de pluviosité sont liées au relief accidenté de la Martinique : les pluies annuelles varient en moyenne entre 970 mm (Presqu'île de la Caravelle) et plus de 6 000 mm sur la montagne Pelée et les hauteurs des pitons du Carbet. Deux saisons climatiques se distinguent en Martinique : une saison sèche, « le carême », des mois de janvier à juin, et une saison des pluies, « l'hivernage », caractérisée par des pluies fréquentes et intenses durant les mois de juillet à décembre. On retiendra d'une part la variabilité temporelle de la pluviosité et d'autre part sa variabilité spatiale. Les températures sont très peu variables : les températures mensuelles varient entre 25°C (saison sèche) et 30°C (saison des pluies).

Antilles à partir de 1972, l'utilisation de Képone se substitue à celle du lindane et du β -HCH pour lutter contre le charançon du bananier. La chlordécone est un insecticide organochloré (de même famille que le DDT). Il s'agit d'un insecticide efficace contre *Cosmopolites sordidus*. Les larves de ce coléoptère creusent des galeries dans les pseudo-troncs des bananiers, ce qui perturbe l'émission racinaire et le développement de la plante. Le charançon provoque ainsi des baisses de production liées d'une part à la perte de bananiers et d'autre part à la diminution du poids des régimes (limitation de l'absorption racinaire). La dose d'application recommandée était de 30 g de matière active par pied de bananier, à disposer en couronne autour du pseudo-tronc, la fréquence d'utilisation dépendant théoriquement du niveau d'infestation de la parcelle (Cabidoche et al., 2004).

Suite à l'observation de problèmes de santé chez certains des ouvriers des deux usines de fabrication situées sur la rivière James (Virginie, USA), la production de chlordécone a été arrêtée en 1975 et son usage interdit aux Etats-Unis dès 1976. L'année 1977 marque la fin de la première phase de l'utilisation de chlordécone aux Antilles françaises. Une seconde phase d'utilisation de cette molécule intervient quelques années plus tard : après le passage de deux cyclones en 1979 et 1980, le charançon prolifère aux Antilles, ce qui mena le Ministère de l'Agriculture, non sans une certaine pression exercée alors, à reconduire la mise sur le marché de la chlordécone. Durant cette deuxième phase, la molécule a été autorisée à la vente en France sous le nom Curlone[®]. En 1989, la Commission d'étude de la toxicité des produits phytosanitaires juge que les caractères persistants et toxiques justifient son interdiction, préconisation suivie par le Ministère de l'Agriculture en 1990. Les Antilles françaises se verront alors attribuer des dérogations permettant de poursuivre l'utilisation de la chlordécone jusqu'en 1993, date d'interdiction définitive de l'insecticide dans cette région. Aujourd'hui quelques traitements chimiques subsistent (carbofuran, terbufos, fipronil). Des pièges à phéromones (hormones sexuelles) sont également utilisés mais en moindre mesure.

I.1.3 Caractéristiques physico-chimiques de la chlordécone : stable, persistante et lipophile.

Cette molécule ($C_{10}Cl_{10}O$) est la forme époxydée du mirex (aussi nommé perchlordécone, membre de la *dirty dozen*), autre insecticide organochloré ($C_{10}Cl_{12}$) (fig.1). Elle présente toutes les caractéristiques des polluants organiques persistants comme le souligne le rapport du Comité d'étude du PNUE (2006, 2007), rapport établi en vue du classement de la chlordécone dans les Polluants Organiques Persistants prioritaires (Convention de Stockholm).

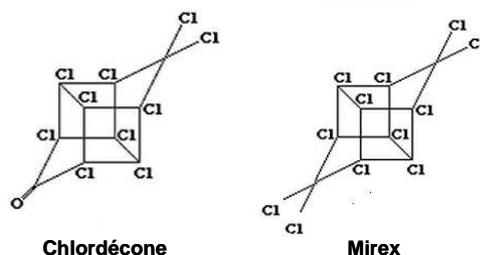


Figure 1 : Structure chimique du chlordécone et du mirex

La chlordécone est une molécule **extrêmement stable** : elle présente une faible volatilité, est thermiquement stable jusqu'à 350°C et ne subit pas d'oxydation rapide en deçà de 450-500°C. En outre, aucun phénomène de biodégradation de la chlordécone n'est identifié à ce jour. Ceci explique la demi-vie très longue de la molécule, estimée à 46 ans. Il existe cependant deux « talons d'Achille » qui constituent les centres d'intérêts en matière de recherche en biodégradation : le carbone de la fonction cétone et le carbone portant deux atomes de chlore qui lui est opposé. Ces structures seraient susceptibles d'être concernées par des transformations d'origine abiotiques ou enzymatiques (déshalogénéation, hydratation), et ce, uniquement en milieu réducteur⁴.

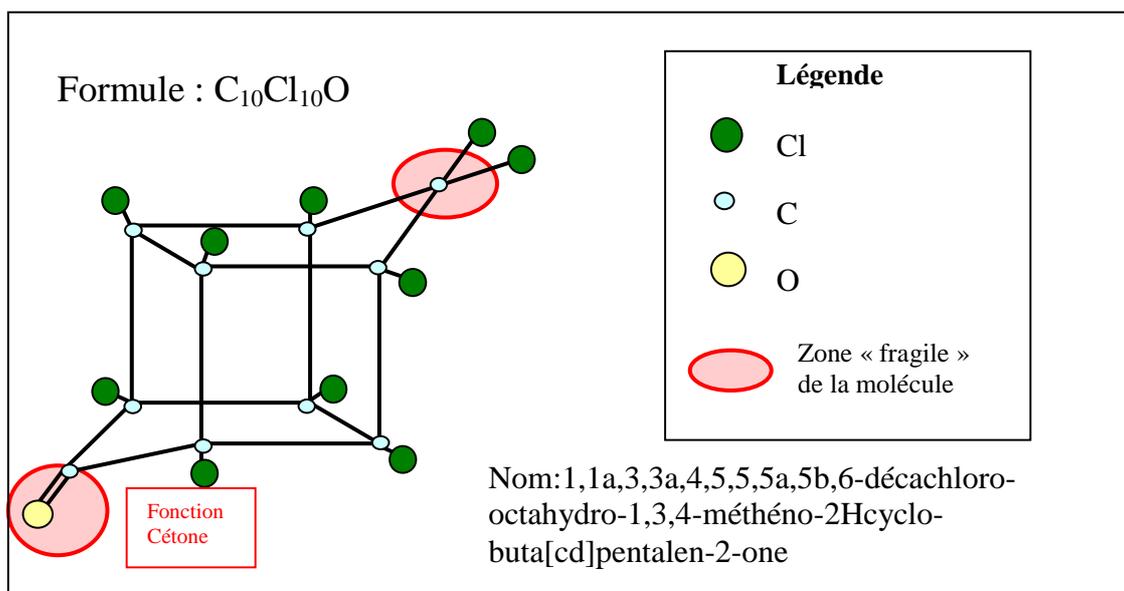


Figure 2 : Présentation de la molécule de chlordécone. Localisation des zones fragiles

Compte tenu de ses caractéristiques physico-chimiques, la chlordécone est une molécule **persistante et très peu soluble** : une solubilité de 1 à 2 mg/l à 20°C selon Cabidoche et al., 2006 ; un coefficient de partage octanol-eau, $\log K_{ow} = 4,5$ (valeurs estimées entre 4,5 – 5,4 selon les auteurs, voir annexe 2). Elle s'adsorbe alors sur le matériel en suspension, particules de sédiment ou phytoplancton, et s'accumule dans les tissus biologiques. Des facteurs de bioconcentration supérieurs à 10 000 ont été rapportés (voir annexe 6, table 2.1 du document PNUE faisant une synthèse de l'évaluation des risques).

La chlordécone présente en outre une **forte affinité pour la matière organique** du sol, ce qui se traduit par un coefficient de partage sol/eau élevé (K_{oc} estimé à 17500 L.kg⁻¹). Enfin, du fait de sa persistance et de sa faible solubilité, la chlordécone est susceptible d'être transportée sur de longues distances par voie atmosphérique, essentiellement en

⁴ Cependant, une fois la dégradation de la molécule « lancée », c'est-à-dire après la perte de quelques atomes de chlore, la dégradation du dérivé de la chlordécone serait plus facile en milieu aérobie. Ceci mène donc à l'idée d'utiliser des milieux tantôt anoxiques, tantôt aérobies pour maximiser les potentiels de dégradation de la chlordécone (Ondorff Colwell, 1980). A l'instar des zones humides naturellement dépolluantes en matière de nitrates, les mangroves, qui, en Martinique, couvrent les exutoires de certaines rivières, correspondent à ces exigences. Cependant, beaucoup de connaissances restent à acquérir dans ce domaine : il existe à ce jour un phénomène connu (Jablonski et al., 1996) de dégradation de la molécule de chlordécone, mais inapplicable au contexte martiniquais.

association aux poussières atmosphériques (PNUE, 2006)⁵.

I.2 Propriétés toxiques et écotoxiques de la chlordécone

Cette molécule persistante est susceptible de s'accumuler dans les organismes et éventuellement être bioamplifiée dans les réseaux trophiques, la concentration dans un organisme pourrait ainsi devenir supérieure à celle mesurée dans ses proies (Monti, 2005).

Les résultats des études en écotoxicologie aquatique obtenus sur divers organismes (voir document PNUE déjà cité) montrent que ce sont les invertébrés et les crustacés qui sont les espèces les plus sensibles, avec des effets observés à des concentrations très faibles dans le milieu pouvant être inférieures au $\mu\text{g.l}^{-1}$.

La prise de conscience de la toxicité de la chlordécone remonte à l'observation des problèmes de santé des ouvriers des usines de fabrication de Kepone® situées à Hopewell sur la rivière James (Virginie, USA) en 1976. L'AFSSA rapporte que des ouvriers exposés de manière chronique à ce produit (dont par contact) ont été victimes de problèmes neurologiques (irritabilité, tremblements, troubles de la vision). Son caractère neurotoxique est maintenant établi : c'est une inhibitrice d'ATPases impliquées dans la sécrétion de certains neurotransmetteurs (Desai, 1981). La molécule est en outre reprotoxique (la chlordécone a une activité hormonale de type oestrogénique, et porte atteinte à la spermatogénèse) et a été déclarée cancérigène possible (catégorie 2B) pour l'Homme par le Centre International Contre le Cancer. Le passage de la chlordécone au travers de la barrière placentaire a été mis en évidence, ainsi que la potentialité de sa présence dans le lait maternel.

I.3 Niveaux de présence et de contamination par la chlordécone

I.3.1 « La chlordécone se retrouve dans les sols exactement là où elle a été appliquée » (Cabidoche, 2004)

Du fait du caractère extrêmement stable de la molécule de chlordécone, de sa faible solubilité et de sa forte affinité pour la matière organique, les sols des anciennes bananeraies (période 1972-1993) se révèlent en grande partie contaminés. Une cartographie du risque de pollution des sols de Martinique par la chlordécone a été réalisée par le BRGM, l'IRD et le CIRAD en 2004. Basée sur deux critères liés à l'utilisation du produit (présence de bananeraies et pression parasitaire) et un critère lié aux caractéristiques physiques du site considéré (capacité de rétention des sols), cette étude classe la surface agricole utile de la Martinique de 2004 en trois catégories de risques : risque nul (2 054 ha), risque faible (17 400 ha) et risque élevé (5 285 ha). Cette classification des parcelles selon les niveaux de risques est corroborée par des analyses de sol (297 analyses réalisées par le CIRAD, le BRGM et la DIREN), qui confirment bien la présence de chlordécone dans les zones déclarées « à risque » (cf. annexe 3). Il apparaît en outre qu'elle n'est pas cantonnée à ce compartiment mais peut être transférée dans d'autres compartiments environnementaux, en particulier dans l'eau.

⁵ Les preuves de transport atmosphérique sont relativement limitées, et n'ont été observées qu'à proximité immédiate de l'usine de production de chlordécone (PNUE, 2006). Les conclusions inscrites sur le rapport PNUE 2006 sur le transport atmosphérique sur de longues distances reposent principalement sur la comparaison de ses propriétés physico-chimiques à celles d'autres molécules organochlorées aux caractéristiques comparables et sujettes au transport aérien sur de telles distances.

Une estimation globale des sols contaminés à l'échelle du territoire de la Martinique est donc possible, en revanche, la superposition de cartographies à 3 périodes différentes rend difficile toute utilisation d'une telle estimation à l'échelle de la parcelle ou de petits secteurs géographiques. Ces limites sont présentées plus en détails dans la partie 2, où il est fait état des travaux qui ont permis de les dépasser pour les besoins de l'étude sur le territoire de la baie du Robert.

I.3.2 Une contamination avérée du réseau hydrique

La contamination des cours d'eau martiniquais est suivie depuis 1999 par les principaux organismes publics tels que la DIREN et l'Office de l'Eau Martinique. Ce suivi a révélé une contamination de toutes les rivières analysées, sans qu'aucune tendance à la baisse ne soit décelable. Les concentrations des eaux en chlordécone varient entre 0,2 et 1 µg/L⁶, et atteignent 2 µg/L dans la rivière Rouge. La chlordécone, stockée dans les anciennes bananeraies traitées, contamine donc le réseau hydrographique.

Les eaux des points de captage pour l'Alimentation en Eau Potable (AEP) ne sont pas épargnées : les points de captage de la Rivière Capot et de la rivière Monsieur présentent une concentration moyenne de respectivement 0.3 et 0.5µg/L (Gaumand et al., 2005). Les eaux souterraines ne sont pas exemptes de pollution par la chlordécone : le forage d'Ajoupa-Bouillon, dont les eaux sont destinées à l'AEP, est contaminé de manière chronique par la chlordécone (concentration moyenne 0.3µg/L).

La chlordécone peut donc, malgré sa faible solubilité déjà citée, être transférée au réseau hydrographique et hydrogéologique, source d'exposition des consommateurs. Mais ce n'est pas la seule : tel qu'évoqué précédemment, des transferts vers les organismes végétaux et animaux sont également observés (contamination de cultures et de crustacés d'eau douce, de poissons...).

I.4 Des transferts vers les produits de base de l'alimentation humaine

I.4.1 Contamination accidentelle des organismes

Il n'existe que très peu d'études récentes donnant des informations sur la présence de résidus de la chlordécone dans les organismes. La publication de Luellen et al., 2002, présente le suivi du Képone® (chlordécone) entre 1976 et 2002 dans les poissons de la rivière James, affluent de la Baie de Chesapeake (Etat de Virginie, USA, Côte Atlantique) pollué par les rejets d'usines produisant ce pesticide. Pendant les toutes premières années de ce suivi (1976-1980), certaines espèces, comme la perche blanche (*Morone americana*) ont présenté des concentrations très élevées, de l'ordre de 2.5 à 3 mg.kg⁻¹p.h atteignant même 8 mg.kg⁻¹p.h. Même s'il s'agit d'une situation de contamination élevée, accidentelle et ponctuelle, cette étude s'avère riche d'enseignements dans le contexte de notre approche d'une situation de contamination chronique par la chlordécone (voir encart). Elle montre en effet, qu'après une pollution accidentelle d'un estuaire par un rejet industriel massif de près de 90 tonnes entre 1966

⁶ Les chiffres de l'ensemble de ce paragraphe proviennent du rapport *Evaluation des actions menées en rapport avec la présence de chlordécone et d'autres pesticides en Guadeloupe et en Martinique*, Gaumand et al., 2005.

et 1975, la contamination persistante des ressources revient à un niveau de risques réduits au bout d'une dizaine d'années.

Le suivi du Képone® dans les poissons de la Rivière James (Luellen et al., 2002)

Deux usines situées à Hopewell sur la Rivière James ont produit le Képone® entre 1966 et 1975. La quantité cumulée de chlordécone synthétisée en 1974 était de près de 460 tonnes. Suite à des problèmes de santé observés chez certains ouvriers de ces firmes, la production d'insecticide a été arrêtée en 1975. Des atteintes à l'environnement aquatique ont aussi été observées en aval des installations. La quantité totale de chlordécone introduite dans l'environnement a été estimée à environ 90 tonnes, par émission atmosphérique et par les effluents liquides.

En 1975, les pêches professionnelles et récréatives ont été interdites, et cela jusqu'à des levées partielles dès 1981 et pour toutes les espèces en 1989, la contamination étant redescendue à des niveaux inférieurs aux limites réglementaires. Pour protéger le consommateur, une concentration maximale admissible dans les produits de la pêche a été établie à $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ poids humide⁷.

Un suivi très conséquent a été conduit dans l'eau, les sédiments et les organismes durant la période de 1975 à 1989 : au total environ 13000 poissons appartenant à 44 espèces différentes et provenant de 17 zones différentes ont été ainsi analysés.

Dans l'eau, les concentrations étaient très faibles, entre la moitié et les deux tiers des prélèvements présentent des niveaux inférieurs à la limite de détection $10 \mu\text{g.L}^{-1}$, les niveaux mesurables se situaient à des concentrations comprises entre ce seuil et $1200 \mu\text{g.L}^{-1}$, le Képone® étant majoritairement associé à la phase particulaire.

A partir de 1981, les concentrations dans l'eau (eau non filtrée) étaient en moyenne inférieures à $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les mesures dans l'eau ont été arrêtées car ce niveau était supposé garantir un niveau dans la chair de poisson inférieur à la concentration maximale admissible dans les poissons ($300 \mu\text{g}$ par kg de chair p.h.).

Dans les sédiments les concentrations les plus fortes sont observées à l'aval immédiat des usines, et dans la zone de turbidité maximum. Pour la période 1976-1978, les concentrations variaient entre $0,01$ et 5 mg.kg^{-1} dans la zone turbide, là où les matières en suspension sont plus abondantes et, en moyenne, de plus petite taille.

La contamination des poissons a été particulièrement étudiée sur la période 1976-2002. Les niveaux relativement élevés, allant jusqu'à plus de 2 mg.kg^{-1} p.h., ont été observés lors des premières années du suivi (1975-1979). Pour les poissons, c'est le **régime alimentaire**, leur **place dans le réseau trophique** et leur **caractère sédentaire** qui expliqueraient ces niveaux de contamination. Il est important de signaler la décroissance progressive et continue de cette contamination des poissons par le Képone®. Dans la plupart des cas, les concentrations repassent dès les toutes premières années du suivi en dessous du niveau réglementaire*. Cette décontamination s'explique par celle du sédiment superficiel en raison de la dilution du sédiment contaminé et de son enfouissement par du sédiment plus grossier non contaminé (système estuarien). Des remises en suspension de sédiment fin peuvent néanmoins contribuer à maintenir un «fond de contamination» pendant une période assez longue. Ce suivi a démontré que la contamination des poissons revenait, en une dizaine d'années environ, en dessous de la limite réglementaire.

* $0,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($300 \mu\text{g/kg}$) aux USA à l'époque à comparer à la limite réglementaire de $20 \mu\text{g/kg}$ p.f. pour le cas français.

⁷ La limite maximale provisoire AFSSA 2005 est 50 à $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h., soit 3 à 6 fois plus sévère que celle des USA lors du suivi sur la Rivière James, et celle fixée par l'arrêté ministériel du 30 juin 2008 publié au J.O. du 4 juillet 2008 (limite max de $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h.) l'est 15 fois plus.

I.4.2 Contamination des organismes aquatiques du littoral martiniquais

Coat *et al.* (2006) avaient réalisé un état de la contamination des espèces aquatiques de la Martinique par les pesticides organochlorés incluant la chlordécone (tableau1). Sur 99 prélèvements d'organismes analysés, quatorze présentent des concentrations supérieures à $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et atteignant $386 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans le tilapia (espèce d'eau douce) pour les espèces les plus contaminées par la chlordécone.

Espèce	Origine du prélèvement	Concentration en chlordécone $\mu\text{g.kg}^{-1}$ p.h.
Tilapia rouge sauvage	Riv. Lézarde	386
		196
Tilapia rouge d'élevage	Ferme aquacole, NE de l'île	132
Ecrevisse (chevrettes)		23
Poissons marins côtiers, pêchés à senne	Sainte Marie	3
		4
Anchois		7
		4
Langouste	Baie du François	20
		31
		13
	Baie du Galion	10
Poisson chirurgical	Baie du François	4,1
	Baie du Galion	1,2

Tableau 1 : Niveaux en chlordécone dans les organismes aquatiques du littoral Martiniquais. (Coat S.*et al.*, 2006).

Ainsi, 5 de ces 14 prélèvements, (5/99 analysés) : 2 langoustes et 3 tilapias (espèce d'eau douce) présenteraient une contamination supérieure à $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$, la concentration maximale dans les produits de la mer et d'eau douce fixée par l'arrêté interministériel du 30 juin 2008. Les échantillons les plus contaminés (espèces d'eau douce) proviennent des zones contaminées de l'île (zone d'anciennes bananeraies). Dans les espèces marines, les concentrations se situent entre 1 et $31 \mu\text{g.kg}^{-1}$, les langoustes étant les plus contaminées.

I.4.3 Contamination des végétaux

Il existe également un transfert possible entre le sol et les végétaux, qui a été mis en évidence en 2000. Les légumes racines (en particulier la dachine, l'igname, la patate douce) sont les plus touchés par le phénomène : la voie de contamination majoritaire étant par le contact direct avec le sol pollué. La contamination des parties aériennes se fait passive à des niveaux inférieurs. On ne connaît à ce jour aucun phénomène de bioconcentration chez les végétaux (Cabidoche et al., 2006), ce qui exclut d'envisager une dépollution des sols par phytoremédiation.

I.5 **Actions de recherche en cours sur les transferts de la molécule**

Le « Plan National d'Actions » (PNA) Chlordécone, mis en place en 2007-2008 (Direction Générale de la Santé et la Coordination interministérielle Chlordécone), a pour objectifs d'identifier les actions à renforcer ou à mettre en œuvre, d'améliorer la surveillance et le suivi sanitaire, ainsi que de développer une coordination entre acteurs et une communication indispensable sur l'acquisition, la valorisation et l'utilisation des connaissances⁸.

Aujourd'hui, la pollution par la chlordécone est chronique et durable. La source étant identifiée (les sols étant assimilés à des « réservoirs »), les voies et modes de transfert restent à analyser afin de pouvoir proposer des actions en adéquation avec les enjeux sanitaires, environnementaux et économiques afférents à ce problème public. La compréhension des mécanismes de transfert représente un point clé du plan d'action chlordécone. Différents acteurs institutionnels se mobilisent actuellement sur ce point. Les transferts sol - eaux souterraines sont notamment appréhendés par les DIREN et les Offices de l'Eau, le CIRAD Guadeloupe et le BRGM pour une étude des relations et des contaminations des nappes souterraines, ces dernières pouvant jouer un rôle dans la contamination des zones littorales de part les liens qui existent entre ces masses d'eau. Des travaux de recherches menés par le CIRAD et l'INRA visent à renforcer les connaissances sur les transferts de chlordécone sols-plantes. Ces travaux ont à ce titre une application immédiate : ils permettent de déterminer quels sont les aliments les plus à risque, et également d'orienter la production vers des cultures peu sensibles aux sols contaminés : en dépit du principe de précaution, le maintien d'une activité et plus particulièrement d'une agriculture vivrière incite les autorités à favoriser ce type d'actions. Le projet ANR CHLORDEXCO tente par ailleurs d'intégrer à l'échelle d'un bassin versant (situé en Guadeloupe) l'ensemble des connaissances existantes sur les transferts vers les eaux de surface et les organismes aquatiques et vers les cultures.

Dans ce cadre, et compte tenu du caractère stable et persistant de la molécule de chlordécone, l'importance que revêt la compréhension des mécanismes de transfert de chlordécone entre les sols, la biosphère et l'hydrosphère est primordiale. Notre étude s'intègre ainsi dans une série d'actions en faveur d'une meilleure compréhension des phénomènes, avec la volonté d'utiliser une approche globale à l'échelle d'un territoire à enjeux : le bassin versant et sa zone côtière associée.

⁸ Cf. à ce sujet le rapport de l'Office Parlementaire d'Evaluation des Choix Scientifiques et Technologiques : *Impact de l'utilisation de la chlordécone et des pesticides aux Antilles, bilan et perspectives d'évolution*, juin 2009. <http://www.senat.fr/noticerap/2008/r08-487-notice.html>

I.5.1 Objectifs de la présente étude

I.5.1.1 Détermination des principaux facteurs de transfert de la chlordécone des parcelles agricoles aux premiers cours d'eau

La première question de recherche, émanant de la présentation du contexte lié à l'utilisation et à la présence de chlordécone dans les sols et les eaux de la Martinique, peut être posée de la manière suivante : comment la chlordécone, présentant une forte affinité pour les sols, est-elle transférée vers le réseau hydrique ? Il s'agit en effet, à partir du constat de la contamination des sols et des eaux superficielles par la molécule de chlordécone, de comprendre les mécanismes régissant son transfert, avec les variabilités spatiales et temporelles sous-jacentes. Les paramètres déterminants du transfert des pesticides, et plus particulièrement de chlordécone, sont peu maîtrisés. Parmi les facteurs intervenant dans les processus de transfert, nous pouvons citer les suivants :

- ◆ Des facteurs au niveau du sol : nature du sol, teneur en matière organique, conductivité hydraulique, état de surface.
- ◆ Des facteurs au niveau du peuplement végétal : occupation du sol, état de la couverture végétale en fonction du stade de développement des plantes cultivées, pratiques culturales.
- ◆ Des facteurs climatiques : érosivité de la pluie, fréquence des précipitations.
- ◆ Des facteurs liés enfin à l'organisation du territoire.

Du fait de l'interdépendance complexe de ces facteurs, tous n'ont pas été étudiés. Notre choix s'est tourné vers une expérimentation à la parcelle, où nous disposons de données météorologiques et hydrologiques satisfaisantes pour étudier les mécanismes de transfert de la chlordécone de la parcelle au cours d'eau.

I.5.1.2 Evaluation de la contribution du transport solide à la contamination exprimée

L'objectif cité auparavant nous amène, compte tenu des propriétés de la chlordécone, et notamment son caractère peu soluble et son affinité pour la matière organique, à étudier le mode de transport solide, c'est-à-dire par adsorption de la molécule de chlordécone sur les particules fines en suspension dans les eaux, au sein du réseau hydrographique. Bien que les connaissances actuelles relatives aux circulations superficielles, sub-superficielles et souterraines restent encore peu nombreuses sur la majorité des bassins versants, faute d'informations heuristiques, les eaux de ruissellement demeurent le réservoir le plus accessible aux aménagements, et constituent pratiquement l'unique voie de transport sédimentaire, et donc de molécules toxiques adsorbées aux particules terrigènes. Le transport solide en rivière, issu de l'érosion des sols et de la dynamique des cours d'eau, est ainsi vecteur potentiel de chlordécone, des parcelles du bassin aux exutoires aval.

Il s'agissait donc de proposer une quantification des apports terrigènes et de vérifier l'hypothèse scientifique d'une contribution importante du transport solide à la pollution du milieu récepteur par la chlordécone. Le transport de la molécule jusqu'à la zone littorale peut être appréhendé par l'étude des différents compartiments (eau, particules solides) par lesquels la chlordécone transite dans les eaux superficielles terrestres pour aboutir aux exutoires et au milieu récepteur que constitue la baie du Robert.

I.5.1.3 Evaluation qualitative du potentiel de contamination halieutique et aquacole de la baie du Robert par l'analyse des teneurs en chlordécone bio-accumulée dans les sédiments marins et certaines espèces marines

Le compartiment sédimentaire et les matières en suspension apparaissent comme étant le lien entre les deux composantes majeures de l'étude : la compréhension des phénomènes d'érosion des sols et le transport de particules et contaminants associés du bassin versant vers le fond des baies, et l'analyse des modes de contamination des ressources halieutiques. Ils constituent la matrice privilégiée entre terre et mer, et conduisent aujourd'hui nos équipes à s'interroger sur les phénomènes de (re)mobilisation des sédiments et des débris qui les composent pour expliquer les modes de contamination des espèces qui y vivent. Une évaluation préliminaire de la contamination du sédiment superficiel aux débouchés des rivières a donc été réalisée. Le principal objectif de l'étude dans ce cadre consistait néanmoins en une première évaluation de la contamination des espèces halieutiques et aquacoles de la zone par la chlordécone. Les enjeux de santé publique, notamment au regard de la consommation annuelle élevée des produits de la mer par les martiniquais, ont motivé cette action.

I.5.1.4 Association des résultats à l'échelle du territoire étudié pour des propositions d'actions durables et intégrées

La mise en relation des analyses terrestres et marines devrait permettre à terme l'émergence de préconisations à l'échelle du territoire (baie et bassin versant associé), en fonction de la nature et de l'ampleur des phénomènes observés. En associant résultats terrestres, qui explicitent les déterminants agro-environnementaux de la contamination, et résultats marins, qui la quantifient, des outils d'aide à la décision sont à présent envisageables pour faire face aux enjeux de santé publique que représente la bioaccumulation du chlordécone dans les organismes marins.

Notons enfin que le site atelier de la baie du Robert, qui réunit décideurs locaux (collectivité), partenaires institutionnels (DIREN et Office de l'Eau Martinique) et experts scientifiques (IFREMER, CEMAGREF, CIRAD, bureaux d'étude, Université Antilles-Guyane), favorise depuis quelques années les échanges entre acteurs pour une gestion intégrée de la zone côtière. Une telle communauté de travail permet ainsi à l'heure actuelle un véritable dialogue et une continuité dans les actions menées, malgré toutes les difficultés et incertitudes que peuvent comporter les études scientifiques sur les « nouveaux risques » et phénomènes biophysiques associés.

I.5.2 Etat de l'art et des connaissances en lien avec les objectifs de l'étude

I.5.2.1 Les modalités de transfert des pesticides, application au cas de la chlordécone

Les pesticides peuvent, après épandage, être stockés dans les sols pour des durées très variables, en fonction de leurs caractéristiques propres mais aussi de celles des sols et des conditions climatiques. Le pesticide, généralement épandu en solution ou sous forme solide, se retrouve à terme dans les différentes phases du sol : la phase liquide, la phase

solide et la phase gazeuse. Il y est soumis à différents processus, dont les processus de dégradation et de transferts.

Des voies de dégradation des pesticides existent : on distingue les phénomènes de biodégradation (dits biotiques), des phénomènes physico-chimiques (dits abiotiques). La rapidité de dégradation varie énormément d'une matière active à l'autre. On la mesure en demi-vie (temps nécessaire à la dégradation de la moitié d'une quantité initiale de pesticide) ; celle-ci peut varier de quelques heures à plusieurs dizaines voir centaines d'années : pour rappel, la chlordécone aurait une demi-vie d'une cinquantaine d'années), du fait de l'absence de mécanismes de dégradation connus, qu'ils soient biotiques ou abiotiques.

Les pesticides peuvent également être transférés à d'autres compartiments du système global eau-sol-atmosphère-biosphère :

Transfert vers l'atmosphère :

Ces transferts se font majoritairement par dérive lors de l'épandage (notamment lorsque le pesticide est pulvérisé), par érosion éolienne et par volatilisation. La phase particulaire (aérosols) semble prédominer (Perfect, 1980).

Transfert biologique au sein de la chaîne alimentaire :

Absorption par les racines des plantes ou ingestion par les organismes du sol (notamment s'il est présent dans la phase aqueuse ou à la surface des racines ou tubercules), éventuellement accumulation dans cet organisme. Il y a bioaccumulation lorsque l'apport de contaminant excède les capacités de métabolisation/excrétion d'un organisme vivant. La concentration dans les organismes vivants sera donc proportionnelle à leur âge. Lorsque cet organisme sera consommé à son tour par un prédateur, le pesticide va être de nouveau accumulé en des concentrations massives plus importantes. Le rendement trophique ascendant moyen étant de 10%, la concentration dans le prédateur sera donc en moyenne dix fois supérieure à celle de sa proie : c'est le phénomène de bioamplification.

Transfert vers les eaux de surface et eaux souterraines :

Les résidus de pesticides se retrouvent dans les eaux de surface sous deux formes : en solution et adsorbés sur les particules de terre. Une partie des résidus est également emportée par lixiviation vers les eaux souterraines.

Tous les pesticides n'ont pas le même comportement vis-à-vis des sols : les mécanismes de transfert sont en particulier déterminés par l'affinité des molécules de pesticides pour les sols. Avant d'étudier quels sont les possibles vecteurs de transport pour la chlordécone, nous allons donc aborder les phénomènes impliqués dans la rétention des pesticides dans les sols.

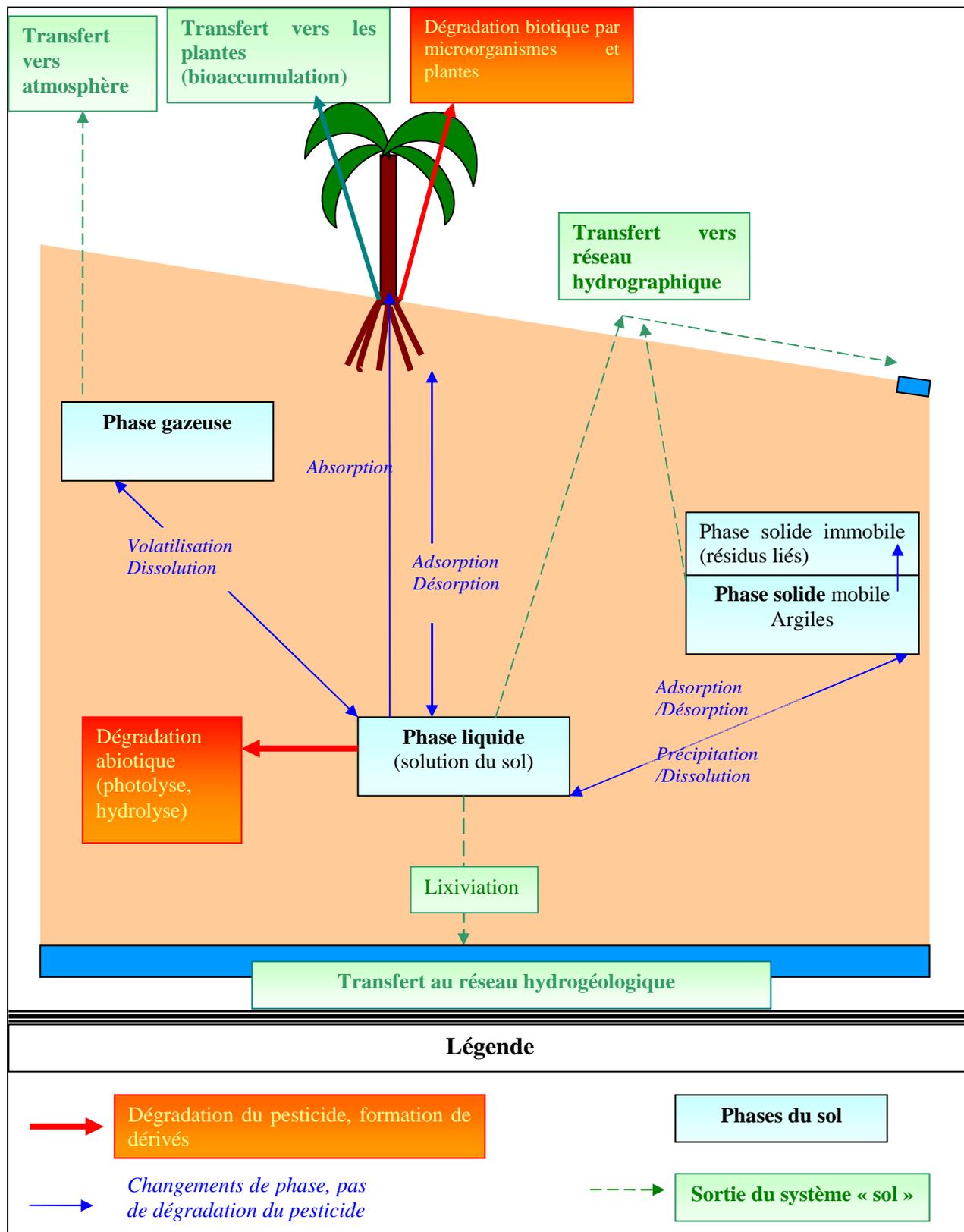


Figure 3 : Devenir des pesticides : transferts, dégradation

Le phénomène de rétention de pesticides dans les sols : concept de sorption

On désigne par le terme adsorption les processus réversibles de fixation de composés chimiques à une interface solide/liquide ou solide/gaz. Il s'agit d'une réaction hétérogène sans disparition de phase (Margoum, 2003). La désorption constitue le phénomène inverse. Différents types de liaisons sont impliqués dans les mécanismes d'adsorption : des liaisons faibles (hydrogène, hydrophobe et de van Der Waals) et des liaisons fortes (ioniques ou de complexation).

Le formalisme de Freundlich, le plus utilisé dans la littérature⁹, fait partie des modèles descriptifs basés sur l'existence d'un équilibre atteint instantanément et sur la réversibilité totale du mécanisme d'adsorption. Il permet de décrire les comportements de molécules d'intérêt grâce au calcul du coefficient d'adsorption K_f et à l'établissement d'isothermes d'adsorption.

Cela consiste à rechercher un lien entre la quantité de matière adsorbée et la quantité de matière en solution à l'équilibre pour une température donnée. Ces isothermes peuvent se formaliser de la façon suivante, d'après Freundlich :

$$C_s = K_f * C_{eq}^n$$

Avec C_s Quantité de matière adsorbée à l'équilibre (mg/kg)
 K_f Coefficient d'adsorption (L/kg)
 C_{eq} Concentration de matière dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/L)
 n Coefficient de Freundlich

Dans le cas de faibles concentrations, de composés non ionisables et de substrats poreux, on considère que la relation liant C_s et C_{eq} est linéaire. On définit ainsi le coefficient de partage eau/sol K_d (L/kg) :

$$K_d = C_s / C_{eq}$$

Ce type de formalisme est utilisé dans le cas de la chlordécone. Sa concentration dans les solutions du sol est très faible (ce qui n'enlève rien à sa dangerosité), et elle n'est pas ionisable. Si les isothermes d'adsorption n'ont pas été établies pour une large gamme de concentrations ni de sols, on trouve des valeurs indicatives des coefficients de partage eau/sol de la chlordécone dans la littérature.

$$K_d \text{ chlordécone} \approx 2000 \text{ à } 10\,000$$

Il s'agit là d'une gamme large de variations : le K_d d'une molécule est variable selon le type de substrat considéré (Barriuso et Calvet, 1992). En outre les valeurs des

⁹ Le concept de « résidus liés », caractérisé en particulier par Barriuso et al. (1996) et Louchart (1999) dont les résultats sont rapportés dans la thèse de Domange (2005), est un autre formalisme utilisé. Celui-ci part du constat qu'une fraction des molécules adsorbées sur le substrat n'obéit pas à la loi d'équilibre de sorption. Il décrit alors les phénomènes de sorption comme une succession de deux étapes : une première étape relativement rapide, suivie d'une deuxième plus lente correspondant à la diffusion de la molécule d'intérêt dans la micro-porosité des structures colloïdales (argiles) et des agrégats de sol. L'établissement de ces liaisons durant cette seconde phase ne serait donc pas réversible.

coefficients ne sont valables que dans les conditions (pH, température) dans lesquelles elles ont été établies (Walker, 2003).

Impacts de certains facteurs sur les équilibres et les cinétiques de sorption

Plusieurs classes de paramètres entrent en jeu dans l'établissement d'un équilibre de sorption (in Domange, 2005 et Margoum, 2003) :

- Les propriétés physico-chimiques de la molécule adsorbée

Le degré d'hydrophobicité de la molécule détermine son affinité pour des substrats plus ou moins hydrophobes. Cette influence est décrite par le formalisme de Freundlich (cf. ci-dessus).

- Les propriétés physico-chimiques du sol

Nous abordons ci-après l'influence des teneurs en argile et en matière organique, pour conclure sur l'importance accordée au type de sol dans sa globalité.

Influence de la teneur en matière organique du sol

D'après Margoum (2003), tous les auteurs s'accordent sur le rôle prépondérant que tient la matière organique sur la fixation de produits phytosanitaires dans les sols. On définit donc de nouveaux coefficients de partage, obtenus par normalisation du coefficient d'adsorption par rapport aux teneurs en matière organique ou en carbone organique :

$$K_{OM} = \frac{K_d * 100}{\%MO}$$

$$K_{OC} = \frac{K_d * 100}{\%CO}$$

Avec K_d : coefficient de partage eau/sol

%MO : teneur du substrat utilisé en matière organique

%CO : teneur du substrat utilisé en carbone organique

La teneur en matière organique d'un sol peut être reliée à sa teneur en carbone organique. De même les deux coefficients K_{OM} et K_{OC} sont reliés par la relation suivante, d'après Lickfeldt et al (1995) :

$$K_{OM} = 1.74 * K_{OC}$$

Si elles permettent de s'affranchir de la teneur en matière organique, les valeurs K_{om} et K_{oc} ne sont pas uniques pour une molécule donnée : les paramètres du sol influençant l'adsorption ne se résument pas à la teneur en matière organique d'un sol. Certains auteurs (Doherty et Warren, 1969 ; Gaillardon et al., 1978 ; Barriuso et al., 1997, cités dans Margoum, 2003) ont mis en évidence que l'ajout de composés riches en matière organique (paille ou compost) permet d'augmenter le potentiel d'adsorption des sols. Gaillardon a en outre montré que le type de matière organique et son état de décomposition induisent des variations dans le potentiel d'adsorption des sols.

Une valeur de $K_{OC} = 17\ 500$ L/kg pour la chlordécone est rapportée dans la littérature (Risk Assessment Information System), la classant ainsi parmi les molécules « à peine mobile »

Influence de la granulométrie

Margoum (2003) rapporte qu'à l'issue de travaux portant sur le comportement d'atrazine et de bifénax sur les sédiments, Gao (1997) a conclu que ce sont les fractions grossières (50 μm à 200 μm) et les fractions fines (< 20 μm) des sols qui ont la plus forte capacité d'adsorption.

Ceci s'expliquerait d'une part par la présence de débris végétaux dans la fraction grossière du sol. Ces composés, riches en matière organique, semblent présenter une plus forte disposition à l'adsorption de produits phytosanitaires non ioniques que les sédiments. En outre, ces éléments grossiers sont en phase de biodégradation et sont donc liés à de nombreux organismes qui, de par leur aptitude à bioaccumuler certains pesticides, participeraient au phénomène observé (d'après Barriuso et al., 1991, cité dans Margoum, 2003). En ce qui concerne la fraction fine du sol, elle contient de la matière organique à un état plus humifié du fait de la dégradation effectuée par les organismes du sol. Ces matériaux fins présentent donc un taux de groupements aromatiques (taux d'aromaticité) plus élevé (Gao et al., 1998, cité dans Margoum, 2003), auxquels sont attribuées des propriétés hydrophobes (Karickhoff et al., 1979). Ces particules seraient donc globalement plus hydrophobes que ne le seraient les autres classes granulométriques du sol, et favoriseraient l'établissement de certains types de liaisons (notamment les liaisons hydrophobes) avec certaines familles de produits phytosanitaires non ioniques.

L'étude granulométrique des substrats éventuels de la chlordécone semble donc nécessaire pour comprendre les phénomènes moléculaires impliqués dans son transfert vers le réseau hydrique. De même, une étude préalable des sols (en particulier sur les teneurs en matière organique) est un élément important de l'étude de terrain que ce rapport vise à restituer.

D'autres paramètres, comme le pH et la Capacité d'Echanges Cationiques, influencent également les équilibres de sorption (Dawson, 1979 et Margoum, 2003).

Influence du type de sol sur la rétention de chlordécone

La plupart des études réalisées sur la chlordécone ont considéré que le sol pollué était un andosol à allophane, très courant dans le Nord de la Martinique (où se concentraient les bananeraies durant la période d'utilisation de la chlordécone). Cependant, d'autres types de sols existent dans la zone polluée (sols bruns rouille, sols rouges à montmorillonite...), sur lesquels très peu d'informations sont disponibles. Un niveau de capacité de rétention de la chlordécone dans les sols a été attribué à chaque type de sols rencontrés en Martinique par le CIRAD et l'IRD (rapport BRGM/RP-52257-FR).

Tableau 2 : Comportement des principaux types de sol vis-à-vis de la capacité de rétention de la chlordécone. Source : BRGM - DIREN – CIRAD

Type de sol	Capacité de rétention
Ferrisols (paléosols fersiallitiques)	Moyenne
Sols à allophanes (sols sur cendres et ponces)	Forte
Sols à alluvions	Dépend de la nature des alluvions
Sols bruns rouille à halloysite (sols bruns rouille)	Moyenne
Sols rouges ou bruns montmorillonitiques	Moyenne
Sols fersiallitiques	Moyenne
Sols peu évolués sur cendres	Forte
Vertisols (sols à argiles gonflantes)	Faible

Le phénomène des Résidus liés décrit précédemment permettrait d'expliquer le comportement de certains sols vis-à-vis de la chlordécone : les andosols à allophanes par exemple, sols caractérisés par la présence d'une argile amorphe et présentant une microporosité et une tortuosité très importante, ont ainsi, à degré de pollution égal, une capacité de rétention plus forte et ainsi un pouvoir contaminant moindre pour autres compartiments (hydrosphère, biosphère) : ils constituent ce que certains chercheurs appellent des « pièges à chlordécone » (in Woignier et al, 2005).

Nous chercherons donc à établir quelles sont les caractéristiques des sols présents sur la zone d'études afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux d'autres études similaires.

Conséquences de l'adsorption des molécules de pesticide en général

De façon générale, on considère que l'adsorption de molécules polluantes sur les particules de sols permet de limiter la pollution chimique des eaux. Dans les cas où l'érosion et le transport solide sont importants, ce qui est le cas lors des crues violentes conséquentes à des ondes tropicales sur les fortes pentes des reliefs martiniquais, cette constatation est nuancée par la définition de « l'état chimique des eaux ». Nous reviendrons sur ce point en lien avec la caractérisation de l'état des eaux sur les sites instrumentés, dans la partie consacrée aux discussions sur les résultats.

I.5.2.2 Identification des principaux supports de transfert de la chlordécone

On décompose classiquement le transport de pesticides en trois composantes : l'émission (c'est à dire la remobilisation) du pesticide, le transfert à proprement parler et le dépôt.

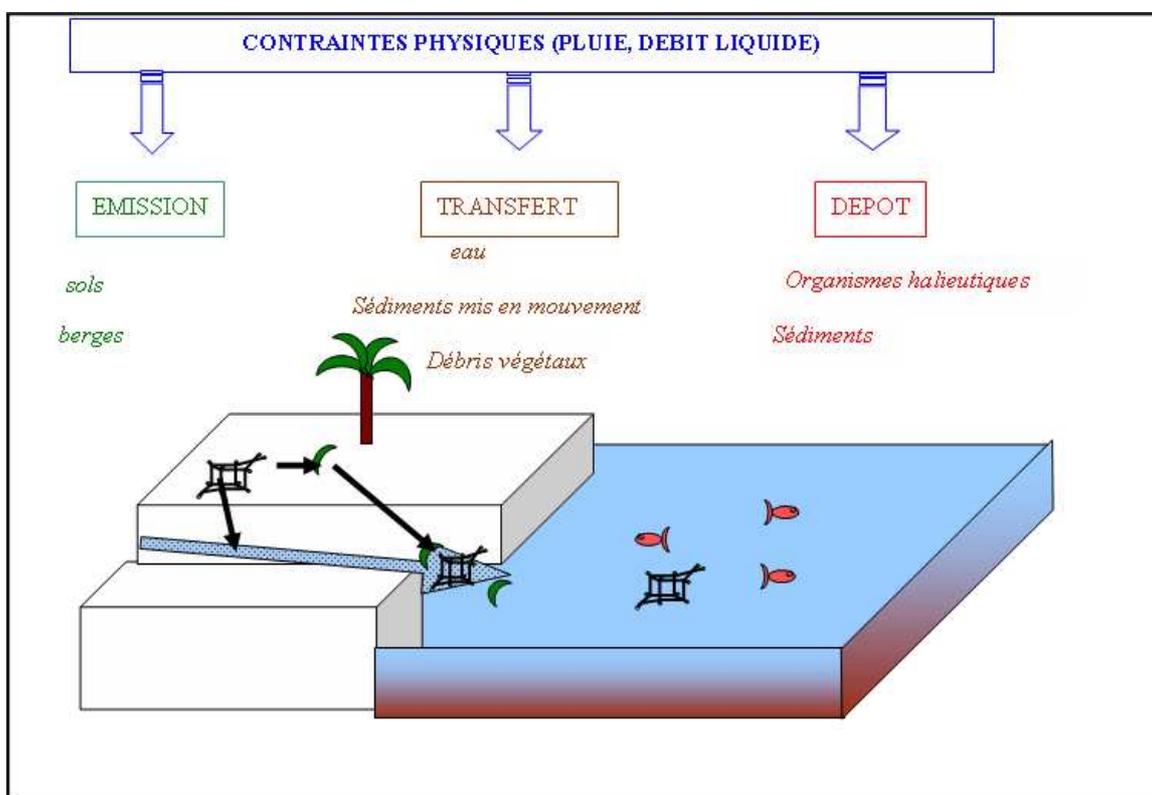


Figure 4 : Identification des compartiments impliqués dans les transferts de chlordécone

L'émission de la chlordécone, sous contrainte des pluies

- Identification des stocks de chlordécone

La chlordécone, nous l'avons vu, est stockée principalement sous forme adsorbée aux particules de sol. Il nous sera bien sûr impératif de considérer les sols du bassin versant comme source de contamination des eaux. En outre, la charge solide transportée par un cours d'eau est directement liée aux échanges avec les matériaux du lit du cours d'eau. Une partie du transport solide provient donc de l'érosion des versants mais également de l'érosion du lit des cours d'eau.

L'existence de ces deux modes principaux de transport solide impose donc l'étude de la fourniture de matériaux solides aux crues suivant deux axes : la fourniture de matériaux par les versants et la fourniture de matériaux par le lit et les berges du cours d'eau.

- Processus impliqués dans la remobilisation de la chlordécone

Domange (2005) cite dans sa thèse les processus de remobilisation suivants :

A. Diffusion

Convection des molécules dissoutes dans la solution du sol vers la lame d'eau

B. Désorption

D'une partie des pesticides préalablement adsorbés sur les particules du sol vers la solution du sol ou la lame d'eau

C. Dissolution

Des pesticides stockés à l'état solide dans la solution du sol

D. Décapage

Et mise en suspension des pesticides à l'état solide ou adsorbés¹⁰.

Il a déjà été rappelé que seule une partie des pesticides stockés dans le sol sous forme adsorbée peut être remise en solution. La formation de résidus liés ainsi que la diffusion des particules de pesticides à l'intérieur des agrégats du sol va rendre la part de pesticides mobilisable par l'eau de plus en plus faible au cours du temps. Le K_d apparent d'un pesticide va donc augmenter au cours du temps (Leonard et al., 1979 ; Lennartz et al., 1997, Southwick et al., 2003, cités dans Domange, 2005).

Dans les cas A, B et C, le réseau hydrogéologique transporte le pesticide sous forme de soluté. Dans le cas D, c'est sous forme adsorbée ou solide que le pesticide sera mis en mouvement et transporté par les eaux de ruissellement. Pour la plupart des pesticides, c'est sous forme dissoute (A, B et C) que se fait la majeure partie du transfert du pesticide vers le réseau hydrographique. Ce n'est pas le cas lorsque la charge en MES est très élevée (>5g/L), ni pour les pesticides ayant une solubilité faible (<10 mg/L) ou un K_d élevé (>100L/kg) (nombreux auteurs cités dans Domange, 2005). Ce résultat est bien illustré par le graphe issu des travaux de Léonard que nous abordons ci-après.

Transfert de la chlordécone par les différentes composantes du flux hydrique

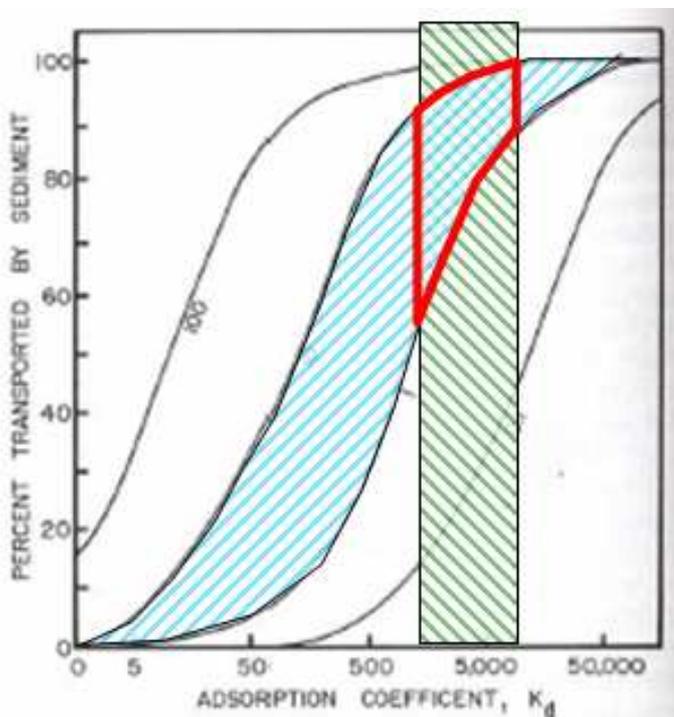
- Les différents éléments inclus dans le flux hydrique

Le flux hydrique regroupe différents éléments : l'eau bien sûr, mais également des débris végétaux ainsi que des éléments solides mis en suspension ou charriés par le courant : il s'agit du transport solide.

On décompose le transport solide en plusieurs phases ou mécanismes : on distingue principalement le transport par suspension et le transport par charriage. Le transport par suspension désigne la mise en suspension de particules dont la taille est suffisamment faible pour être transportée par l'eau. Le transport par charriage désigne le transport de matériaux du lit souvent plus grossiers entraînés au fond du cours d'eau par le courant, sans qu'il y ait mise en suspension. Il y a continuité entre ces deux mécanismes.

¹⁰ L'intensité de la pluie a donc un rôle important sur les mécanismes de remobilisation des pesticides (Louchart, 1999).

- Etablissement du type de transfert principal de la chlordécone dans des eaux à charge élevée en matières en suspension



Graphique 1: Part du pesticide transporté par les sédiments en fonction de la teneur en sédiments (chiffres sur les courbes, g/L) d'après Leonard, 1990. Positionnement des domaines concernés par la chlordécone en Martinique (Cabidoche et al., 2006)

D'après les courbes établies par Leonard, à partir de l'ordre de grandeur de K_d rapporté par Cabidoche et al., et d'une estimation de la charge en MES d'un courant en régime torrentiel (environ 5 g/L), nous pouvons estimer que la part relative de chlordécone transportée par les sédiments dans un cours d'eau lors d'une crue est comprise entre 55% et 100%. Il s'agit là d'une large gamme de variation, que l'on peut affiner en précisant d'une part la dynamique de transport solide des cours d'eau considérés (charge en MES) et d'autre part en caractérisant les types de sol concernés (teneur en Matière Organique, nécessaire pour préciser les estimations de K_d).

Les nombreux résultats obtenus par les auteurs cités dans ce rapport laissent donc supposer que la molécule de chlordécone est bien transférée du sol vers le réseau hydrographique principalement sous forme adsorbée. Il convient à ce stade de présenter les protocoles expérimentaux mis en œuvre sur le site atelier, afin de valider ou d'invalider cette hypothèse et de mieux appréhender le comportement de la chlordécone dans les différents compartiments constitutifs des milieux aquatiques.

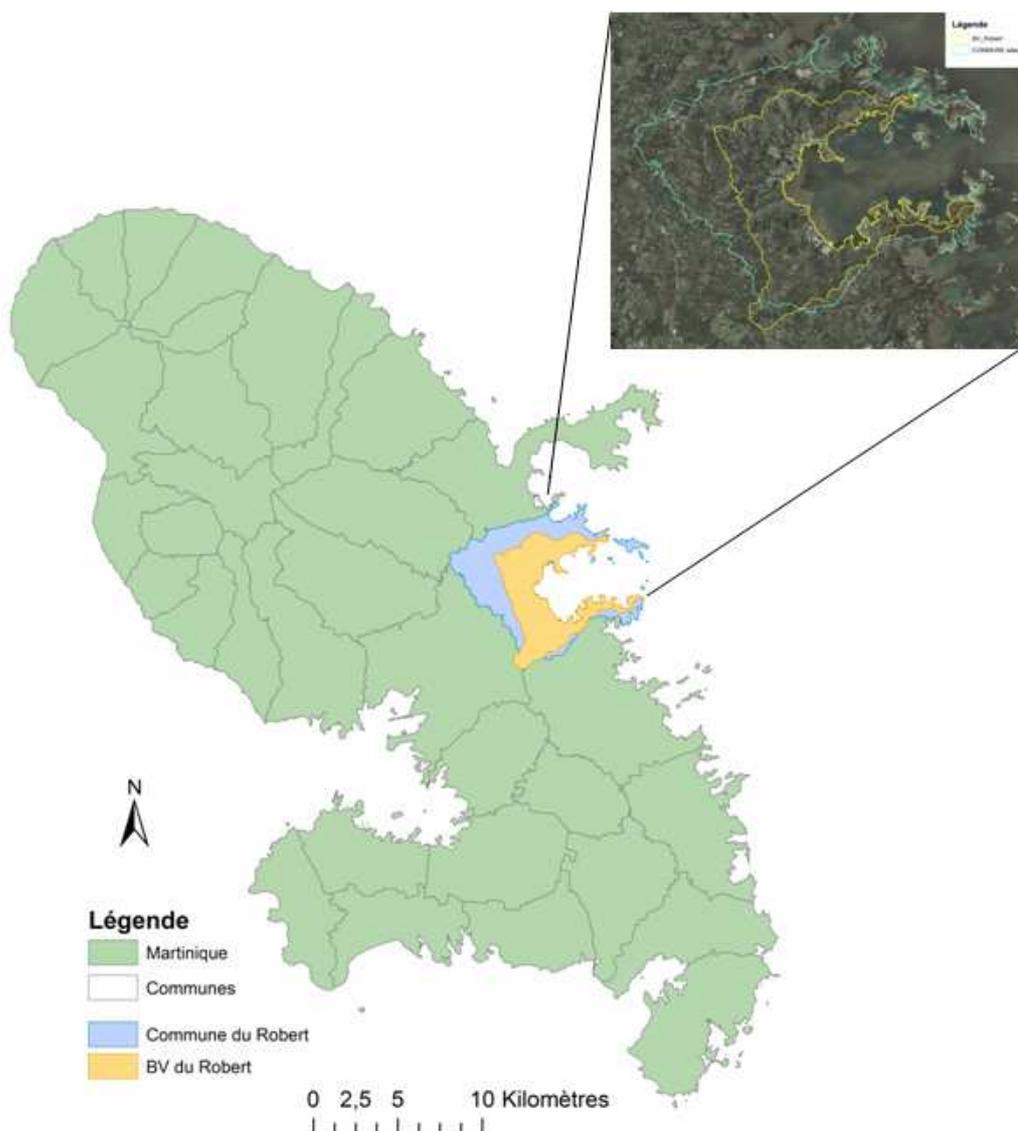
II. Matériels et méthodes pour l'étude des transferts et des niveaux de contamination par la chlordécone

II.1 Présentation du territoire d'étude

II.1.1 Le site-atelier de la baie du Robert

Le bassin versant de la Baie du Robert, d'une superficie de 23 km², se caractérise par une périurbanisation massive du fait des attraits touristiques et résidentiels de ce territoire. La baie du Robert, d'une surface en eau de 21 km² délimitée par les îlets, est soumise aux différents apports d'origine terrestre. La richesse des écosystèmes marins qu'elle renferme est mise à mal par une dégradation généralisée des biocénoses, du fait notamment de sa forte vulnérabilité liée à un faible renouvellement des eaux. Les activités qui s'y exercent, telles que la pêche, l'aquaculture et le tourisme nautique sont directement dépendantes de la qualité des eaux de cette baie.

Figure 5: Localisation du Bassin Versant du Robert



Le choix du bassin versant de la Baie du Robert se justifie par une concordance d'intérêts et d'attentes tant de la part de scientifiques que de décideurs locaux. Parmi les divers arguments du choix figurent :

- Une connaissance des activités du bassin versant, des pratiques agricoles qui s'y déroulent ;
- Des projets d'aménagement en baie du Robert ;
- Une connaissance de la Baie du Robert : schéma de circulation des masses d'eau et de son potentiel halieutique et aquacole ;
- L'implantation de l'antenne IFREMER au Robert.

La dynamique de recherche créée autour de ce site atelier permet par ailleurs une coordination des travaux portant sur la connaissance des phénomènes.

Trois rivières principales et permanentes (en eau toute l'année) parcourent le paysage robertin : il s'agit des rivières Cacao, Gaschette et Mansarde Catalogne. Afin de répondre aux questions de recherche posées dans le cadre du projet et de quelques études similaires sur les transferts de polluants physiques et chimiques, un dispositif de 4 stations de mesure a été mis en place sur des secteurs¹¹ préalablement diagnostiqués (figure 6), différenciés par les facteurs suivants : superficie de l'impluvium, occupation du sol, pratiques anthropiques (itinéraires techniques), nature des écoulements (une ravine temporaire et deux cours d'eau permanents). Ainsi, les sous-bassins versants de Mansarde, Voltaire et Gaschette ont été suivis dans le cadre de l'étude.

- Gaschette :

Rivière permanente, exutoire de la partie Ouest du bassin versant de Gaschette (sous BV de 1 km²), le site est occupé majoritairement par de la canne à sucre. Un habitat diffus occupe la plus grande partie des mornes en amont du bassin versant.

- Voltaire :

Rivière permanente, ce sous-bassin (surface 1 km²) du bassin versant de Mansarde Catalogne est caractérisé par des aménagements amont (habitat individuel) et une occupation du sol mixte, associant des zones de friches et de boisement.

- Mansarde (cf. annexe 12 pour les cartes détaillées du bassin) :

Ravine (écoulement temporaire) située en tête du bassin versant de Mansarde Catalogne. Une instrumentation en série est réalisée entre la station « Mansarde amont », au niveau de la limite entre l'habitat diffus et les parcelles de bananes (sous BV de 2,5 ha), et la station « Mansarde aval » à l'exutoire des parcelles de bananes (sous BV de 1,2 ha). Quelques mesures ponctuelles ont également été réalisées à la station dénommée « Mansarde Pont ». Ce point de suivi, correspondant approximativement à l'exutoire de la rivière Mansarde Catalogne, devait permettre des comparaisons amont-aval de teneur en chlordécone et préfigurer un travail d'intégration spatiale qui, nous le verrons par la suite, a rencontré certaines limites du fait du protocole mis en œuvre.

¹¹ Pour les besoins d'études, le territoire a été découpé en 22 sous-bassins versants élémentaires (Pinte, 2006).

Stations	Latitude (Nord)	Longitude (Ouest)
Voltaire	14,68685°	60,94368°
Gaschette	14,68685°	60,94375°
Mansarde amont	14,67806°	60,95753°
Mansarde aval	14,67228°	60,95962°

(Système de coordonnées : UTM fuseau 20 Fort Desaix)

Tableau 3: Points de géo référencement des stations de mesure

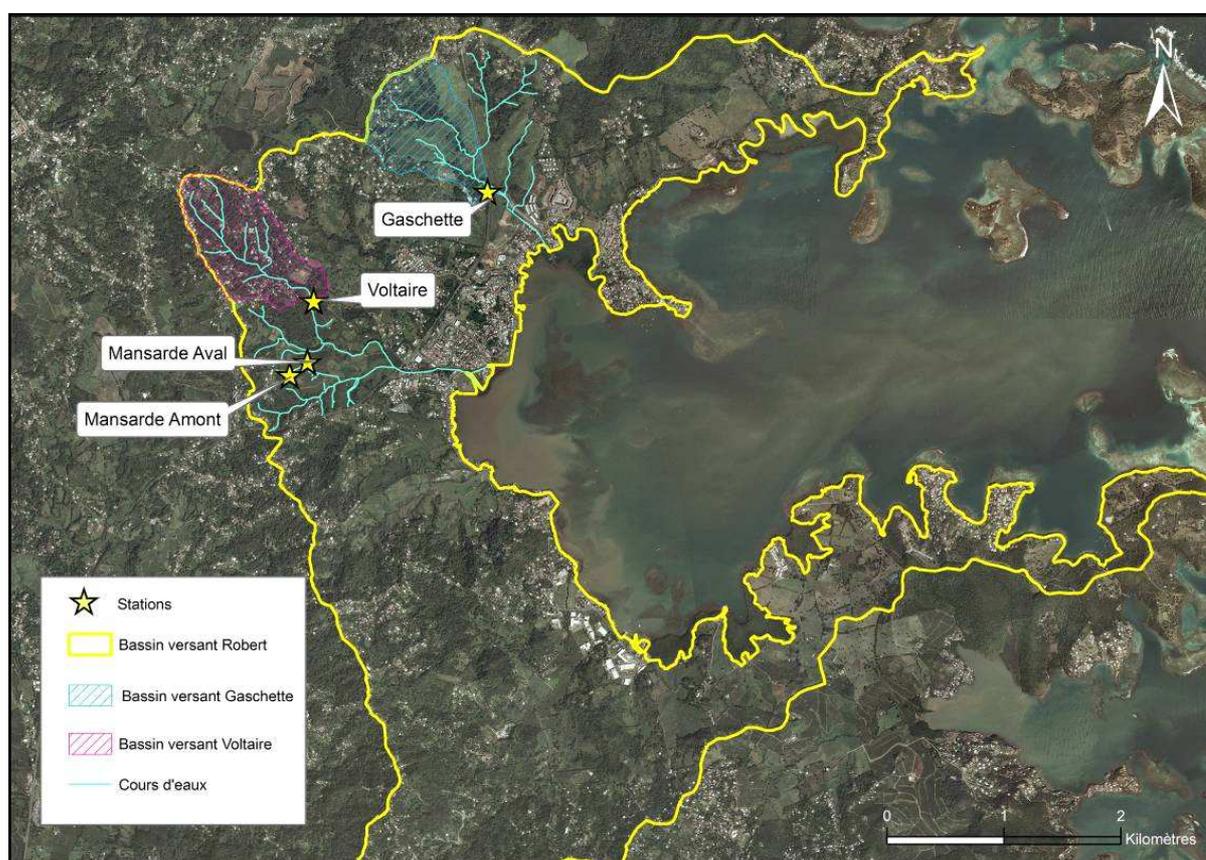


Figure 6: Localisation des stations de mesure sur les mirco-bassins versants

Au sein de ce territoire, l'expérimentation envisagée pour étudier les modalités de transfert et de contamination par la chlordécone des milieux aquatiques se devait donc d'être effectuée sur des secteurs pertinents, aussi bien d'un point de vue méthodologique concernant la taille du site d'expérimentation que d'un point de vue heuristique, associant la contamination actuelle du site et les modalités de transfert vers la zone littorale. Nous exposons ci-après le déroulement des opérations qui ont abouti au choix du sous-bassin versant de Mansarde comme site principal d'expérimentation.

II.1.2 Caractéristiques physiques de Mansarde aval

II.1.2.1 Présentation du micro bassin versant

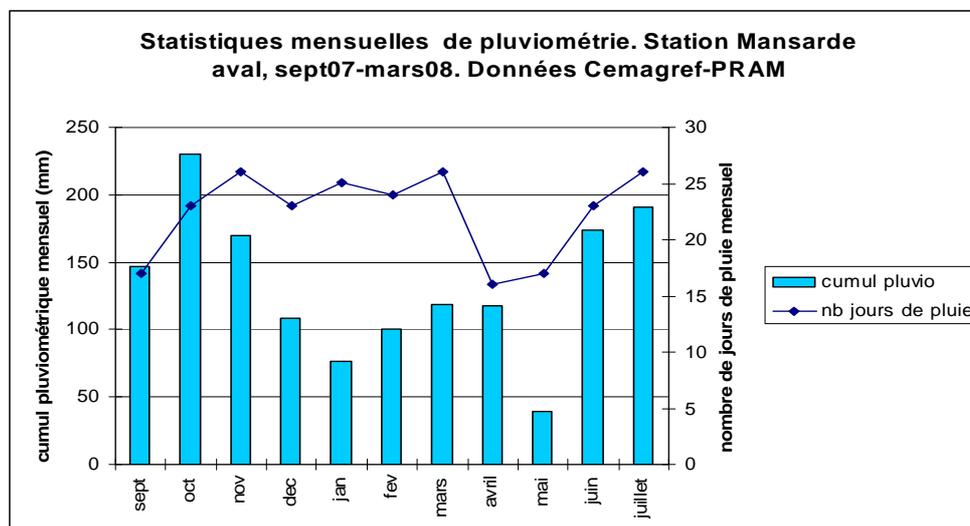
D'une superficie de 3,7 ha, ce bassin est occupé par environ 1,2 ha de bananeraies et 2,5 ha d'habitat diffus. Une ravine à écoulement temporaire (durant la saison des pluies et les événements pluvieux importants) collecte et canalise les eaux drainées par le bassin. L'écoulement de cette ravine provient en majorité du ruissellement généré sur la zone d'habitat diffus qui compose l'amont du micro bassin.

Une pente moyenne de bassin versant élevée

D'après les lignes de niveau de la carte topographique, il existe un dénivelé de 110m entre l'exutoire de la ravine Mansarde et le haut du Bassin Versant, distants de 332m : la pente moyenne atteint 33%. Cette forte pente induit une **sensibilité à l'érosion accrue**. On peut s'attendre à un écoulement de type torrentiel dans la ravine, ainsi qu'à un transport solide important en crue.

Une pluviométrie modérée mais ponctuellement intense

Le Bassin Versant du Robert se situe entre les isohyètes 1250 et 1500mm, ce qui en fait une des zones les plus sèches de la Martinique. Cependant, il est, comme l'ensemble de la Martinique, soumis à un régime climatique marqué par deux saisons, une saison sèche (le carême) et une saison des pluies (l'hivernage). Les pluies d'hivernage peuvent y revêtir un caractère orageux : elles ont les caractéristiques des pluies tropicales, brèves et intenses.



Graphique 2 : Pluviométrie mensuelle sur le sous-bassin versant Mansarde
Source : CEMAGREF - PRAM

Une occupation du sol mixte

La zone construite se situe en amont du bassin versant, au-dessus de la naissance de la ravine. Lorsque l'on descend la ravine, on traverse brièvement une zone forestière avant d'arriver aux parcelles de bananes, que l'on suit jusqu'à l'exutoire (cf. annexe 12 pour

fiche détaillée du sous-bassin versant de Mansarde). Il est important de retenir que la zone amont du bassin versant est occupée par des zones imperméabilisées, et que c'est à ce niveau que les eaux de ruissellement se concentrent pour donner naissance à la ravine Mansarde.

Des sols argileux, riches en matière organique et homogènes sur l'horizon de labour

- Des sols riches en argiles gonflantes (montmorillonite)

Les cartes pédologiques de la Martinique au 1/20 000ème (Colmet-Daage, 1969 réactualisée) indiquent que le sous-bassin de Mansarde est situé sur une zone de sols bruns ou rouges montmorillonitiques de type Id. Ces sols dérivent de tufs volcaniques déposés en mer. Ils sont susceptibles de présenter de minces strates d'argiles fossiles lentement réhydratables. Ces sols renferment une importante quantité de montmorillonite, souvent instable, dont la proportion décroît plus ou moins fortement de la profondeur vers la surface du profil. Les profils de sols visibles dans la ravine (cf. annexe 4), ainsi que ceux réalisés au moyen de tarières, corroborent ces éléments issus de la cartographie existante (en particulier les profils réalisés en forêt, qui ne sont pas dénaturés par un labour trop profond).

Ce type de sols (brun rouge à montmorillonite) est classé par le CIRAD et l'IRD parmi les sols à **potentiel de relargage de chlordécone intermédiaire**. En effet, les molécules de chlordécone adsorbées par la montmorillonite peuvent se désorber. Pour d'autres types d'argiles (les allophanes par exemple, présentes en très grandes quantités dans les andosols), la désorption est très difficile du fait de la formation probable de résidus liés (cf. état de l'art).

La teneur en éléments grossiers est l'élément qui varie le plus : on observe beaucoup plus de pierres (andésite) en surface sur la partie amont que sur la partie aval. Un « horizon de cailloux » est également présent à environ 70cm de profondeur sur une partie des bananeraies (la parcelle n°2). Il est difficile de déterminer l'origine de cet horizon (on est en droit de se demander s'il est exogène : en effet, un chemin de fer passait à ce niveau il y a quelques décennies).

D'après les analyses granulométriques menées au laboratoire d'analyses pédologiques du PRAM sur des échantillons composites des horizons superficiels (0-30 cm) des sols des 3 bananeraies, les sols de Mansarde sont très riches en éléments fins (argiles, taille <2µm). D'après la classification proposée par l'US Department of Agriculture, les sols des bananeraies 1, 2 et 3 sont argileux.

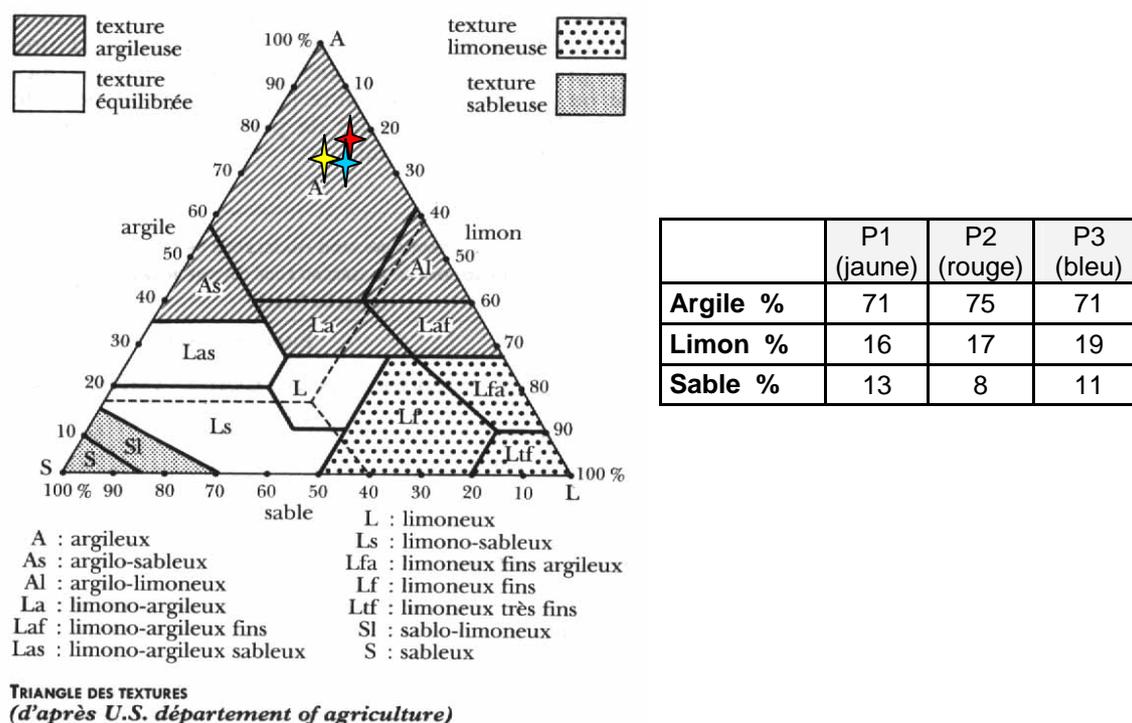


Figure 7 : Positionnement des sols des trois parcelles de Mansarde sur le triangle des textures USDA

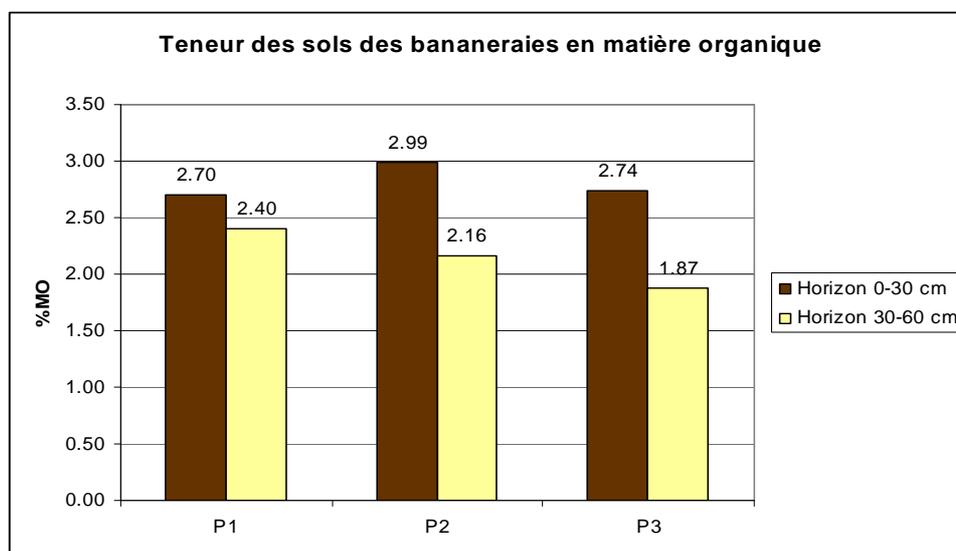
Il est à retenir que les sols sont riches en argile, ce qui les rend extrêmement cohésifs.

- Des sols présentant un gradient de teneur en argile

Les trous creusés à la tarière ont révélé que l'ensemble des bananeraies, (c'est-à-dire sur l'ensemble des sols contaminés par la chlordécone) présente un profil de sol relativement homogène sur 60 cm de profondeur. Cependant, il apparaît tout de même qu'il existe un gradient haut-bas aux résultats d'analyse sur les 60 premiers cm de profondeur. Les observations de terrain révèlent également que les sols sont plus argileux en profondeur, et que des traces d'hydromorphie (argiles bariolées) apparaissent aux alentours de 40 cm de profondeur.

- Des sols riches en matière organique

Les analyses réalisées indiquent que les horizons superficiels des bananeraies sont plus riches en matière organique que les horizons inférieurs et que les trois parcelles présentent des teneurs en matière organique très proches. On constate une teneur moyenne en matière organique d'environ $2.8 \pm 0.16\%$ sur l'horizon 0-30cm et $2.2 \pm 0.22\%$ sur l'horizon 30-60cm.



Graphique 3 : Teneurs des sols en matière organique. CEMAGREF-PRAM. Mansarde aval, juillet 2008

Ces résultats préliminaires à l'étude des transferts de chlordécone permettront de délimiter le domaine de validité de l'étude : les sols concernés sont des sols riches en argiles gonflantes, avec une teneur moyenne en matière organique d'environ 2.8 ($\pm 0.16\%$) sur l'horizon 0-30cm et 2.2 ($\pm 0.22\%$) sur l'horizon 30-60cm.

II.1.2.2 Un sous bassin drainé par une ravine temporaire : la ravine Mansarde

Le terme « ravine » revêt le double sens de figure d'érosion linéaire et de cours d'eau temporaire. La ravine Mansarde présente bien ces deux caractéristiques (cf. annexe 5) détaillées ci-après.

Situation de la ravine dans le réseau hydrique

La ravine Mansarde constitue le point de départ de l'écoulement linéaire sur le bassin versant : elle naît d'une zone d'habitation imperméabilisée. Elle collecte les eaux provenant du ruissellement créé en amont ainsi que des eaux de ruissellement issues des parcelles de bananes. Il existe quelques canaux de drainage dans les bananeraies, qui permettent de diriger les flux d'eau de ruissellement vers la ravine. La ravine Mansarde rejoint la rivière Hippocrate à son exutoire, affluent de la rivière Voltaire, cette dernière débouchant dans la rivière Mansarde Catalogne.

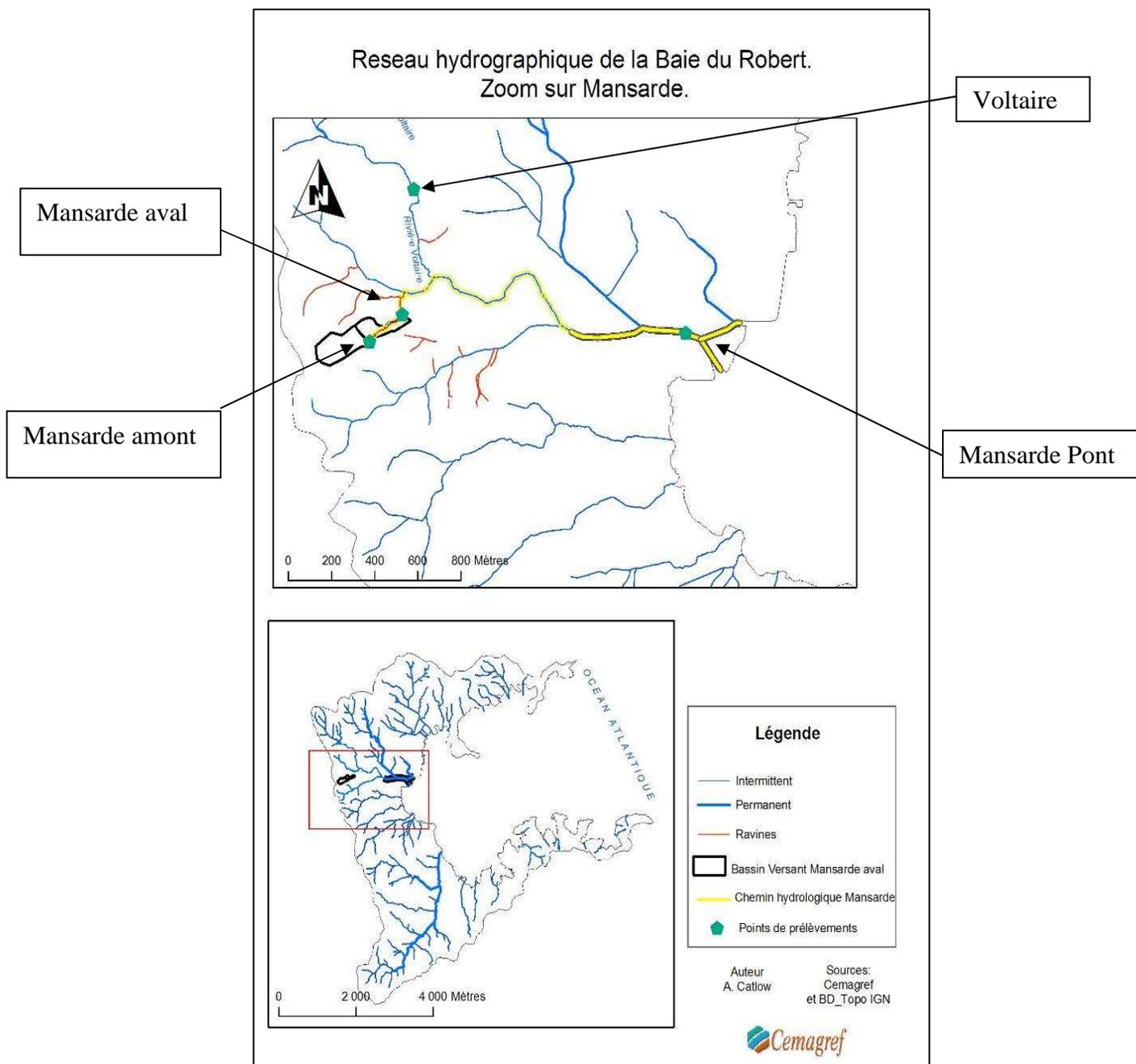
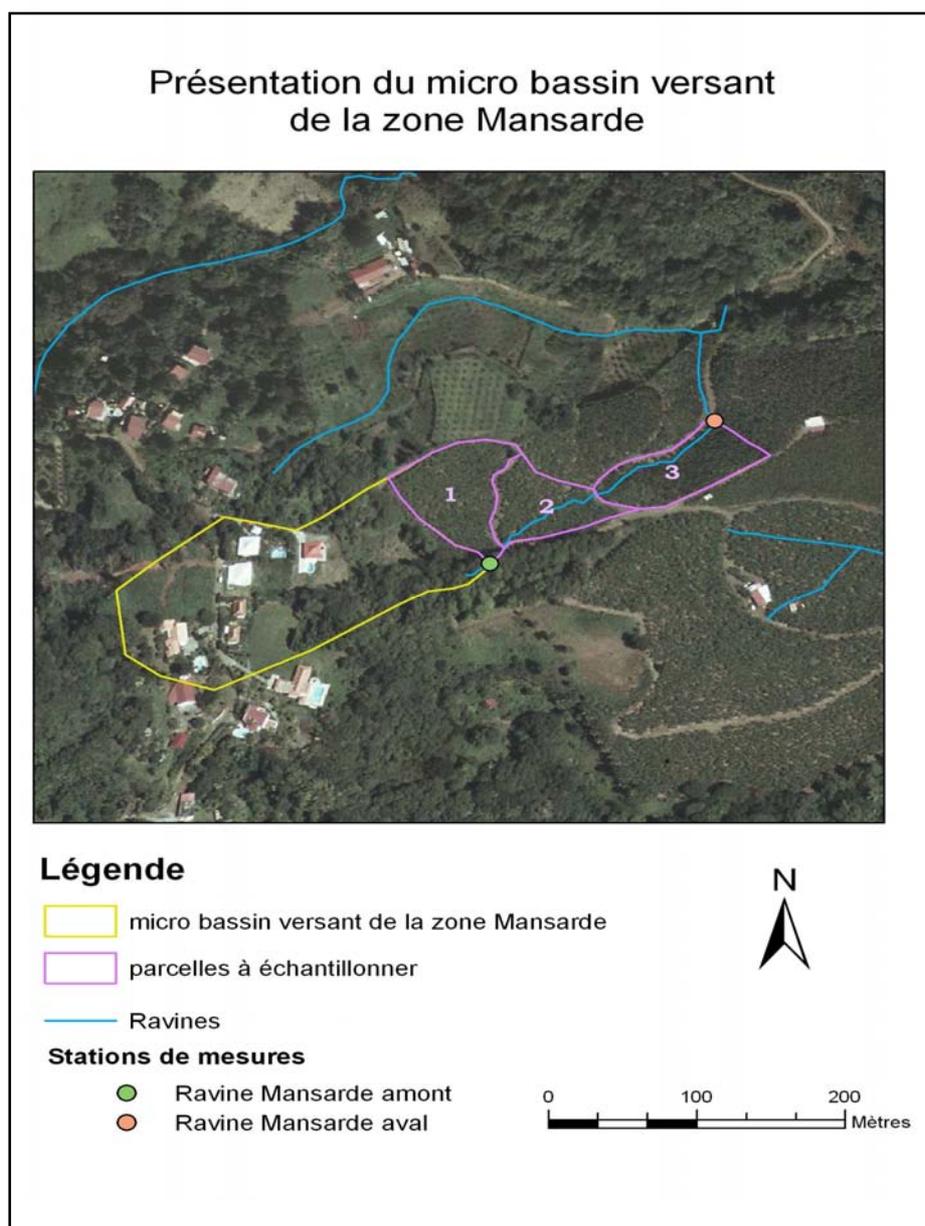


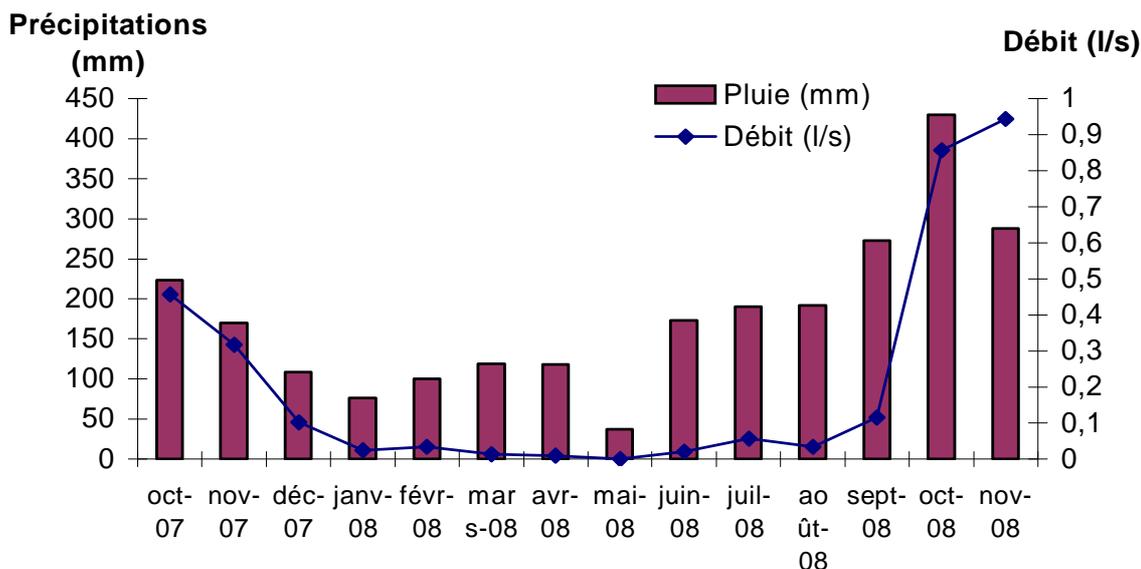
Figure 8 : Présentation du micro bassin versant de la zone Mansarde



Carte 1 : Réseau hydrique à Mansarde.
Localisation des points de prélèvements Mansarde amont et aval.

Un écoulement temporaire

La ravine Mansarde présente un écoulement temporaire à l'échelle de l'année. Un régime permanent s'établit cependant lors de la saison des pluies (de très faible débit, moins de 0,3L/s), ce qui peut laisser supposer l'existence d'une nappe perchée, confirmée par les nombreuses traces d'hydromorphie détectées dans les sols. Pour confirmer cette hypothèse, trois piézomètres (d'une profondeur de 3,50 m) ont été installés sur le bassin versant. En temps de pluie, des crues se déclenchent. Le débit, la durée des crues sont extrêmement variables et dépendent principalement du cumul et de l'intensité de l'événement pluvieux déclencheur, mais également de l'état hydrique initial du sol.



Graphique 4 : Chronique pluie-débit sur Mansarde aval, octobre 2007 – novembre 2008
Source : CEMAGREF Martinique

Une ravine sinueuse présentant des berges dissymétriques

D'après les relevés topographiques effectués en fin de carême 2008, la ravine a un linéaire d'environ 403m de l'exutoire à la naissance de la ravine et une pente moyenne de 12% (relevés effectués au niveau et au décamètre). Le coefficient de sinuosité est défini par le rapport entre la longueur d'un cours d'eau et la longueur de vallée correspondante.

$$S = L_{\text{ravin}} / L_{\text{vallée}}$$

Dans le cas de la ravine Mansarde, le coefficient de sinuosité a été estimé à **1.21**, ce qui la classe dans la catégorie des ravines sinueuses¹².

Les observations de terrain révèlent des berges présentant par endroits des surplombs, notamment sur la rive convexe des méandres, qui démontrent que l'érosion se fait par affouillement : la force du courant creuse la base des berges, qui s'effondrent ensuite dans le lit de la ravine, donnant naissance aux berges dites abruptes. Au contraire, les berges en pente douce sont plutôt des zones de dépôt de sédiments (« engraissement »).

¹² Un cours d'eau est dit rectiligne lorsque son coefficient de sinuosité est inférieur à 1.05 ; sinueuse jusqu'à 1.25 et très sinueuse jusqu'à 1.5 et méandrique au-delà (Degoutte, hydrologie - ENGREF).

II.2 Etude des concentrations en chlordécone à Mansarde aval : protocoles, stations de mesure et méthodes adoptées

II.2.1 Bilan de contamination des sols du bassin versant par la chlordécone

Ce bilan s'est effectué en deux phases :

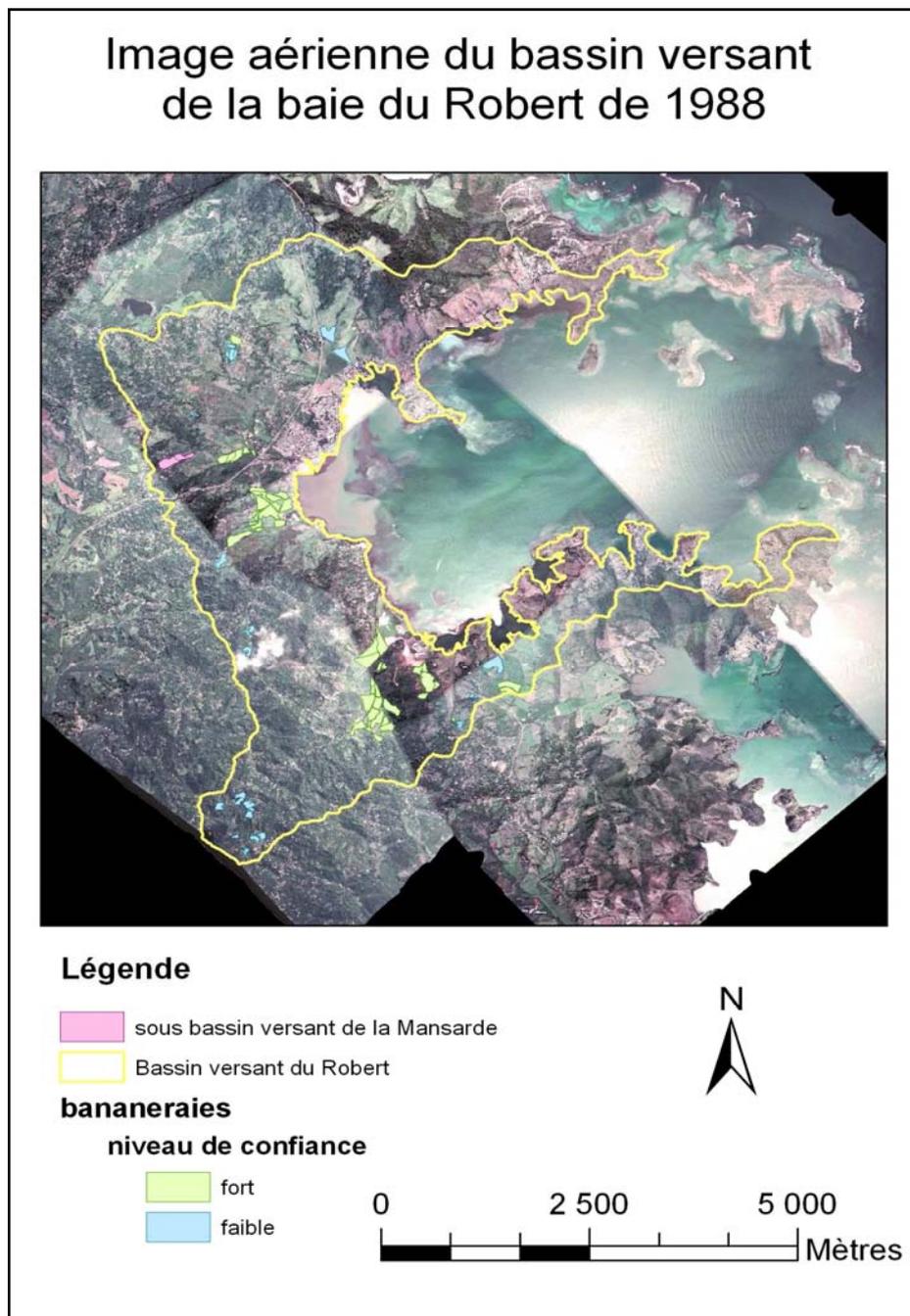
- Un historique de l'occupation des sols du bassin versant a tout d'abord été réalisé, par l'identification des anciennes zones d'agriculture bananière sur lesquelles le produit avait pu être utilisé (bibliographie, enquêtes de terrain).

- Des prélèvements *in situ* sur les sols identifiés comme potentiellement pollués ont ensuite permis une estimation du stock global de chlordécone présent sur les trois parcelles du sous-bassin versant (1,24 ha), par la mise en œuvre d'un protocole élaboré au sein du PRAM.

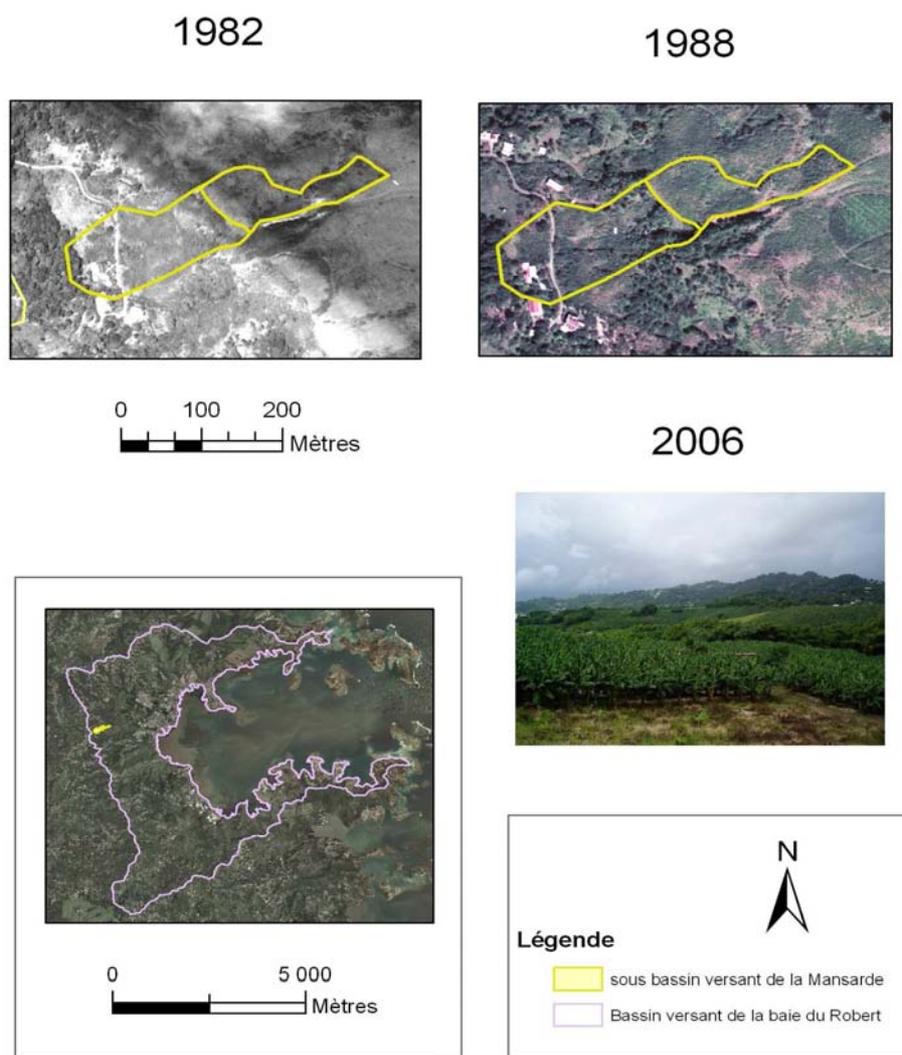
II.2.1.1 Historique de l'occupation des sols sur le bassin versant de la baie du Robert

Pour tous les travaux de cartographie de contamination des sols par la chlordécone aux Antilles, une hypothèse de départ proposée par Desprat *et al* en 2003 a été adoptée : la présence passée d'une culture bananière est le critère majeur du risque de pollution, la chlordécone ayant été essentiellement utilisée pour les traitements anti-parasitaires (charançon). Cette affirmation entraîne une certaine majoration des parcelles contaminées du fait qu'on suppose que toutes les parcelles cultivées en banane pendant les années où la chlordécone était disponible en ont reçu.

Cette hypothèse de départ a néanmoins été reprise afin d'établir la cartographie des sites potentiellement pollués par la chlordécone sur l'ensemble du bassin versant de la Baie du Robert. Cette cartographie découle d'un historique agricole du bassin versant afin de déterminer les anciennes zones bananières, pendant les périodes d'utilisation de la chlordécone, c'est-à-dire de 1973 à 1976 et de 1981 à 1993. Pour réaliser cet historique, la photo-interprétation de deux photographies aériennes du bassin versant (1982 et 1988) a tenté d'identifier les parcelles anciennement en banane (carte 3 pour l'image aérienne de 1988).



Carte 2 : Localisation des surfaces bananières sur le bassin versant de la baie du Robert à partir de l'image aérienne SPOT de 1988



Carte 3 : Occupation du sol du micro bassin versant en 1982, 1988 et 2006

Cependant, la qualité des photographies, la présence de quelques nuages et la difficulté d'interprétation de l'occupation du sol de certaines surfaces rend ce travail délicat. En effet, la détermination des surfaces cultivées en banane est basée sur la visualisation des rangs caractéristiques des plantations. Or, il se peut que cette organisation ne soit pas maintenue dans des bananeraies âgées de plus de deux ans, suite à la conservation des rejets d'une année sur l'autre. En photographie aérienne, ces nouvelles structures peuvent être assimilées à de la forêt.

Le fait d'analyser seulement deux photographies aériennes, ajouté à la difficulté d'interprétation, ne permet donc pas de se prononcer de façon précise quant aux surfaces actuelles qui seraient potentiellement contaminées par la chlordécone. En effet ces photographies ne démontrent pas de surface plantée en banane sur le micro-bassin versant de Mansarde. Or, des premières analyses de sol, réalisées en 2006, avaient révélé des teneurs non négligeables de chlordécone (0.540 mg/kg et 0.380 mg/kg dans le premier horizon de sol). Il convenait donc d'étudier plus avant l'historique de ce secteur pour satisfaire cette curiosité scientifique.

Historique de l'occupation du sol de la Mansarde

Depuis plusieurs années, les parcelles du bassin sont plantées en banane par les exploitants actuels. Ce constat laisse supposer que ces terres sont propices à cette culture. L'hypothèse selon laquelle elles auraient été plantées en banane pendant une partie de la période d'application de la chlordécone a ainsi été posée, ce que ne révèlent pas les images de 1982 et 1988 (Carte 4).

Des enquêtes de terrain ont été réalisées auprès de certains acteurs pressentis pour nous renseigner sur les activités passées de la zone Mansarde. Ces enquêtes ont permis de déterminer d'une façon plus précise l'historique de l'occupation agricole depuis la première utilisation de la chlordécone en 1973. Les personnes enquêtées correspondent à un exploitant actuel sur la zone Mansarde et un ancien commandeur et économiste de la zone « Mansarde » (de 1953 à 1974)¹³. Bien que ce dernier ait quitté ses fonctions en 1974, il a continué à suivre de près l'évolution de cette zone. Son vécu et son expérience ont permis de retracer l'occupation agricole de la Mansarde jusqu'en 1995, date de la dernière utilisation de chlordécone sur ce territoire.

Son récit nous révèle que la culture du bananier s'est implantée sur le territoire de la Mansarde dans les années 1960 suite à la fermeture de l'usine sucrière du Robert. C'est ainsi que progressivement, certaines terres autrefois plantées en canne à sucre ont été reconverties en bananeraies. Au début des années 60, on estimait à 75 ha la superficie plantée en banane sur la Mansarde (territoire de 240 ha). En 1963, le cyclone Edith entraîne une forte diminution de la superficie cultivée qui descend alors à 30 ha. Ce n'est qu'à partir des années 1970 que la mise en culture de nouvelles parcelles a permis de redonner un essor à la culture de la banane. C'est à cette période que le plateau de la Mansarde a été replanté. En 1974, une diminution progressive de la superficie cultivée se fait ressentir. En 1977, on assiste à un abandon presque généralisé des surfaces : les parcelles cultivées en banane laissent alors place à la friche. La culture ne sera reprise qu'à partir de 1989 par de petits particuliers qui replantent principalement des surfaces moyennes (+/- 5 ha). Les parcelles replantées durant cette période correspondent à celles cultivées aujourd'hui.

Cet historique de l'occupation du sol de la zone Mansarde confirme l'hypothèse d'une friche persistante dans les années 80, soutenue par les observations sur photographies aériennes. Cependant, ces mêmes enquêtes de terrain assurent la présence d'une production bananière avant 1980 et après 1990. Les teneurs de chlordécone retrouvées dans les sols trouvent donc des éléments d'explication à travers ces récits, et non ceux de la carte des risques.

L'étude des modalités de transfert et de contamination par la chlordécone s'est donc tournée, en concertation avec les différentes équipes du PRAM pour les caractéristiques qui lui sont associées, vers ce petit bassin versant, dont nous présentons désormais les principales caractéristiques.

¹³ Dans une exploitation bananière, le commandeur est celui qui distribue les tâches, dirige, surveille et vérifie le travail dans les champs. Quant à l'économiste, il s'agit de celui qui contrôle et gère le budget. C'est le bras droit du gérant dont la principale fonction est la gestion des propriétés agricoles.

II.2.1.2 Évaluation du stock de chlordécone dans les sols étudiés

L'estimation du stock de chlordécone dans les sols du sous-bassin (composé des trois parcelles anciennement et actuellement plantées en banane) a constitué l'une des premières actions de l'étude. En vue de l'estimation la plus rigoureuse possible de la valeur moyenne de contamination d'une parcelle avec un niveau de précision souhaité, un plan et un protocole d'échantillonnage ont été élaborés et validés en concertation avec tous les chercheurs impliqués dans la recherche sur la chlordécone. Cette méthodologie d'échantillonnage des sols a vocation à optimiser la fiabilité des prélèvements.

Principe du protocole d'échantillonnage

- Etude de la variabilité spatiale de la contamination à l'échelle intra-parcelle

La chlordécone a été épanchée sous une forme solide (en poudre car la molécule est très peu soluble). Les épandages étaient localisés au pied des bananiers et répétés dans le temps (un épandage tous les 12 à 18 mois selon l'infestation). Ces pratiques couplées aux propriétés de la molécule ont comme résultat une pollution dont la variabilité spatiale est forte et structurée. Cette variabilité est encore observable de nos jours en l'absence de labours. Si en revanche des labours ont eu lieu, la redistribution de la molécule est complexe. Du fait de cette forte variabilité spatiale de la contamination, un protocole de prélèvement prévoit un niveau de précision suffisant afin d'obtenir des valeurs fiables et représentatives des niveaux moyens de pollution.

- Réalisation d'échantillons composites permettant de compenser cette variation

Pour pallier cette variabilité spatiale des teneurs en chlordécone au sein d'une même parcelle agricole, les méthodologies prévoient la constitution d'échantillons composites. Or, une homogénéité des variations (pas de direction privilégiée) a aussi été démontrée, en omettant des cas particuliers de bordure. La répartition des points d'échantillonnage reprend donc un maillage systématique et indépendant de la parcelle en fonction de la précision souhaitée en (tableau 4). Il est recommandé, pour l'estimation de la teneur moyenne d'une parcelle sur un horizon, de procéder à un prélèvement d'au moins 20 points, avec une répartition homogène des points sur la parcelle.

Précision souhaitée	30 %	20 %	16 %	15 %	13 %
Intervalle de nombre de carottes constitutives	8-10	16-20	20-25	20-29	30-36
Nombre retenu	9	20	25	30	36
Intervalle entre deux prélèvements	25 m	15x20 m	17x17 m	15x17 m	15m environ
Distance du bord du premier point	12 m	10 m	7 m	5 m	5 m

Tableau 4 : Résumé du nombre de carottes de sol nécessaires en fonction de la précision attendue (ACHARD, 2005)

Enfin, les pollutions par la chlordécone étant avant tout localisées dans l'horizon de surface, c'est sur cet horizon que doivent principalement porter les évaluations de contamination. Cependant des travaux du sol ont été effectués sur ces parcelles, diffusant la molécule sur une profondeur pouvant atteindre les 60 cm. Ainsi, dans l'objectif d'évaluer le stock du micro bassin en chlordécone, les prélèvements de sol sur les deux horizons (0 cm - 30 cm et 30 cm - 60 cm) seront effectués.

Mise en place du plan d'échantillonnage sur le micro bassin versant

Le bassin versant étudié a été découpé en 3 surfaces homogènes à échantillonner. Cette homogénéité comprend des parcelles :

- de surfaces équivalentes pour coordonner les plans d'échantillonnages par parcelle ;
- de surfaces homogènes pour éviter les contaminations des échantillons (présence de traces, de routes...);
- de pente sensiblement identique.

Ainsi, ont été retenues les trois parcelles présentées (Carte 2) :

- une de 4745 m² ≈ 0.47 ha
- une de 4138 m² ≈ 0.41 ha
- une de 3622 m² ≈ 0.36 ha

- Phase de prélèvement des échantillons

Cette deuxième partie a été élaborée à l'aide d'un document rédigé par l'équipe du CIRAD dans le cadre de la démarche QSE (Qualité – Sécurité – Environnement) et dont l'objectif est la description d'un mode opératoire suivi par tous les agents du PRAM (Annexe 7).

Modalités

Cette partie doit s'appuyer sur le plan d'échantillonnage élaboré afin d'assurer la représentativité de la contamination moyenne de la parcelle. Elle doit donc respecter le nombre minimal de prélèvements par parcelles (25 prélèvements pour des parcelles inférieures à 1 ha) et leur répartition homogène au sein de la parcelle échantillonnée. Elle doit aussi tenir compte de l'effet bordure et des recommandations d'utilisation du matériel (Tableau 4).

Répartition des prélèvements sur chaque parcelle

Afin de suivre le mode opératoire, les points de prélèvement sont marqués au champ à l'aide de piquets, pour adapter dans certaines circonstances le maillage prédéfini (ravines découpant les parcelles, présence de cailloux ne permettant pas les prélèvements à la profondeur souhaitée). Dans ce cas, le nombre de points de prélèvements devra être revu, la place des points légèrement modifiée, les distances entre points ajustées (Tableau 5). Mais ces changements doivent obligatoirement tenir compte des principes fondamentaux établis pour chaque prélèvement (distance minimale entre points, nombre minimal de points prélevés par parcelle et distance aux bordures).

Collecte et réalisation des échantillons composites, conditionnement

Sur chaque parcelle, deux horizons sont prélevés (deux composites sont réalisés) pour tenir compte de la variabilité verticale issue du travail du sol : premier horizon (0 cm - 30 cm) et deuxième horizon (30 cm – 60 cm). Chaque prélèvement (= carotte de sol de 30 cm x 6 cm de diamètre) est réalisé sur un point du maillage, prélevé à l'aide de la tarière et collecté dans le sac en plastique. On obtient ainsi six composites pour les trois parcelles échantillonnées sur les deux horizons.

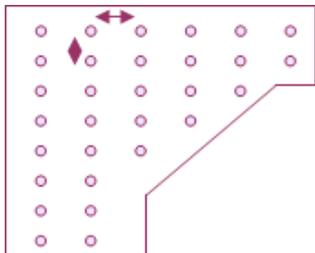
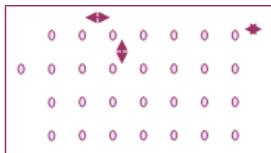
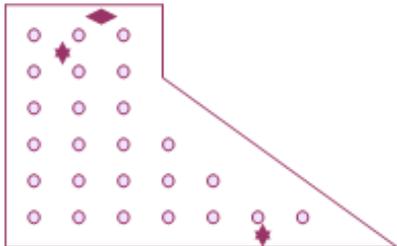
N° de la parcelle	Schéma	Nombre de prélèvements estimés	Nombre de prélèvements réalisés
1		Composite de 30 prélèvements	Composite de 34 prélèvements
2		Composite de 29 prélèvements	Composite de 27 prélèvements
3		Composite de 25 prélèvements	Composite de 26 prélèvements

Tableau 5: Plan d'échantillonnage des trois parcelles du micro bassin versant

Les étapes de préparation et conditionnement des échantillons de sol avant envoi au laboratoire sont décrites en annexe 7.

II.2.2 Stations de mesure : suivi météorologique, hydrologique et dynamique de transport solide de la ravine

L'étude des transferts de polluants physiques et chimiques a fait appel à une instrumentation ad hoc permettant de suivre les paramètres pluviométriques, hydrologiques et physico-chimiques des cours d'eau concernés. Nous détaillons ci-après les stations de mesure installées sur la ravine Mansarde, mais une présentation sommaire de l'ensemble des stations est donnée ci-dessous :

Stations	Voltaire	Mansarde amont	Mansarde aval	Gaschette
Centrale d'acquisition	Campbell® CR 1000	Campbell® CR 1000	Campbell® CR 1000	Auteg® Emac98
Pluviométrie	Campbell® ARG 100 (augets)	/	Campbell® ARG 100 (augets)	Precis Mecanique® R01 3029/2 (augets)
Calibrage de la section	Ancien seuil mis en place par l'ORSTOM	Canal Venturi Eijkelkamp® 13.17.04 RBC flume 50 L/s	Canal Venturi Eijkelkamp® 13.17.04 RBC flume 50 L/s	Seuil mis en place par la DIREN
Sonde de pression	Campbell® PDCR1830 150 cm	Keller® PR46	Campbell PDCR1830 75cm	Druck® PTX1830
Température	Campbell® 107 CSL	/	/	/
Mode d'alimentation	Batterie 12 V Panneau solaire	Batterie 12 V Panneau solaire	Batterie 12 V Panneau solaire	Batterie 12 V Panneau solaire

Tableau 6 : Matériel installé sur les stations de mesures

L'estimation des flux de chlordécone transitant par la ravine Mansarde nécessite au préalable une connaissance fine de l'hydrologie et du fonctionnement morphodynamique de cette ravine. La dynamique de transport solide permet en effet d'estimer les quantités d'éléments solides, vecteurs de la chlordécone, qui transitent par cet écoulement.

$$F_{\text{CLD}} = F_{\text{H}} * [\text{CLD}]_{\text{solution}} + F_{\text{S}} * [\text{CLD}]_{\text{adsorbée}}$$

Où	F_{CLD}	=	Flux de chlordécone (mg/an)
	F_{H}	=	Flux hydrique (m ³ /an)
	F_{S}	=	Flux d'éléments solides (t/an)
	$[\text{CLD}]_{\text{solution}}$	=	concentration en chlordécone en solution (mg/ m ³)
	$[\text{CLD}]_{\text{adsorbée}}$	=	Concentration en chlordécone adsorbée (mg/t)

Les stations Mansarde amont et aval ont pour cela été équipées de stations d'acquisition de données type Campbell, reliées à :

- Un pluviomètre à auget basculeur ARG100 (Mansarde aval uniquement), d'une résolution minimale de 0.2mm/min.
- Une sonde de pression Keller PR46, permettant de mesurer la hauteur d'eau dans un canal Venturi calibré (RBC Flume 13/17/04).

La partie qui suit vise à détailler les protocoles et méthodes d'échantillonnage employées pour l'étude des flux sur la station de Mansarde aval.

II.2.2.1 Le recueil de données, type de suivi et méthodes d'échantillonnage

Traitement des données météorologiques et hydrologiques

- Les données pluviométriques

La résolution minimale du pluviomètre utilisé est 0.2 mm.

Définition d'un événement pluvieux

85% des intervalles de temps entre deux basculements d'augets successifs sont inférieurs à 60 minutes et peuvent être assimilés à des événements pluvieux et non à des basculements d'augets isolés. Nous avons donc considéré que deux épisodes pluvieux appartiennent au même événement s'ils sont séparés par moins de 60 minutes. En pratique, cette règle est parfois contournée : deux séquences séparées par un peu plus d'une heure (61, 62 min) peuvent être considérées comme un unique événement pluvieux. Ceci permet de faciliter les interprétations des pics de crue liés à ces pluies.

Un événement pluvieux sera donc défini, à l'échelle du bassin versant de Mansarde aval comme un épisode de pluie d'une durée strictement supérieure à une minute et d'intensité toujours supérieure à 0.2mm/h (ce qui correspond à un arrêt de 1heure de la pluie enregistrée).

- Débits

Lien hauteur d'eau-débit

Les sondes de pression permettent d'obtenir une information continue sur les hauteurs d'eau : chaque minute, la moyenne des mesures effectuées automatiquement toutes les 10s est mise en mémoire par la station. Cette hauteur d'eau h peut être reliée au débit Q par le biais d'une courbe de tarage fournie par le constructeur du canal.

Le dimensionnement du canal n'est donc pas tout à fait adapté à la situation : en effet, les hauteurs d'eau mesurées sont la plupart du temps inférieures à 20mm. On ne connaît donc pas précisément le débit d'étiage. Cependant, pour les valeurs de hauteur d'eau inférieures à 20mm, nous avons choisi d'approximer le débit par :

- Extrapolation de la formule utilisée ci-dessus pour des valeurs de h supérieures à 12mm (possible d'après les données du constructeur)
- Une relation linéaire appliquée à la hauteur d'eau mesurée. On sait en effet que pour h=12mm ; Q=0.403L/s

$$Q = \frac{0.403 \cdot h}{12} \quad \text{pour tout } h \text{ compris entre } 0 \text{ et } 12\text{mm.}$$

Avec h en mm
Q en L/s

En ce qui concerne les hauteurs d'eau supérieures à 202mm, nous avons choisi d'extrapoler la formule reliant le débit à la hauteur d'eau à un domaine de validité plus large, tout en sachant que les débits supérieurs à 50 l/s ne sont que des estimations.

Il conviendrait d'améliorer le système de mesures du débit : un étalonnage du canal pour les hauteurs d'eau n'entrant pas dans la courbe de tarage pourrait être envisagé (jaugeage au moulinet). Cependant, cette méthode est difficile à réaliser d'un point de vue technique. Une autre solution serait de monter deux canaux Venturi en série, l'un plus adapté à la mesure des faibles débits (Flume 13.17.02 par exemple, dont la gamme de validité couvre les débits de 0.16 L/s à 9 L/s), l'autre à celui de débits plus élevés (Flume 13.17.08 par exemple, dont la gamme de validité couvre les débits de 2L/s à 145L/s).

Traitement des débits

Définition d'une crue

Une crue se définit comme étant une augmentation significative du débit de base. Une valeur seuil de débit, au-delà de laquelle nous pourrions mettre en évidence et « isoler » un phénomène de crue, devait au préalable être définie. Suite au recueil de données effectué sur la campagne de mesures et à leur analyse statistique, cette valeur a été fixée à 1l/s : ce débit n'est jamais atteint en étiage et le régime permanent s'établit à environ 0.4l/s maximum.

Nous avons choisi comme critère de fin de crue le retour à un débit constant, afin de calculer par exemple le volume d'eau ruisselant dans la ravine suite à une pluie. Il est également important de définir les modalités de fin de crue. On choisit de séparer les crues répondant à un événement pluvieux différent.

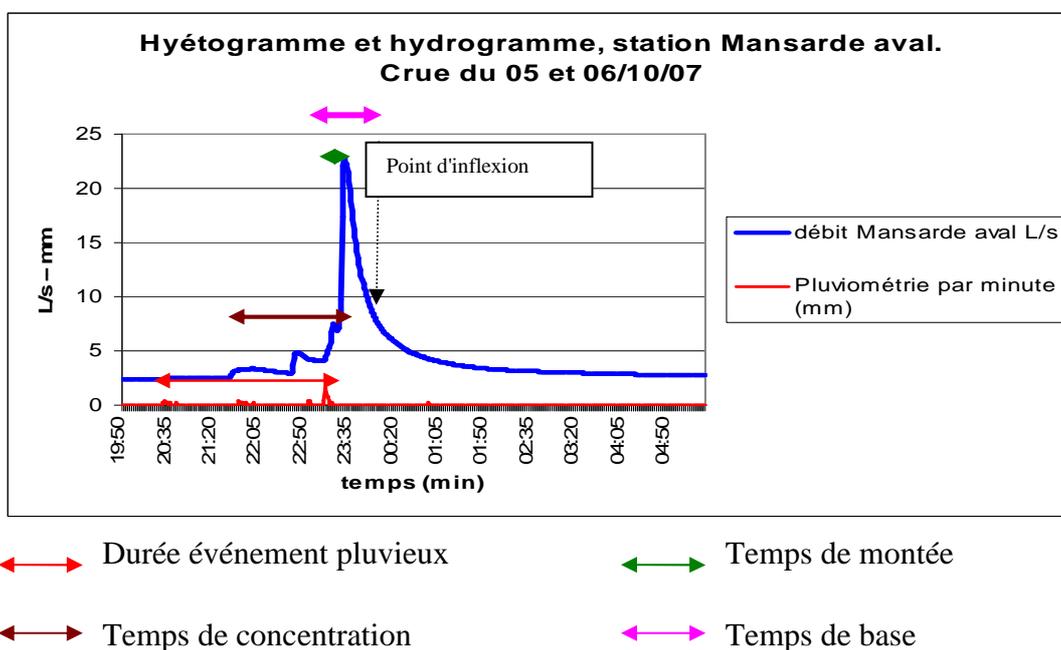


Figure 9 : Principaux paramètres utilisés pour la description des crues

Les paramètres couramment utilisés en hydrologie sont alors calculés pour :

Temps de base : entre début de la montée et point d'inflexion de la courbe de décrue correspondant à l'arrêt du ruissellement;

Temps de concentration : entre centre de gravité de la pluie et pic de crue ;

Temps de montée : entre début de la montée et pic de crue.

Ces paramètres permettront d'effectuer une approche statistique sur les données pluviométriques et hydrologiques observées durant toute la campagne de mesures.

Caractérisation du transport solide par suspension, analyses granulométriques

Afin de caractériser la dynamique de transport solide de la ravine, nous nous sommes intéressés au suivi du transport solide suivant ses deux composantes : la suspension des particules les plus fines et le charriage des matériaux plus grossiers. Pour ce faire, différents types de suivi ont été réalisés, en fonction des contraintes d'ordres technique et organisationnel :

- Pour les matières en suspension (MES)

Un échantillonnage manuel sur quelques périodes d'étiage et sur certaines crues a été réalisé, ainsi qu'un suivi en continu par sondes de mesure in situ afin de mesurer les variations de concentrations en MES lors d'événements pluvieux. Les mesures, effectuées au pas de temps de la minute, sont alors enregistrées en continu dans la station d'acquisition et relevées toutes les deux semaines.

Deux types de filtres de diamètre 47 mm ont été utilisés (le type de filtre conditionne dans une certaine mesure le résultat) pour la mesure du taux de matières en suspension lors des événements de crue et l'analyse des différentes classes granulométriques.

Fabriquant	Whatman [®]	
Type de membrane	Fibre de verre sans liant	Membrane nitrate de cellulose
Seuil du filtre	2.7 µm (GF/D)	1 µm (GF/B)
		0.45 µm

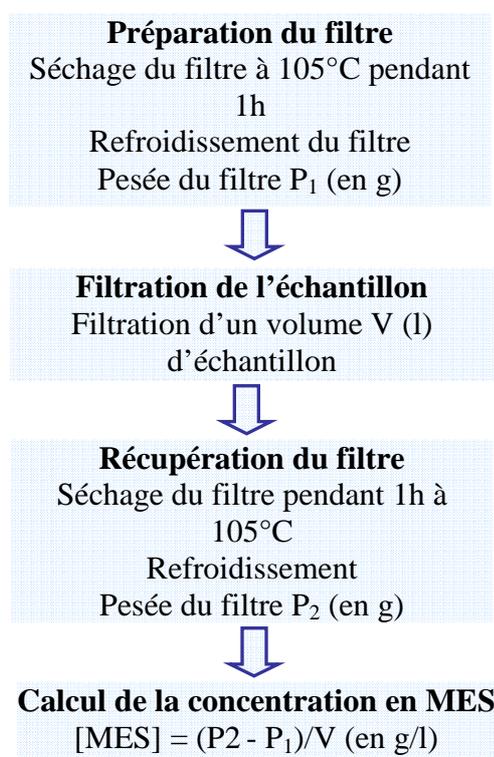


Figure 10 : Description du protocole utilisé pour l'analyse du taux de matières en suspension dans les échantillons d'eaux brutes.

- **Des pièges à sédiments**, sur les deux stations de mesure amont et aval, pour casser l'énergie hydraulique et favoriser le dépôt des matériaux charriés. La mesure du volume des sédiments déposés se faisant à la suite de chaque événement de crue.

Le tableau ci-dessous recense les événements observés et le nombre de prélèvements réalisés au cours de chaque évènement.

Date	Station	type	Nombre de prélèvements
3 juillet 2008	Voltaire	décru	3
	Gaschette	décru	2
16 juillet 2008	Mansarde	décru	2
31 Juillet 2008	Voltaire	Crue complète	10
	Mansarde	Décru	7
29 Août 2008	Gaschette	Décru	10
	Mansarde	Décru	5
19 Septembre 2008	Gaschette	Double crue	22
11 octobre 2008	Voltaire	Double crue	31
1 Décembre 2008	Mansarde aval	Crue complète	15

Tableau 7: tableau récapitulatif de l'ensemble des prélèvements manuels réalisés lors des suivis en crue

10 évènements de crue ont ainsi été suivis pour une réalisation de 107 prélèvements manuels.

Détermination des teneurs en chlordécone sur les différents compartiments

- Principe général

L'objectif principal est de déterminer quelle est la répartition de la chlordécone entre les différents compartiments dans un « premier cours d'eau », en l'occurrence à Mansarde aval. Pour cela, nous avons réalisé d'une part des prélèvements d'eau, dont les teneurs en chlordécone ont été analysées en phase liquide et en phase solide, et d'autre part mis en place des prélèvements de sédiments. Nous allons ici détailler les méthodes utilisées pour les prélèvements, le conditionnement et l'envoi des échantillons et l'analyse de ces échantillons.

Prélèvement, conditionnement et envoi de sédiments

A partir de la mise en place de la zone de dépôts de sédiments (fin juillet 2008), des prélèvements de sédiments y sont effectués après chaque crue. Les échantillons sont séchés à l'air libre durant 48 heures au moins, écrasés au pilon et mortier, tamisés à 2mm pour enlever les éléments grossiers puis broyés à 0,2mm. Ils sont ensuite passés au mélangeur de Chopin pendant 10 à 15 min, puis 50g en sont placés dans un sac en plastique référencé, avant envoi au LDA26 pour analyse. D'autre part, une analyse

granulométrique est effectuée au Laboratoire de Pédologie de l'UR 26 du CIRAD, au sein du Pôle de Recherche Agroenvironnementale de la Martinique (PRAM). Le protocole QSE en vigueur au PRAM est donné en annexe 7.

Prélèvements et échantillonnage des eaux superficielles

Techniques de prélèvement

Les prélèvements pour les analyses de chlordécone dans les eaux superficielles ont été effectués manuellement, en amont des stations de mesure. Pour chaque échantillon, environ 3.50 litres d'eau sont prélevés dans des bouteilles en verre transparent de 75cl (Didier) ou verre brun de 50cl. Les bouteilles sont rincées trois fois à l'eau de la ravine avant d'être remplies. Les prélèvements sont effectués dans le but d'étudier une large gamme de débits et de couvrir la majorité de l'événement de crue.

Remarque : Un préleveur automatique, muni de 12 flacons de 1L en verre ISCO6712, peut désormais être utilisé pour prélever des échantillons d'eau lors des crues. Le préleveur est piloté par une station d'acquisition Campbell, et asservi au débit : un débit seuil est paramétré en fonction de la crue que l'on souhaite caractériser, afin de prélever un échantillon de 3L (donc 3 flacons) après deux intervalles de temps à définir, peut ainsi permettre de réaliser plusieurs prélèvements par crue, de manière réactive par rapport aux crues dites « éclairs » que l'on rencontre sur ce type d'expérimentations. Nous verrons que ce type de prélèvement, s'il présente l'avantage d'intervenir sur plusieurs stations lors d'un même événement pluvieux et de manière réactive, ne permet toutefois pas un échantillonnage aussi fin que les prélèvements manuels réalisés lors de l'étude.

Programme d'échantillonnage

- Un suivi mensuel est réalisé sur chaque station de mesure : lorsqu'un régime permanent est établi à Mansarde, des prélèvements d'eau sont effectués autour du 10 de chaque mois. Ils sont analysés en multi-résidus. Des prélèvements mensuels ont également été effectués à l'exutoire de la rivière Mansarde au point appelé « Mansarde Pont », puis envoyés pour analyse au Laboratoire Départemental d'Analyses de la Drôme (LDA26).

- A partir du début de la saison des pluies, un suivi en crue est mené. Lorsqu'un événement pluvieux est annoncé (suivi de la météo sur les sites MétéoFrance, National Hurricane Center et Windguru) une campagne de prélèvements se met en place afin de pouvoir intégrer le phénomène de crue dans son ensemble.

Bien souvent, il est difficile d'être présent lors de la montée de la crue : le caractère orageux et localisé des pluies rend difficile leur prévision, même à court terme, et le temps de réponse de la ravine est très court. La difficulté d'accès au site et le mode de prélèvement (manuel et non automatique) sont également des facteurs justifiant d'informations partielles lors des événements de crue. Le prélèvement non automatisé présente néanmoins l'avantage de pouvoir adapter les prélèvements aux circonstances de terrain (en particulier à l'importance de la crue).

Les échantillons sont immédiatement référencés selon la figure suivante.

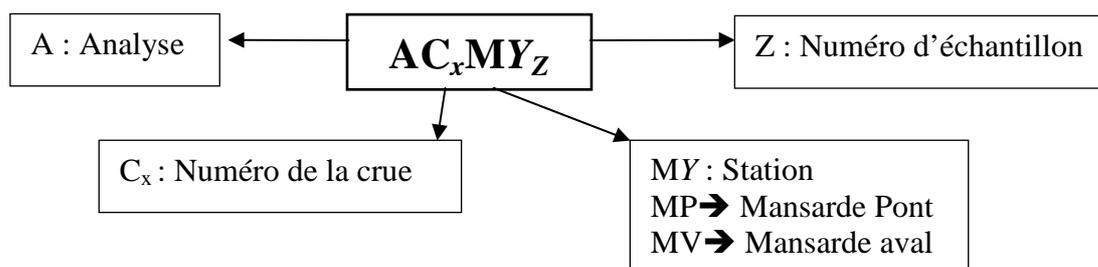


Figure 11 : Référencement des échantillons

Conditionnement et envoi des échantillons d'eau

Une contrainte liée à l'affinité de la chlordécone pour les substrats organiques

Il est préconisé dans la Norme ISO 5667-3 de conserver les échantillons d'eau pour analyse pesticides dans des bouteilles en verre brun. En outre, les propriétés d'adsorption de la chlordécone, en particulier son affinité pour les matières organiques, expliquent son affinité pour les matières plastiques. Il n'est donc pas recommandé d'utiliser des récipients en plastique pour prélever ou conserver des solutions dont on souhaite évaluer la teneur en chlordécone.

Il est difficile de se procurer de la verrerie brune en Martinique (problèmes liés au transport des flacons depuis la métropole, entraînant trop de casse). En outre les options de flaconnage proposées par le LDA26 sont extrêmement onéreuses pour l'Outre-Mer. Nous avons donc opté pour l'achat de verrerie locale, en l'objet de bouteilles d'eau minérale pétillante Didier 75mL (exempte de toute trace de chlordécone). Ces bouteilles en verre transparent ne permettent pas d'empêcher la photolyse des pesticides. Toutefois, la grande stabilité de la chlordécone ne laisse pas supposer qu'elle soit sujette à une photolyse rapide (Cabidoche et al., 2006). Nous n'avons cependant pas vérifié cette hypothèse dans le cadre de l'étude.

Congélation des échantillons d'eau

Cabidoche et al., 2006 signalent que la chlordécone ne subit pas de dégradation à température ambiante. Une congélation des échantillons destinés à l'analyse n'est donc a priori pas nécessaire. Cependant des analyses de chlordécone des eaux de Mansarde ont été antérieurement menées dans le cadre d'analyses multi-résidus requérant une congélation des échantillons. Il a donc été décidé que ce mode de conservation serait adopté afin d'avoir une série de données comparable dans le temps.

Une partie des échantillons est conservée en vue de la réalisation d'expériences annexes et par précaution (crainte de bris de glace lors du transport notamment). Le volume nécessaire pour les analyses demandées est placé dans des glacières en polystyrène. La température est contrôlée grâce à de la carboglace, et la température à la prise en charge des échantillons par le LDA26 est connue (en général inférieure à 4°C).

Envoi des échantillons au Laboratoire Départemental d'analyses de la Drôme

Le PRAM est doté d'un chromatographe en phase gazeuse à capture d'électrons (ECD) permettant d'effectuer des analyses chlordécone sur eaux et sols. Cependant, l'établissement n'étant pas accrédité pour les mesures de chlordécone, il a été choisi de faire analyser les échantillons par un laboratoire situé en métropole, le Laboratoire d'Analyses de la Drôme (LDA 26), qui détient l'accréditation COFRAC. Ceci impacte donc nettement le délai d'obtention des résultats d'analyse et nécessite une attention particulière dans le suivi et la gestion de la base de données.

- Des analyses effectuées sur des filtrats et des MES

Les différents flacons d'un même échantillon sont mélangés. Une analyse chlordécone est réalisée en eau brute, puis l'eau brute est filtrée à 1.6µm. Les MES de taille supérieure à 1.6µm et l'eau filtrée d'autre part sont analysées en chlordécone. L'eau filtrée subit ensuite une seconde filtration à 1µm : les MES de taille comprise entre 1 et 1.6 µm d'une part et l'eau filtrée à 1µm d'autre part sont analysées. Les filtrations sont réalisées selon les normes AFNOR en vigueur (sur filtres en fibre de verre).

Remarque : Les deux filtrations successives n'étaient pas prévues dans le protocole originel. Cependant, suite à une erreur de communication, le LDA26 a effectué des mesures à 1µm seulement sur certains échantillons. Nous avons donc décidé de réaliser toutes les analyses avec les deux tailles de filtres pour obtenir des jeux de données les plus complets possibles. Nous verrons par ailleurs que ce protocole a permis d'obtenir des résultats intéressants concernant l'influence de la granulométrie sur les teneurs en chlordécone.

Protocole utilisé pour l'analyse

Analyse phase liquide

Extraction et concentration de la chlordécone

Les analyses en phase liquide comprennent une phase d'extraction et de concentration de la chlordécone. L'extraction est effectuée par ajout d'un solvant organique sous pression à chaud à différents pH. Pour les analyses phase liquide, les techniques utilisées permettent, d'après le Laboratoire d'Analyses de la Drôme, d'extraire la chlordécone en solution et adsorbée sur les MES. Le taux de récupération de la chlordécone est estimé à 89% par le LDA26 (méthode d'ajout sur matrice¹⁴). L'incertitude de mesure est évaluée à 38%. Nous aurons donc comme résultat une minoration de la teneur totale en chlordécone. Cette limite méthodologique nous a poussé à demander des analyses a priori redondantes (analyse eau brute puis analyse filtrat et MES), pour vérification des résultats.

¹⁴ Un ajout de 100 µl d'une solution de Chlordécone de concentration connue est réalisé dans 1 litre d'eau ou sur 10 g de MES, ce qui permet de déterminer le rendement de l'extraction et l'incertitude de mesures.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Cette phase préliminaire est suivie de la phase d'analyse à proprement parler (effectuée par deux méthodes différentes de chromatographie en phase gazeuse permettant de s'assurer de la fiabilité du résultat : l'une fonctionne par capture d'électrons (elle permet de quantifier les molécules chlorées) et l'autre par spectrométrie de masse.

Analyse phase solide

Extraction et concentration de la chlordécone

Les techniques d'extraction pour les analyses en phase solide relèvent du même principe : elles consistent en l'ajout d'un solvant organique sous pression à chaud. Le rendement de l'extraction est de 80% en phase solide. Les teneurs en chlordécone obtenues sont donc inférieures aux valeurs réelles.

Analyse par chromatographie en phase gazeuse

De même qu'en phase liquide, les analyses par chromatographie en phase gazeuse sont effectuées d'une part par capture d'électrons et d'autre part par spectrométrie de masse.

Les protocoles complets et les synoptiques résumant les opérations nécessaires à l'analyse chlordécone sont présentés en annexe 9.

- Répartition de la chlordécone entre les différents compartiments des eaux superficielles

Une partie des échantillons d'eau prélevés sont filtrés successivement à 2.7µm, 1.6µm et 1µm et les phases solides obtenues successivement sont analysées séparément.

La figure ci-dessous schématise les différentes étapes de filtration et d'analyse réalisées pour ce faire.

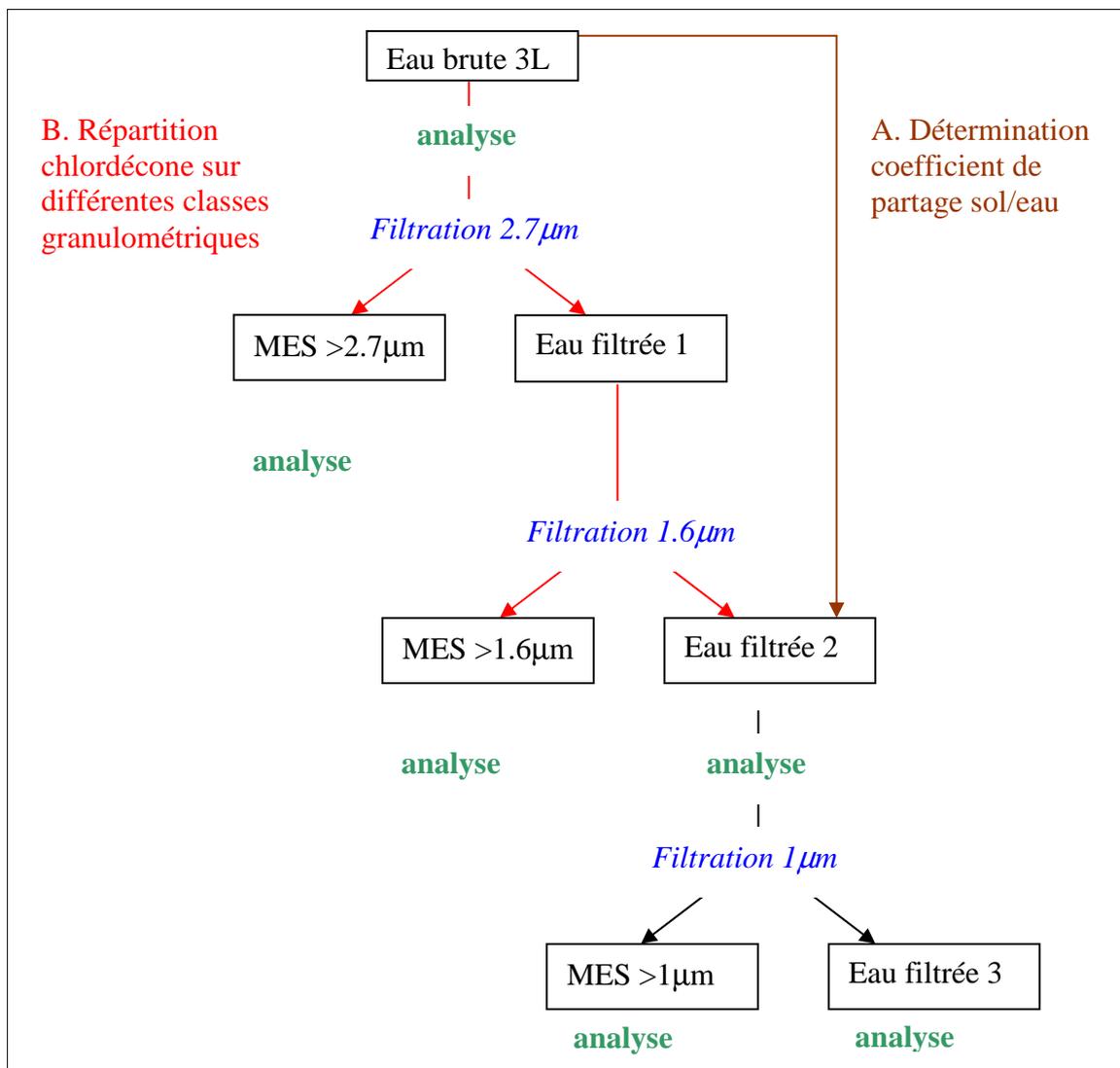


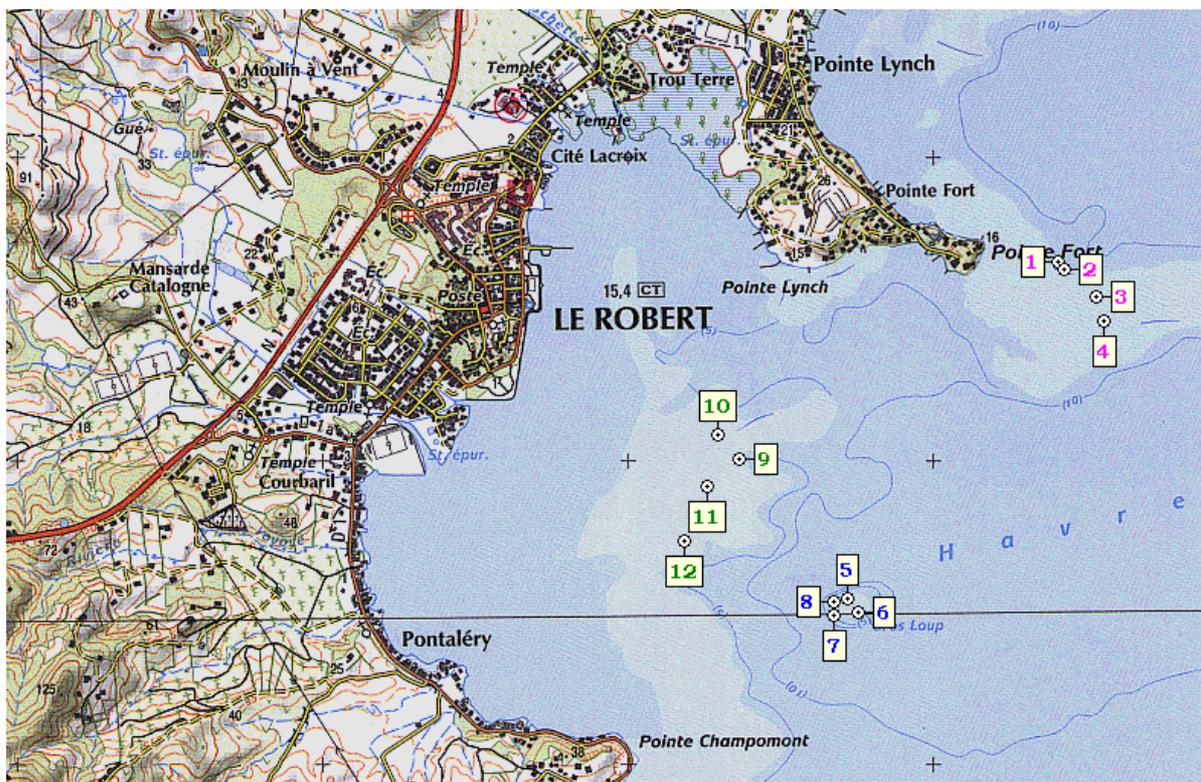
Figure 12 : Plan d'analyse pour la détermination du K_d et l'étude de l'influence de la classe granulométrique des MES sur leur teneur en chlordécone

Nous n'avons pu effectuer de filtration d'un diamètre inférieur au micron : en effet, s'il existe des filtres en fibre de verre de porosité $0.7\mu\text{m}$, ceux-ci n'étaient pas disponibles au laboratoire d'analyses dès le début des suivis. Il n'existe pas de filtre en fibres de verres présentant des porosités inférieures à $0,7\mu\text{m}$ ou supérieures à $2,7\mu\text{m}$.

Prélèvements et analyses sur les organismes marins

- Prélèvements

Les prélèvements ont tous été réalisés dans la baie du Robert pour la plupart du 2 au 7 juillet 2007 dans la baie du Robert (Carte 4) :



Carte 4 : Carte de localisation des prélèvements d'organismes dans la baie du Robert (juillet 2007)

- Les prélèvements de sédiments superficiels et de matières en suspension ont été réalisés aux exutoires des rivières. Bien que programmée au début de la période habituelle des pluies, lors de cette mission de prélèvements les débits des petites rivières côtières étaient encore au plus bas en juillet 2007 en fin d'une longue période sèche.

- Les prélèvements de sédiments superficiels ont été renouvelés aux mêmes endroits le 29 août peu après le passage du cyclone Dean (17/08/2007). Ce cyclone dévastateur était un « cyclone sec » qui n'a pas entraîné d'augmentation très importante des débits des cours d'eau et par conséquent des apports des sols érodés et contaminés vers les fonds de baie.

Les prélèvements d'espèces sauvages ont été réalisés par immersion de 12 nasses pendant 3 jours (2 au 5 juillet) dans la baie du Robert, zone de cantonnement protégée.

Les espèces sauvages collectées, au total 17 prélèvements, sont :

- des chirurgiens docteur *Acanthurus chirurgus*, herbivores (5 prélèvements)
- des marignons soldat *Holocentrus rufus* (5) qui se nourrissent d'invertébrés benthiques
- des sardes à queue jaune ou colas *Ocyurus chrysurus* (4)
- des vivaneaux dent-chien *Lutjanus apodus* (3), piscivores

Tous ces poissons sont des individus de petite taille, inférieurs à 20 cm.

Des langoustes blanches *Panilurus argus*, crustacé détritivore, ont été capturées (5 échantillons).

Des espèces d'élevage (5 individus) ont fait l'objet d'un échantillonnage : il s'agit d'ombrine ocellée (ou loup des Caraïbes) *Sciaenops ocellatus* de taille commerciale (30 cm ; 400g). Ces poissons proviennent de la ferme aquacole « Ombrine Aquaculture » du Robert, située plus au Nord Ouest dans cette même baie (voir carte).

Les prélèvements de chair, filets ou muscle de la queue dans le cas des langoustes, sont réalisés sur ces spécimens et conservés congelés pendant leur transport et jusqu'à leur analyse.

- Analyses

Les analyses de chlordécone ont été réalisées au laboratoire IDHESA Brest Océane à Plouzané (29280). Le laboratoire IDHESA possède une solide expertise dans l'analyse de contaminants à l'état de traces et possède les accréditations délivrées par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) pour l'ensemble de ses programmes d'analyses.

Le matériel, tissus biologiques ou sédiment, est analysé tel que reçu, sans autre traitement préalable. L'extraction est réalisée sur le matériel (tissus biologiques ou sédiment) broyé à l'ultra turrax par l'acétone. L'extrait obtenu est transféré dans le pentane en présence d'eau. Cet extrait au pentane est concentré puis ensuite purifié sur colonne de Florisil®.

L'extrait purifié est concentré puis analysé en chromatographie liquide et détection en spectrométrie de masse (LC/MS-MS). Les limites de détection et de quantification sont de 0,05 et 0,15 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ brut (poids humide).

Conclusion : Difficultés et limites protocolaires

La réalisation de ces protocoles en Martinique présente des difficultés particulières inhérentes à l'éloignement de l'île vis-à-vis de la métropole. Nous pouvons souligner les difficultés liées à l'acheminement du matériel acheté (bris de verre ou de matériel de mesure), et les délais nécessaires à l'acquisition du matériel (plusieurs semaines). L'envoi d'échantillons d'eau en flacons en verre en métropole est également risqué : plusieurs échantillons ont été cassés pendant le transport, ce qui entraîne des pertes de données.

Les techniques d'échantillonnage manuel n'ont donc pas permis de caractériser les événements de crue sur la totalité du phénomène : la rapidité des crues rencontrées, liée à la difficulté d'accès au site, explique en partie ce biais. Le démarrage de l'étude a également été l'objet de quelques incohérences dans la réalisation des filtrations et des analyses en laboratoire, mais n'a pas remis en cause le protocole imaginé au départ et n'a pas eu de conséquences importantes sur les résultats et leur interprétation.

Nous avons également défini les principales caractéristiques de terrain dans lesquelles l'étude est effectuée :

- Climat tropical (pluviosité 1 400 mm/an, majoritairement en saison des pluies, températures comprises entre 25 et 30°C)
- Petit bassin versant (habitat diffus et bananeraies), l'exutoire aval draine 3,7 ha
- Sols argileux montmorillonitiques
- Teneur en matière organique : 2,8% à [0-30cm] et 2,2% à [30-60cm]

III. Résultats : teneurs en chlordécone sur différents compartiments des milieux aquatiques et liens avec les facteurs de transfert de la molécule

Les données acquises dans le cadre de l'étude sont livrées en annexe 11 pour les teneurs en chlordécone des différentes matrices échantillonnées. L'intégralité des mesures pluviométriques et hydrologiques sur lesquelles s'appuie le traitement de données est disponible en version numérique sous la forme d'une base de données.

Les teneurs en chlordécone sont dans la plupart des cas exprimées en $\mu\text{g/l}$ pour les analyses sur eaux brutes et eaux filtrées, en $\mu\text{g/kg}$ de matière sèche pour les matières en suspension et en $\mu\text{g/kg}$ de poids frais sur les tissus biologiques des organismes marins.

III.1 Hydrologie et transport solide : une ravine au fonctionnement bien caractérisé

III.1.1 Hydrologie de la ravine Mansarde

La chronique pluie-débit retracée sur la période 2007-2008 à Mansarde a déjà été présentée dans la description du bassin versant. Nous nous attachons ici à décrire l'hydrologie de la ravine à une échelle de temps plus fine : l'événement de crue, pour caractériser la réponse du bassin versant à des événements pluvieux d'intensité et de durée différente¹⁵.

A partir des débits estimés sur la campagne de mesure, une estimation des débits moyens journaliers, débits moyens mensuels et débit moyen annuel peut être donnée ci-après.

	Pluie (mm)	Débit (l/s)
oct-07	223,0	0,457
nov-07	150,8	0,317
déc-07	108,6	0,102
janv-08	76,6	0,025
févr-08	102,6	0,034
mars-08	118,6	0,012
avr-08	118,2	0,010
mai-08	37,2	0,000
juin-08	173,6	0,020
juil-08	190,6	0,057
août-08	191,6	0,034
sept-08	272,8	0,115
oct-08	429,8	0,856
nov-08	288,2	0,944
Moyenne		0,213

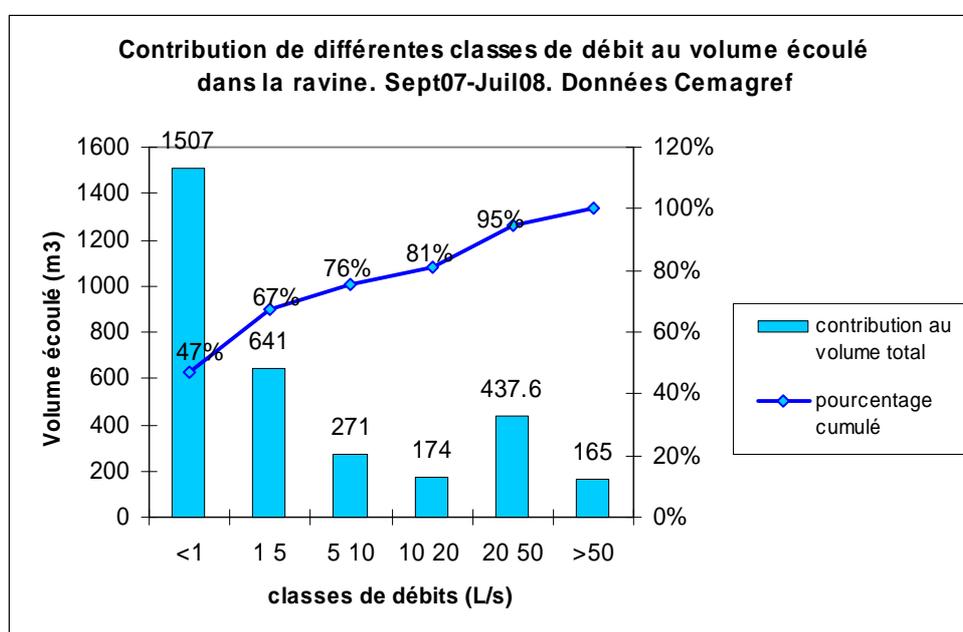
Tableau 8 : Estimation des débits moyens mensuels sur la ravine Mansarde

¹⁵ Les pluies sont habituellement, dans le domaine de l'hydrologie, définies selon trois critères : leur intensité, leur durée et la fréquence de retour. La fréquence des pluies n'est pas connue dans le cadre de l'étude, dans la mesure où les séries temporelles ne nous permettent pas d'effectuer l'analyse statistique requise pour cela.

Le débit moyen calculé sur la période octobre 2007 à novembre 2008, soit 14 mois, est donc de 0.213 l/s. Ce débit est très faible du fait de la situation de tête de bassin versant de la ravine et la station de mesure de Mansarde. Le débit moyen mensuel varie tout au long de l'année et ne représente qu'un dixième (0.023 l/s) du débit moyen calculé en période de carême, c'est-à-dire de janvier à juin 2008.

Le volume d'eau écoulé à l'année au droit de la station de mesure est ainsi évalué à 3125 m³ d'octobre 2007 à septembre 2008 (12 mois) et à 6 700 m³ si on additionne les pluies et flux exceptionnels des mois d'octobre et novembre 2008 (14 mois).

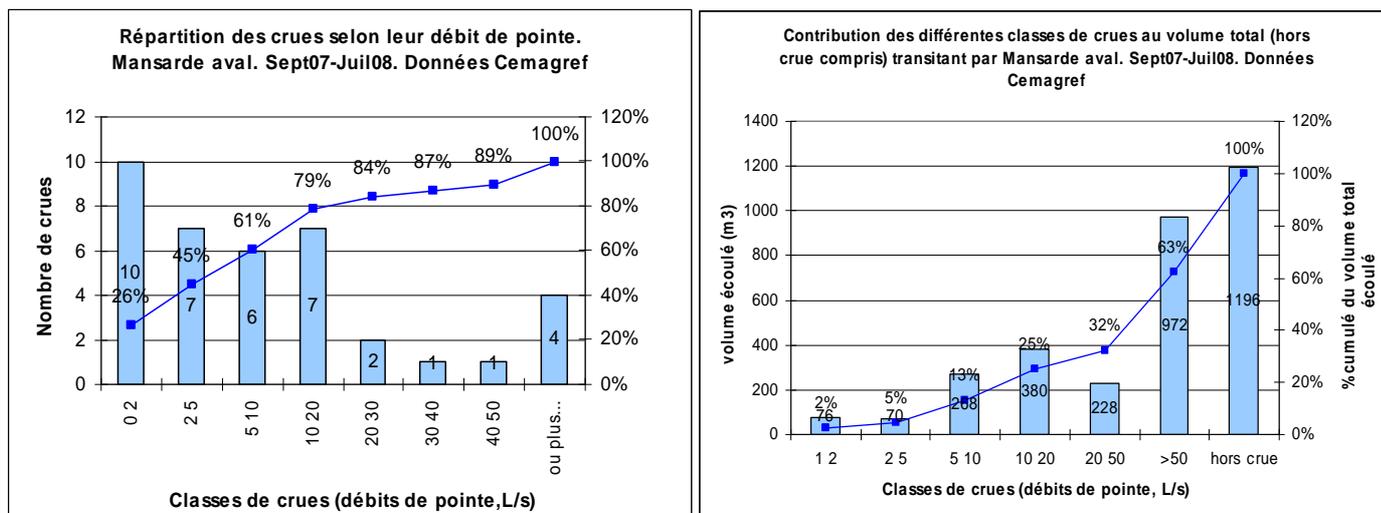
Une part non négligeable, entre 35 % et 50% de ce volume, transitant par la section de mesure à Mansarde aval, s'écoule à un débit instantané (moyenné à la minute) inférieur à 1 l/s (graphe ci-dessous) : les débits faibles contribuent à l'écoulement global à une hauteur proche des débits importants définissant les événements de crue.



Graphique 5 : Contribution de différentes classes de flux au volume écoulé total (fonction du débit)

42 crues ont été dénombrées entre le 1er octobre 2007 et le 31 juillet 2008, avec des débits de pointe dépassant 30 L/s pour 6 d'entre elles. Du fait de l'intensité des pluies, de la forte pente et de la relative imperméabilité du sol (montmorillonite), des « flash », accélérations rapides du débit, sont observées. Effectivement, sur la période hydrologique étudiée, il apparaît que la ravine Mansarde présente :

- Un temps de réponse extrêmement court (29 minutes en moyenne, écart-type de 13 minutes).
- Un temps de montée également très court (43 minutes en moyenne, écart-type de 38 minutes qui exprime toutefois une forte variabilité).

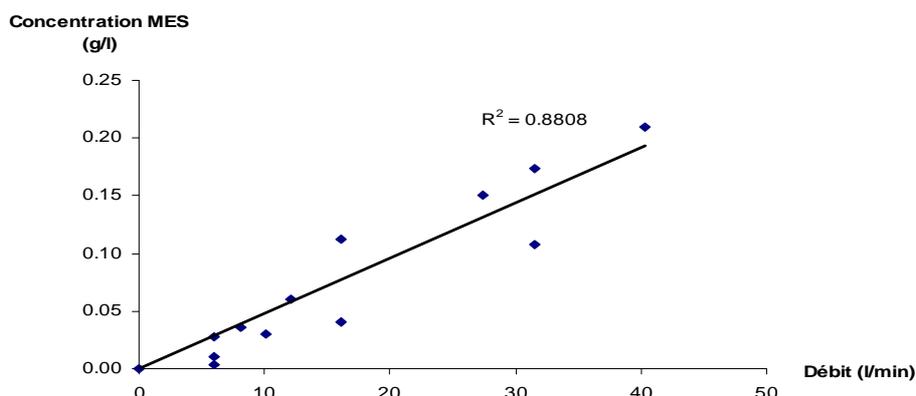


Graphique 6 : Répartition des crues selon leur débit de pointe et contribution de chaque type de crue au volume cumulé total

Il apparaît donc que les contributions les plus fortes au volume total écoulé sont apportées par les débits très faibles (inférieurs à 1 l/s) et par les crues les plus fortes (plus de 50 l/s) à hauteur respectivement de 37% et 29%. Cette classification pourra permettre, à la lumière d'analyses complémentaires portant sur des crues différentes, d'évaluer les contributions de différents types de crues au flux de chlordécone.

III.1.2 Transport solide au sein de la ravine

Une relation quasi-linéaire est tout d'abord observée entre le débit de la ravine Mansarde, en eau environ six mois dans l'année, et la concentration en matières en suspension (Graphique 7) en période d'étiage¹⁶.

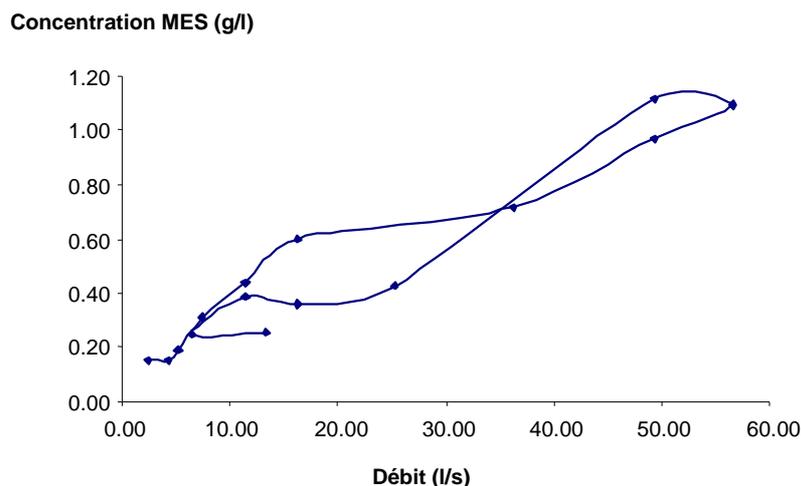


Graphique 7 : Relation concentration MES (diamètre 0,45 µm) – débit sur la ravine Mansarde en période d'étiage

¹⁶ Alors que ce constat n'est pas effectué sur les cours d'eau permanents de Voltaire et Gaschette.

Une corrélation est toutefois attendue : lorsque le débit augmente, davantage de particules peuvent être mises en suspension. En augmentant, la force du cours d'eau vainc la gravité de particules de tailles de plus en plus importantes. Ce résultat attendu explique (en partie du moins) la grande variabilité observée dans la répartition de la chlordécone sur les différentes phases : les teneurs en MES varient beaucoup avec le débit.

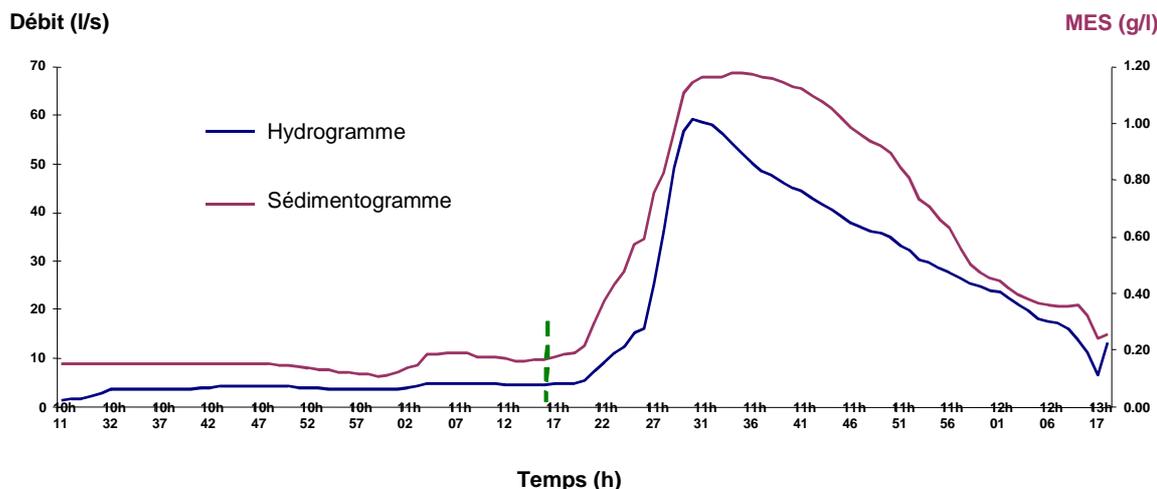
Le suivi du taux de matières en suspension lors des crues, par prélèvements manuels d'échantillons, donne les informations suivantes.



Graphique 8 : Courbe d'hystérésis de Mansarde aval lors de la crue du 1^{er} décembre 2008

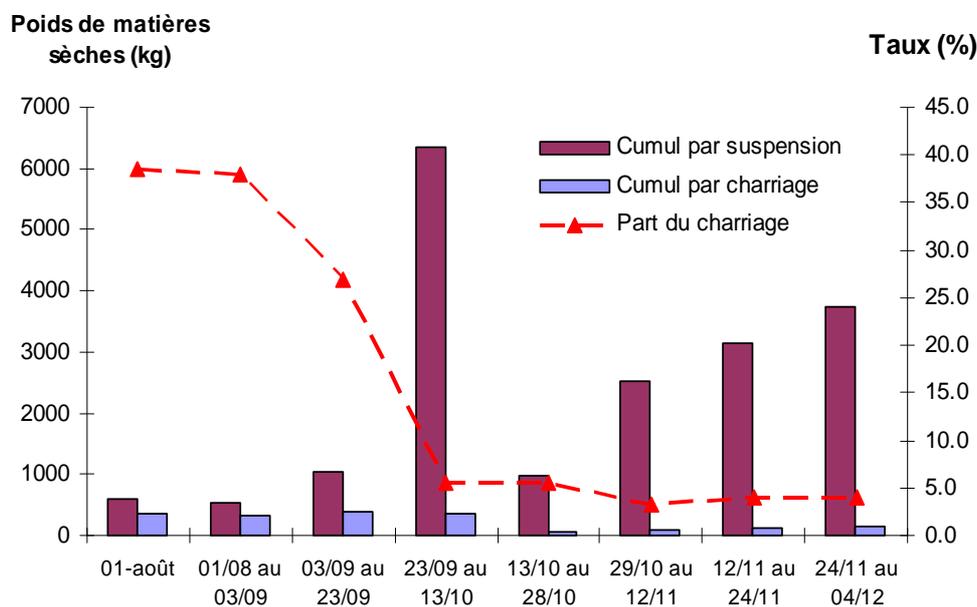
Si l'on ne peut observer de relation univoque entre la concentration en MES et le débit pour l'ensemble des mesures de MES, on observe en général une relation concentration-débit qui présente une forme d'hystérésis (Borges, 1993 ; Mathys et al., 1989, William, 1989). Ainsi, Williams, en 1989, propose une typologie des crues selon l'allure de la courbe traduisant les variations des concentrations en fonction de celles des débits pendant la crue. On a souvent cherché à utiliser le sens de ces courbes pour expliquer les conditions de fonctionnement du transport solide dans le bassin. Concernant les caractéristiques observées sur Mansarde aval, on suppose, au vu du graphe ci-dessus, qu'une remobilisation des matériaux en abondance dans le lit de la ravine Mansarde s'opère lors des plus fortes crues. Ceci tend à confirmer l'hypothèse posée par Pinte (2006) d'une mobilisation des matériaux de la ravine jusqu'à l'exutoire, par reprise des matériaux déposés lors des crues précédentes.

Les courbes d'hystérésis nous permettent par la suite d'interpoler la valeur de la concentration en chaque point de l'hydrogramme (méthode par « rating-curve », Mathys, 2006). Cette méthode présente l'avantage d'utiliser la précision de la mesure sur les débits et leur variation au cours de l'évènement (débit enregistré au pas de temps de la minute), pour appréhender celle des concentrations de matières en suspension. Le calcul des flux de matières en suspension peut alors être effectué de manière à quantifier le volume transporté lors de l'évènement de crue.



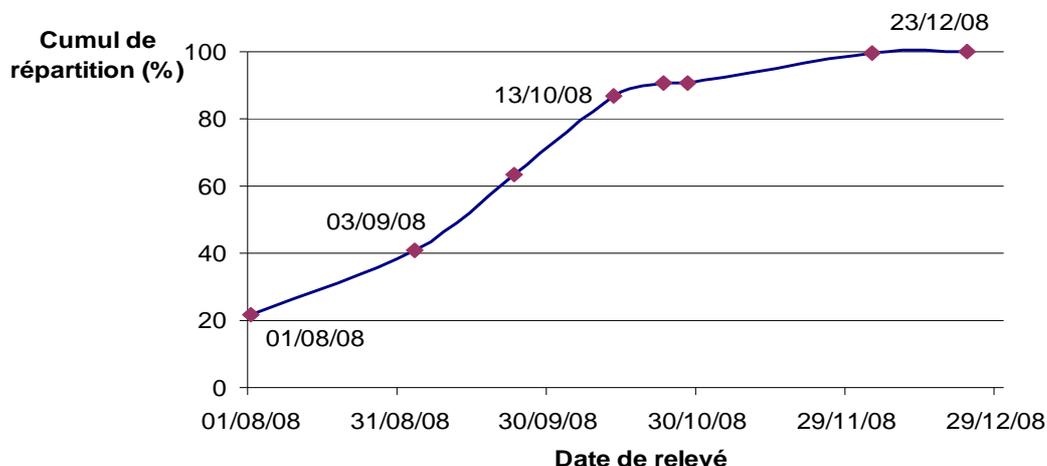
Graphique 9 : Hydrogramme (relevé) et sédimentogramme (estimé) lors de la crue du 1^{er} décembre 2008 sur le sous-bassin de Mansarde aval

Les premières observations démontrent que les composantes du transport solide ne sont pas réparties uniformément sur les différentes périodes de l'année. Ainsi, en période d'hivernage (août – décembre) sur la ravine Mansarde, le ratio entre transport par suspension et transport par charriage est-il amené à évoluer, comme indiqué ci-dessous.



Graphique 10 : Transport par suspension et par charriage sur la ravine Mansarde en période d'hivernage 2008

Le taux de charriage, représentant 40 % du transport solide dans la ravine en début de saison des pluies, indique une abondance de matériaux grossiers du lit. Ce taux diminue sensiblement pour ne représenter plus que 5 % du volume solide total sur la fin de l'hivernage. Nous pouvons relier cette observation avec le graphe ci-dessous (Graphique 11), représentant la dynamique de transport par charriage observée sur la même période.



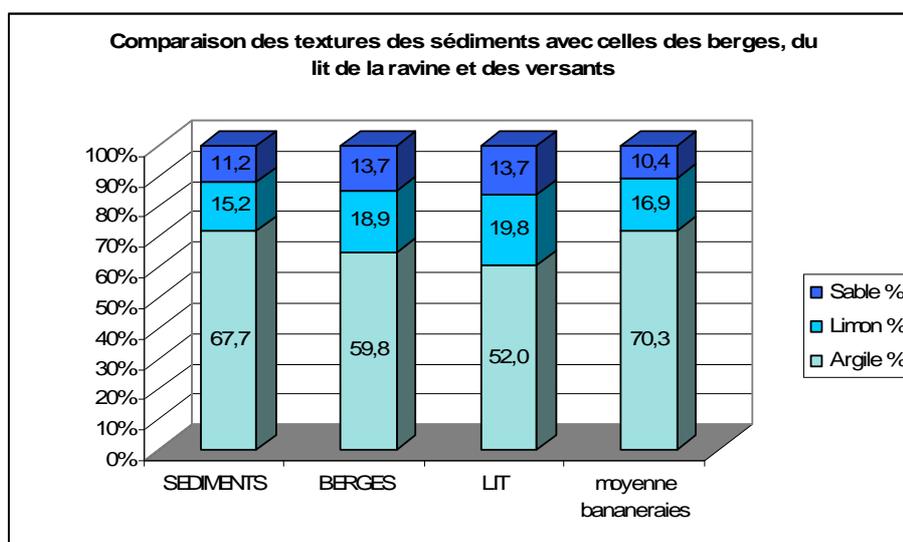
Graphique 11 : Cumul de répartition des éléments charriés puis déposés dans la ravine Mansarde

Plus de 80 % des matériaux se sont déposés dans la première moitié de la période étudiée. Cette tendance peut s'expliquer par le fonctionnement morphodynamique de la ravine Mansarde à l'échelle annuelle : sous l'effet des nombreuses alternances humectation/dessiccation qui se déroulent en période de carême (janvier à juillet), alors qu'aucun écoulement n'est visible dans la ravine, les agrégats du lit se désagrègent et se fragilisent. Ils sont de ce fait faiblement liés entre eux et sont alors fortement disponibles : le charriage est élevé en début de période des pluies. Ce stock, facilement mobilisable en début d'année hydrologique, va diminuer au cours de l'hivernage, lorsque la ravine est en eau, par épuisement de matériaux instables et augmentation de la cohésion des argiles saturées d'eau. Après une nouvelle période sèche ayant reconstitué le stock de particules disponibles, la même tendance devrait s'observer sur la séquence suivante d'épisodes de pluie (Lopez Periago and Soto, 2004).

Discussion sur l'origine des matières en suspension dans la ravine

Il est important à ce stade de soulever la question de l'origine des matières en suspension dans la ravine, dans la mesure où leur origine peut jouer non seulement sur leur nature mais également sur leur teneur en chlordécone. Il peut s'agir de particules ayant pour origine les sols des bananeraies, les sols des zones d'habitat ou le lit de la ravine.

Les analyses granulométriques menées sur des sédiments prélevés dans la ravine comparées avec celles des horizons superficiels des sols des bananeraies et des berges de la ravine indiquent que leur texture est proche aussi bien de celle des versants que des berges.



Graphique 12 : Comparaison des textures des sols des bananeraies, des berges et du lit de la ravine et des sédiments.

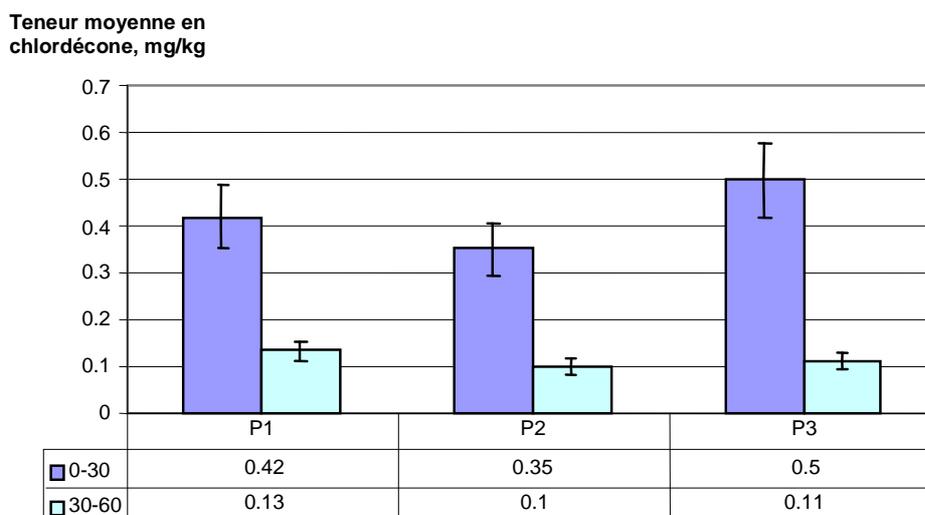
Par analyse de photos aériennes anciennes, il conviendrait de retracer la formation de cette ravine, dont les observations de terrain semblent indiquer qu'un afflux d'eau, créé et canalisé par les aménagements amont, a engendré une érosion progressive et linéaire au sein des parcelles agricoles, pour rejoindre à son exutoire la rivière Voltaire.

La ravine semble donc toujours montrer une dynamique d'érosion linéaire progressive entraînant l'arrachement et le transport de matériaux solides, à des profondeurs hétérogènes du fait de l'incision marquée de cet écoulement (pouvant dépasser 1,50 m par endroits), et dont les teneurs en chlordécone ont été mesurées par analyses de sols sur les parcelles concernées.

III.2 Teneurs en chlordécone des différents compartiments aquatiques d'eau douce : description statistique sommaire des données et interprétation

III.2.1 Contamination des sols en présence : évaluation du stock de chlordécone

Il ressort des analyses d'échantillons composites (17 prélèvements par parcelle) effectués en juillet 2007 que ce stock est évalué à 3,6 kg, soit, ramené à la surface, à **2,9 kg/ha**.



Graphique 13 : Teneurs en chlordécone des sols, horizons 0-30cm et 30-60cm des bananeraies de Mansarde aval (échantillons composites 2007), CEMAGREF - PRAM

On observe que 79% de ce stock se trouve dans l'horizon [0-30] cm de sol, et 21% se trouve dans l'horizon [30-60] cm.

Remarques liminaires :

- Ces valeurs sont cohérentes avec les premiers résultats obtenus en décembre 2006 (mesures ponctuelles, pas d'échantillon composite) dont l'objectif était de vérifier la présence de chlordécone sur les parcelles du micro-bassin versant. Elles étaient en effet de 0.38 mg/kg pour la parcelle 2 et de 0.54 mg/kg pour la parcelle 3.

- Il n'a jamais été détecté de chlordécone dans les eaux sortant de la zone amont, ce qui laisse penser que cette zone est exempte de contamination par la chlordécone.

❖ Les horizons supérieurs sont les plus contaminés : 0.42 mg/kg en moyenne, contre 0.11 mg/kg dans l'horizon 30-60 cm. Les teneurs en chlordécone sont significativement plus faibles en profondeur qu'en surface dans l'ensemble des trois parcelles. Ceci peut s'expliquer par la capacité d'adsorption de la molécule, qui l'empêche de migrer en profondeur avec le flux d'infiltration et par des labours trop peu nombreux (et/ou trop peu profonds) pour avoir significativement dilué le stock présent dans l'horizon [0-30cm]. Son affinité pour la matière organique, dont les teneurs sont plus importantes dans les horizons superficiels de sols (figure 10), permet d'expliquer conjointement ce ratio entre les deux horizons de sols analysés.

❖ Les teneurs en chlordécone sont comparables dans les trois parcelles. Ce constat laisse supposer que les trois parcelles ont disposé du même antécédent cultural, en termes de nombre d'années d'utilisation de chlordécone, de doses appliquées et de travail du sol, et présentent des capacités de rétention similaires ou voisines. Cette dernière remarque peut s'expliquer par la faible superficie du sous-bassin versant dont les trois parcelles distinguées dans le cadre de l'étude n'ont pu constituer, à une certaine époque, qu'une seule et même parcelle agricole.

III.2.2 Niveaux de contamination des eaux brutes sur les bassins versants du Robert

Remarque : L'incertitude relative à la seule mesure de teneur en chlordécone est estimée à 38% à 0,1 µg/L (communication personnelle avec M. Rey, LDA26). Cette valeur élevée démontre à la fois les difficultés de métrologie chimique rencontrées par les laboratoires pour une molécule pourtant stable, et les précautions qu'il convient de prendre dans l'interprétation des résultats. Nous représenterons donc autant que nécessaire cette incertitude sur les graphes de représentation des résultats, pour tenir compte de celle-ci dans nos analyses.

Date	Mansarde aval	Voltaire	Mansarde Pont	Gaschette
24/09/2007	0,16	0,01		0,04
10/10/2007	0,1	0,02		0,04
12/11/2007	0,37	0,01		0,04
10/12/2007	A sec	0		0
10/01/2008		0		0,03
11/02/2008	0,53	0,02		0,04
13/03/2008	A sec	0		0
10/04/2008		0,01		0,04
13/05/2008		0		0,03
10/06/2008		0,01		0,02
17/06/2008			0,04	
10/07/2008		0	0,06	0
11/08/2008		0	0,04	0,04
10/09/2008		0	0,1	0,2
10/10/2008	0,35	0,03	0,09	0,1
Moyenne (1)	0,302	0,008	0,066	0,044
Ecart type (2)	0,173	0,010	0,028	0,051
Coefficient de variation (2)/(1)	0,573	1,241	0,423	1,161

Tableau 9: Synthèse des données mensuelles sur eau brute (en µg/l de chlordécone)

La comparaison entre sites de mesure nous renseigne dans un premier temps sur les ordres de grandeur à prendre en compte sur chacun des sous-bassins. Ainsi, le bassin de Mansarde apparaît-il comme le plus contaminé, avec des teneurs moyennes en chlordécone au moins dix fois supérieures au bassin de Gaschette et cent fois supérieures au bassin de Voltaire. Ce dernier apparaît comme pas ou très peu contaminé d'après les résultats d'analyses, et l'absence d'antécédent culturel avec utilisation de chlordécone porte à croire que les très faibles valeurs relevées sont dues à une contamination de la nappe sous-jacente qui vient alimenter la rivière Voltaire¹⁷.

¹⁷ Une analyse d'eau de source sur le bassin versant avait révélé, au mois de novembre 2008, des teneurs en chlordécone particulièrement élevées.

Les mesures effectuées sur Mansarde Pont et Gaschette, deux exutoires proches de la zone littorale, nous renseignent sur le niveau de contamination des eaux qui transitent dans la baie. Celui-ci est inférieur à la limite maximale provisoire fixée à 0,1 µg/l dans les eaux douces. Ces concentrations seront à mettre en relation avec les concentrations mesurées sur les sédiments et les organismes marins pour essayer de corréliser ces niveaux de contamination. Le coefficient de variation très important sur Gaschette amène à reconsidérer les deux valeurs observées en septembre et octobre 2008 : ne tenant pas compte de ces dernières, la moyenne est de 0.02 µg/l de chlordécone et le coefficient de variation égal à 60 %.

La comparaison des valeurs de chlordécone (tableau 10) dans les eaux brutes de la ravine Mansarde entre les suivis mensuels (analyses multi-résidus, moyenne de 0,3 µg/l) et les suivis en crue (moyenne de 0,5 µg/l) ne montre pas de différence significative entre les deux régimes. En effet, par nature même, l'écoulement temporaire de la ravine advient principalement du fait des pluies lors de la saison d'hivernage. Par conséquent tous les suivis mensuels réalisés lorsque la ravine était en eau correspondent à des journées où des événements pluvieux entraînant des crues ont été observés.

Date	Heure	Type de suivi	Concentration CLD (µg/l) Eaux brutes	Code échantillon Commentaire
24/09/2007	15h01	Suivi Mensuel	0,16	Crues
10/10/2007	9h32	Suivi Mensuel	0,1	Crue à 5 h du matin
12/11/2007	10h11	Suivi Mensuel	0,37	Crue le 11/11
11/02/2008	16h32	Suivi Mensuel	0,53	Crue
03/07/2008	7h38	Suivi Crue	0,315	AC1MV1
16/07/2008	19h54	Suivi Crue	0,47	AC2MV1
16/07/2008	20h34	Suivi Crue	0,378	AC2MV2
31/07/2008	11h23	Suivi Crue	1,23	AC3MV1
31/07/2008	12h20	Suivi Crue	0,29	AC3MV2
31/07/2008	12h46	Suivi Crue	0,25	AC3MV3
31/07/2008	13h12	Suivi Crue	0,71	AC3MV4
31/07/2008	16h46	Suivi Crue	0,57	AC3MV5
29/08/2008	11h59	Suivi Crue	0,39	AC4MV1
29/08/2008	12h18	Suivi Crue	0,53	AC4MV2
29/08/2008	12h38	Suivi Crue	0,48	AC4MV3
29/08/2008	13h09	Suivi Crue	0,51	AC4MV4
29/08/2008	16h53	Suivi Crue	0,73	AC4MV5
03/10/2008	17h20	Suivi Crue	0,24	AC5MV1
10/10/2008	10h24	Suivi Mensuel	0,35	Crues

Moyenne	0,453
Ecart-type	0,252
Rapport	0,557

Tableau 10 : comparaison des teneurs en chlordécone sur eaux brutes (µg/l) à Mansarde aval entre les suivis mensuels et les suivis en crue.

Les concentrations observées sur Mansarde aval, tête de bassin de la rivière Mansarde Catalogne et anciennement occupé par des bananeraies sur lesquelles la chlordécone était utilisée, démontrent une contamination avérée et bien supérieure au seuil de 0.1 µg/l fixé par l'arrêté interministériel du 30 juin 2008.

III.2.3 Répartition de la chlordécone sur les différentes phases

Le tableau suivant présente les résultats des analyses de chlordécone réalisées sur les différentes phases des échantillons prélevés lors des suivis en crues (analyse ciblée chlordécone sur eau brute, MES et eaux filtrées à différentes tailles de filtres).

Voir tableau ci-après.

Moyenne pondérée des trois précédentes colonnes.



Date	Heure	Niveau (mm)	Prélèvements	Eau brute (µg/l)	Eau filtrée <1.6µm (µg/l)	Eau filtrée <1µm (µg/l)	MES>2,7µm (mg/kg MS)	1,6µm<MES<2,7µm (mg/kg MS)	1µm<MES<1,6µm (mg/kg MS)	MES > 1 µm (mg/kg MS)
03/07/2008	7h38	8	AC1MV1	0,31	0,35	0,24		0,79	11,78	0,79
16/07/2008	19h54	41	AC2MV1	0,47	0,45	0,38	0,204	0,141	1,2	0,215
16/07/2008	20h34	17	AC2MV2	0,378	0,45	0,39	0,32	0,317	1,78	0,32
31/07/2008	11h23	220	AC3MV1	1,23	0,035	0,023	0,11	2,4	1,6	0,127
31/07/2008	12h20	80	AC3MV2	0,29	0,15	0,033	0,11	9,2	2,6	0,11
31/07/2008	12:46	62	AC3MV3	0,25	0,59	0,17	0,05	6,2	1,4	0,114
31/07/2008	13h12	49	AC3MV4	0,71	0,4	0,48	0,19	1,35	0,43	0,2
31/07/2008	16h46	18	AC3MV5	0,57	0,45	0,32	0,18	12,2	2,9	0,18
29/08/2008	11h59	132	AC4MV1	0,39		0,11			0,154	0,154
29/08/2008	12h18	87	AC4MV2	0,53		0,19			0,237	0,237
29/08/2008	12h38	58	AC4MV3	0,48		0,25			0,287	0,287
29/08/2008	13h09	45	AC4MV4	0,51		0,32			0,378	0,378
29/08/2008	16h53	47	AC4MV5	0,73		0,42			0,51	0,51
03/10/2008	17h20	12,8	AC5MV1	0,24		0,18			0,477	0,477

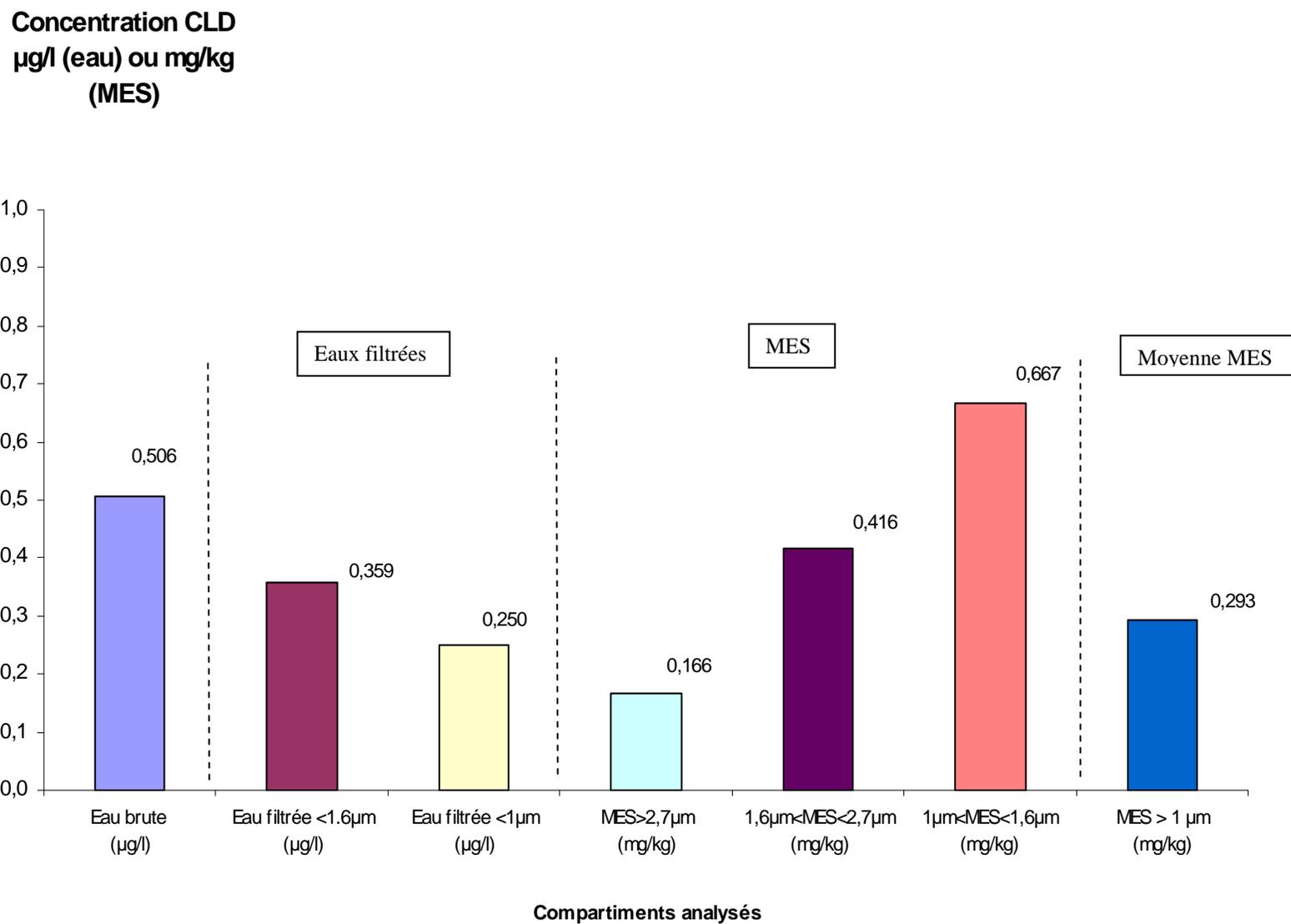
Valeurs exclues

Moyenne (1)	0,506	0,359	0,250	0,166	0,416	0,667	0,293
Ecart-type (2)	0,259	0,181	0,142	0,087	0,336	0,525	0,192
Rapport (1)/(2)	0,512	0,503	0,566	0,525	0,807	0,787	0,656

Tableau 11 : synthèse des résultats sur les différents compartiments à partir des suivis en crue sur la station Mansarde aval

Certaines valeurs (en jaune) ont été exclues de l'interprétation. L'observation des données a en effet conduit au constat suivant : lorsque la quantité de matériau solide n'était pas assez importante (< à 10 mg/l de MES), l'analyse de la chlordécone sur ces échantillons aboutissait à des valeurs anormalement élevées, induites par un biais nouveau dans l'analyse au laboratoire (cf. annexe 10).

Graphique 14 : Concentration moyenne de chlordécone sur les différents compartiments à Mansarde aval



Comparaison eau brute – eau filtrée et MES

- Concentration en chlordécone dans les eaux filtrées

La teneur en chlordécone dans les eaux filtrées à 1 µm est de 0.25µg/L en moyenne, avec un écart-type de 0.14. La teneur en chlordécone est donc extrêmement variable dans les filtrats.

Nous observons que plus les eaux subissent une filtration fine et plus leur teneur en chlordécone diminue : ceci conduit donc à affirmer qu'une partie de cette molécule est fixée aux particules retenues lors des filtrations successives.

- Teneur en chlordécone des matières en suspension

Les résultats d'analyse indiquent des teneurs en chlordécone élevées sur les matières en suspension. Une teneur moyenne en chlordécone [CLD]_{adsorbée} de 0.30mg/kg est relevée sur les matières en suspension de diamètre supérieur à 1 µm : cette valeur est légèrement inférieure à la teneur en chlordécone de l'horizon superficiel (0-30 cm) des sols des bananeraies (0.42mg/L). Ceci peut s'expliquer par l'apport de particules de terres depuis la zone amont, qui n'est pas contaminée par la chlordécone. Les particules de terre ne sont en outre pas toutes issues de l'érosion des versants : des modifications de morphologie de la ravine (creusement du lit, affouillement des berges) sont observées. Or nous avons vu que la teneur en chlordécone des horizons inférieurs était moins importante que celle des horizons supérieurs.

On observe une variabilité relativement importante. La grande marge d'erreur inhérente aux techniques de mesures utilisées ne suffit pas à expliquer toute la variabilité observée. Plusieurs pistes se dessinent pour expliquer les écarts :

- Un déplacement des équilibres de sorption dues à l'intensité des pluies, à l'état hydrique initial du sol...
- Un changement de nature (i.e. d'origine) des matières en suspension mises en mouvement.

A titre comparatif, des analyses similaires ont été effectuées en crue à l'exutoire de la rivière dans laquelle les eaux de la ravine s'écoulent :

Date	Heure	Prélèvements	Eau brute µg/l	Eau filtrée <1.6µm µg/l	Eau filtrée <1µm µg/l	MES>1µm Mg/kg MS
16/07/2008	12h06	AC2MP0	0,03	0,04	0,052	0,55
16/07/2008	21h22	AC2MP1	0,05	0,03	0,03	0,52
31/07/2008	17h45	AC3MP1	0,05	0,16	0,18	0,47
29/08/2008	13h47	AC4MP1	0,11		0,22	0,141
29/08/2008	17h42	AC4MP2	0,11		0,1	0,094

Moyenne	0,355
Ecart-type	0,219
Coeff de variation	0,618

Tableau 12 : Teneurs en chlordécone des eaux brutes, filtrées et des particules solides lors d'évènements de crue à la station Mansarde Pont (CEMAGREF – PRAM)

Il apparaît que les teneurs en chlordécone y sont plus élevées sur la fraction solide. Ceci peut appuyer l'hypothèse que la composition en éléments fins à la station de Mansarde Pont est différente de celle de Mansarde aval.

- Influence de la granulométrie sur les teneurs en chlordécone :

Les matériaux les plus fins (inférieurs au micron) présentent les teneurs les plus fortes en chlordécone. L'influence de la granulométrie semble donc jouer un rôle prépondérant dans la répartition des transferts de la molécule, car les éléments solides transitant par la ravine vont être mobilisés différemment, dans le temps et dans l'espace, selon les évènements pluvieux et les phénomènes de crue.

Les éléments les plus fins présenteraient en effet, l'état de l'art l'ayant rappelé, un pouvoir d'adsorption plus fort (taux d'aromaticité plus élevé du fait de l'humification, caractère hydrophobe plus marqué et surface spécifique plus importante) que les matériaux plus grossiers. Nous verrons que cette hypothèse, fortement appuyée par les résultats d'analyse, a une incidence sur la répartition des flux de chlordécone au sein d'un même évènement de crue.

Détermination d'un coefficient de partage eau/sol moyen

Nous rappelons ci-dessous un mode de calcul du coefficient de partage K_d :

$$K_d = C_s / C_{eq}$$

Où C_s = Quantité de matière adsorbée à l'équilibre (mg/kg)
 C_{eq} = Concentration de matière dans la phase aqueuse à l'équilibre (mg/L)

Nous avons établi des valeurs moyennes de concentrations de chlordécone sur la matière solide (C_s) et en solution (C_{eq}). Un ordre de grandeur du coefficient de partage eau/sol K_d de la chlordécone à Mansarde aval peut ainsi être donné :

$$K_d = 0.293/0.025 \cdot 10^{-3} \approx 1200 \text{ L/kg.}$$

Cette valeur est inférieure à la limite basse de la gamme de K_d citée dans la littérature (de 2000 à 10000 L/kg). Plusieurs facteurs d'explication permettent de ne pas tirer de conclusion trop hâtive de ce résultat, parmi lesquels :

- Les valeurs intégrées au calcul ne correspondent pas à un état d'équilibre, du fait de la variabilité incessante des conditions du milieu, et ne sont donc pas significatives des conditions requises pour le calcul du K_d .
- Le domaine de validité, que nous verrons par la suite, correspond essentiellement aux périodes de décrue, or il s'avère que sur ce domaine la part de chlordécone dissoute redevient prépondérante sur la part de chlordécone transportée par adsorption.
- Les valeurs de C_s sont sous-estimées si l'on retient l'idée d'une filtration à un micron (chlordécone présente sur les particules de plus petit diamètre) et l'hypothèse faite précédemment d'une concentration plus forte sur les particules les plus fines.
- Une modification des équilibres de sorption, non appréhendée dans le cadre de notre étude, peut enfin jouer sur le calcul que nous venons de proposer.

On en tire également le K_{OC} de la chlordécone :

$$K_{OC} = K_d / \text{teneur en CO} = 1200 / 2,5 = 680 \text{ L/kg} \rightarrow \log K_{OC}=2,7.$$

Cette valeur classe la chlordécone parmi les molécules assez mobiles d'après la classification FAO (annexe 2). Ce résultat, assez surprenant du fait que la chlordécone n'est pas considérée classiquement comme mobile, s'explique notamment par la faible valeur de K_d auparavant. Or nous avons émis un certain nombre de réserves quant à la validité de ce calcul. Des caractéristiques autres que la teneur en carbone organique des phases solides analysées peuvent également permettre d'expliquer cet écart par rapport à la littérature. Néanmoins, l'état d'équilibre indispensable au calcul de partition ne pouvait être atteint dans les conditions expérimentales rencontrées.

Remarque :

Les résultats de mesures ne nous permettent pas de pousser plus avant l'analyse sur les équilibres de sorption : aucune expérimentation en laboratoire ou in situ n'a été réalisée pour connaître certains paramètres comme le taux de matière organique ou la teneur en carbone organique.

Teneurs en chlordécone des sédiments

Les sédiments, analysés au niveau du piège à sédiments sur la station de Mansarde aval, présentent des valeurs comprises entre 0,1 et 0,16 mg de chlordécone / kg MS (voir méthodologie en partie II).

Date	Heure	Prélèvements	Résultat (mg/kg MS)
30/06/2008	8h00	Berges	0,15
30/06/2008	8h00	Sédiments lits	0,1
01/08/2008	11h08	AC3 Sédiments	0,16
29/08/2008	17h00	AC4 Sédiments	0,129

Tableau 13 : Teneur en Chlordécone des différents sédiments

Ces valeurs, plus faibles que les résultats d'analyse obtenus sur les matières en suspension lors des suivis en crue, conduisent à deux hypothèses :

- L'influence de la granulométrie sur les teneurs en chlordécone semble confirmée, les matériaux analysés ici étant beaucoup plus grossiers (car issus du charriage) que les éléments en suspension.
- Les matières déposées et analysées proviendraient plutôt du lit de la ravine que des couches superficielles des parcelles, leur teneur en chlordécone se rapprochant effectivement de celle des berges et du fond du lit comme présenté précédemment.

III.2.4 Dynamique de transfert à l'échelle de quelques crues échantillonnées

Nous analysons maintenant les résultats de mesure à l'échelle de crues, étant conscients du fait qu'aucune crue n'a pu être suivie dès la montée : la rapidité des crues rencontrées, la difficulté d'accès au site et le mode d'échantillonnage mis en œuvre pour ce faire (absence de préleveurs automatiques) expliquent cette limite protocolaire.

Principes de calcul utilisés :

Nous allons ici comparer la quantité de chlordécone transportées par les MES de taille supérieure à 1µm avec la quantité de chlordécone transportée par l'eau. Pour cela, à partir des teneurs en MES de différentes classes granulométriques des eaux de la ravine et de leurs teneurs respectives en chlordécone, on calcule la concentration de ces eaux en chlordécone sous forme adsorbée :

$$C_{cldadsorbée} = \frac{\sum_x [MES_x] * C_{cldadsorbéex}}{1000}$$

Où

$C_{Cld\ adsorbée}$ (µg/L) = Concentration des eaux en chlordécone sous forme adsorbée

$[MES]_x$ = Teneur des eaux en MES de classe granulométrique x (mg/L)

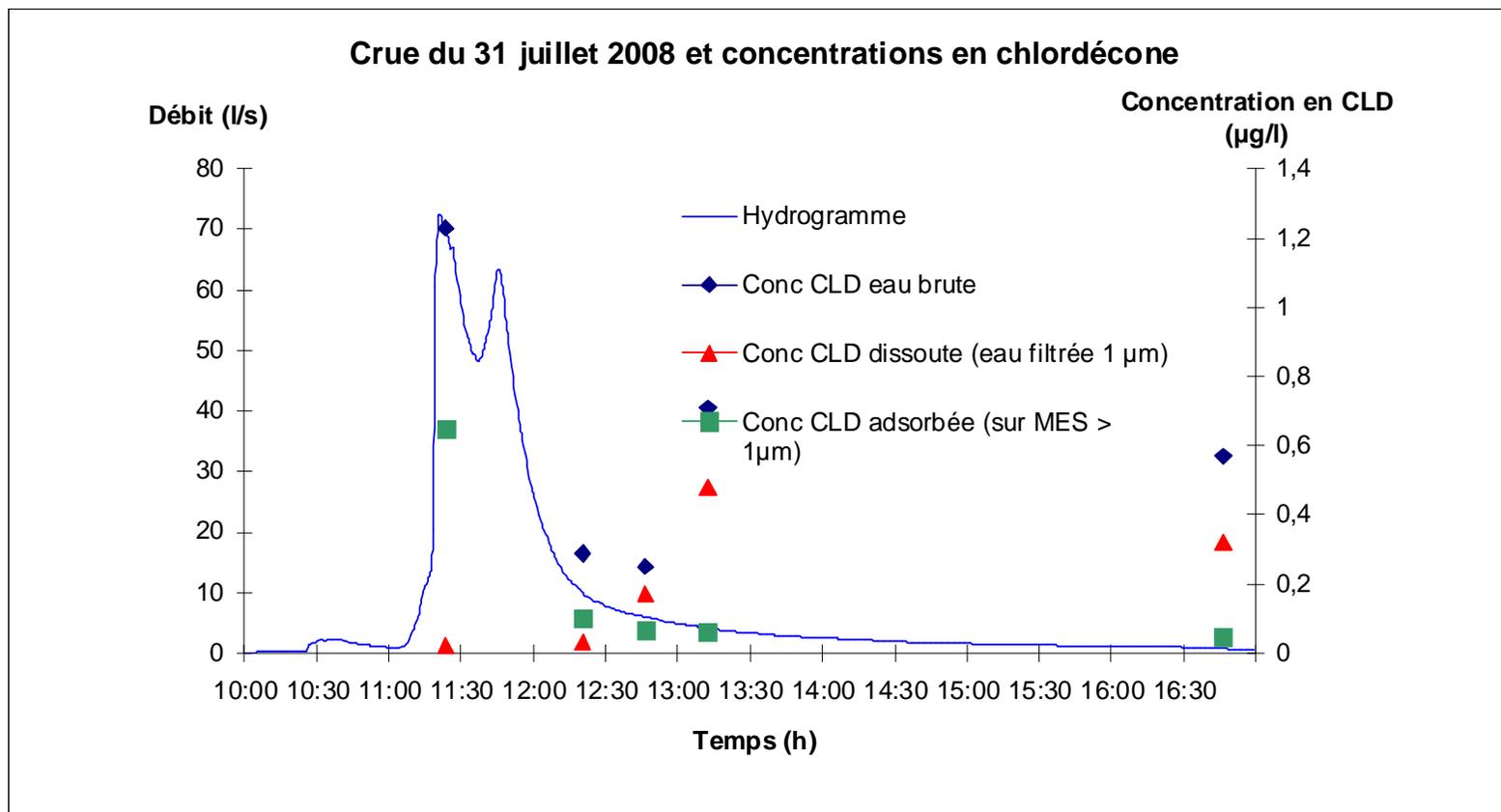
x = Classe granulométrique {>2.7 ; [1.6 ; 2.7] ; [1 ; 1.6]}

$C_{Cld\ adsorbée\ x}$ = Teneur en chlordécone de la classe granulométrique x (mg/kg)

Résultats graphiques :

Concernant l'interprétation de ces graphiques, il convient d'être prudent au regard des protocoles de mesure de la molécule de chlordécone, outre les variabilités dans les résultats d'analyses qui ont pu être constatées dans les études similaires.

En effet, la filtration réalisée à 1 µm sur les échantillons d'eau brute ne permet pas de mesurer la teneur en chlordécone sur les particules de diamètre inférieur au micron. L'hypothèse selon laquelle les matériaux les plus fins sont ceux qui adsorbent le plus de contaminant nous conduit ainsi à penser que l'estimation de chlordécone par voie adsorbée est sous-estimée.

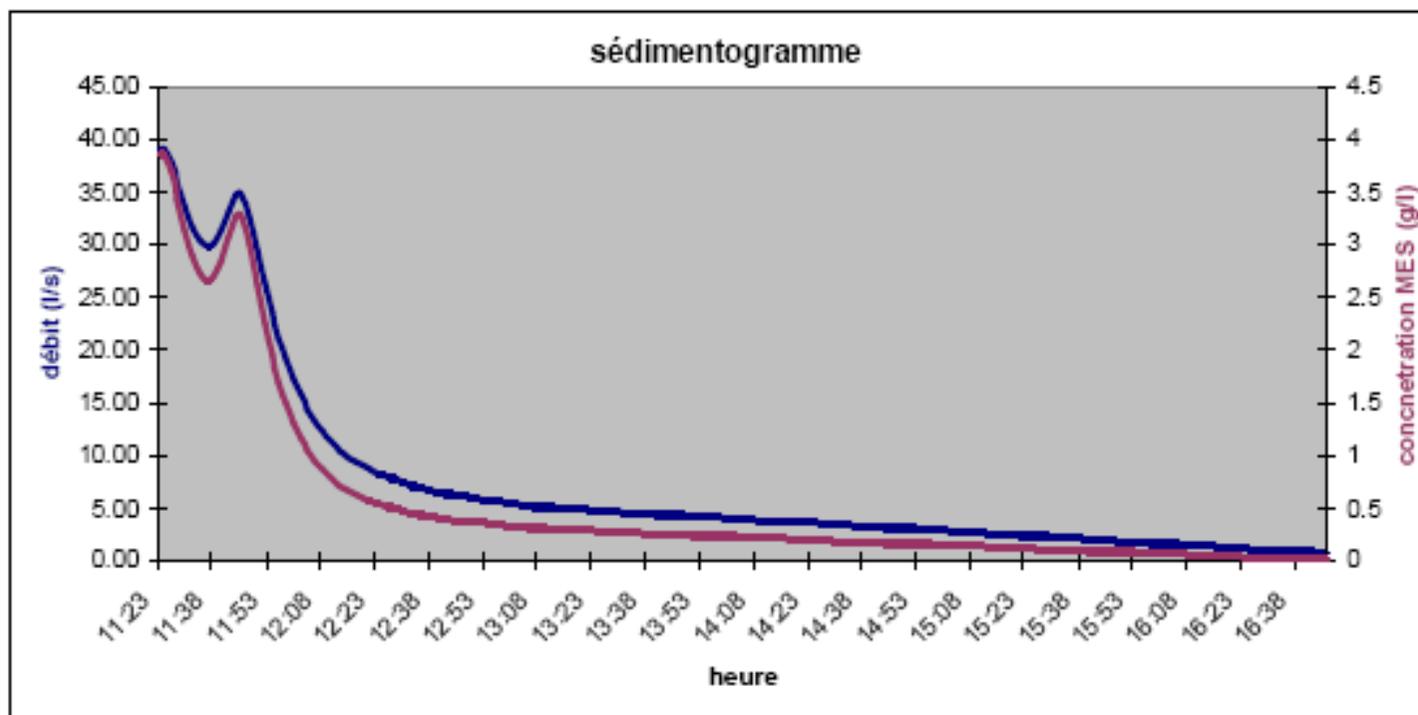


Graphique 15 : Courbe d'évolution des teneurs en chlordécone sur différentes phases au cours de la crue du 31 juillet 2008 (Mansarde aval)

Observations graphiques :

- La concentration totale sur eau brute chute au moment de la décrue.
- La concentration sur eau filtrée augmente au cours du début de la phase « normalisée ». A contrario la concentration de chlordécone adsorbée dans les eaux diminue (facteur 10 également suite au pic de crue).
- Un effet retard sur le deuxième pic de crue semble pouvoir être observé.

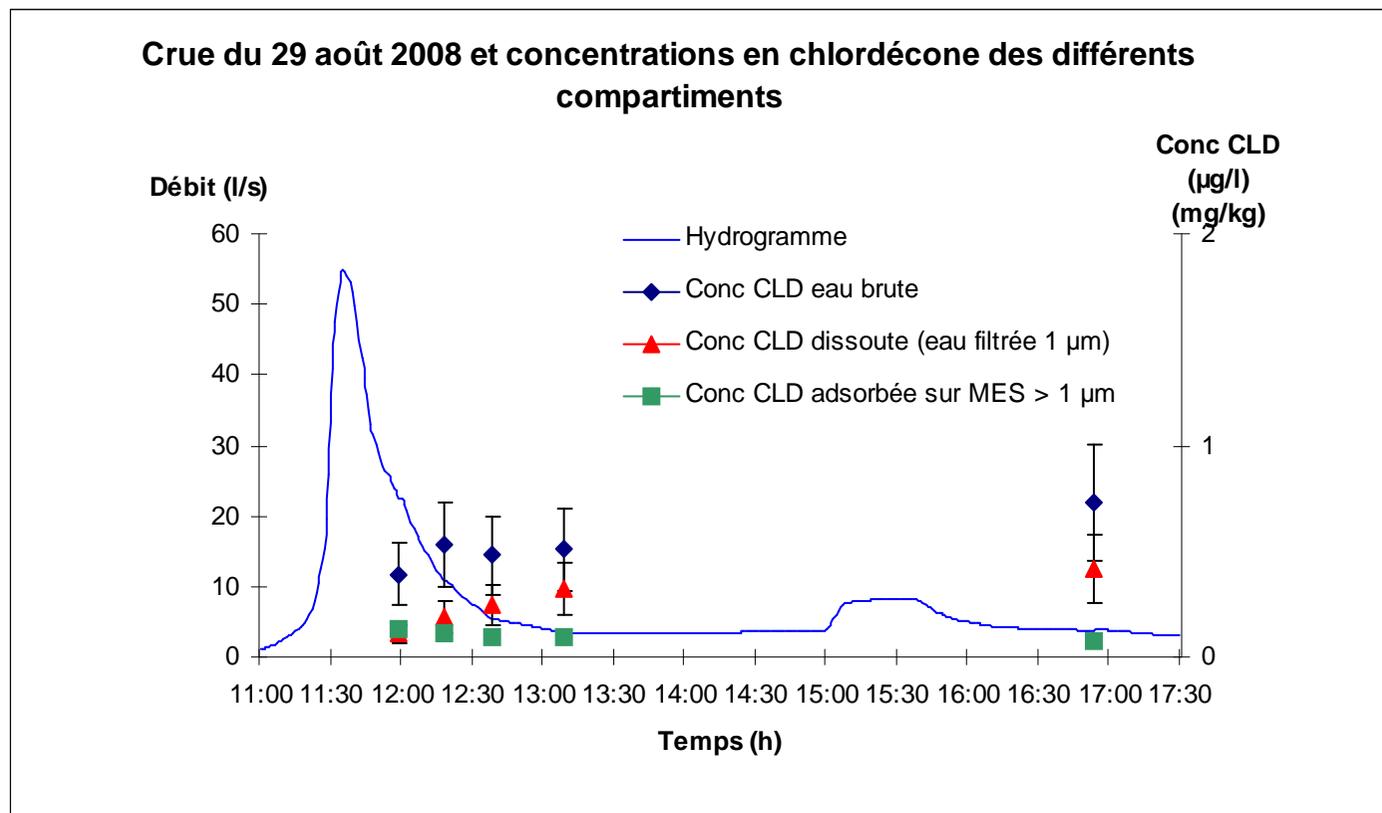
Aux observations ci-dessus doit être associée la caractérisation de la dynamique de transport solide (sédimentogramme) correspondant à la crue du 31 juillet 2008 : celle-ci est donnée dans le graphe ci-dessous.



Graphique 16 : Crue du 31 juillet 2008 sur Mansarde aval : transport par suspension et régime hydrologique

Le sédimentogramme (concentration en MES en fonction du temps, courbe rouge) a été obtenu par extrapolation des points de mesure relevés lors de la crue du 31 juillet 2008 (cf. III.1.2).

Graphique 17 : Courbe d'évolution des teneurs en chlordécone sur différentes phases au cours de la crue du 29 août 2008 (Mansarde aval)



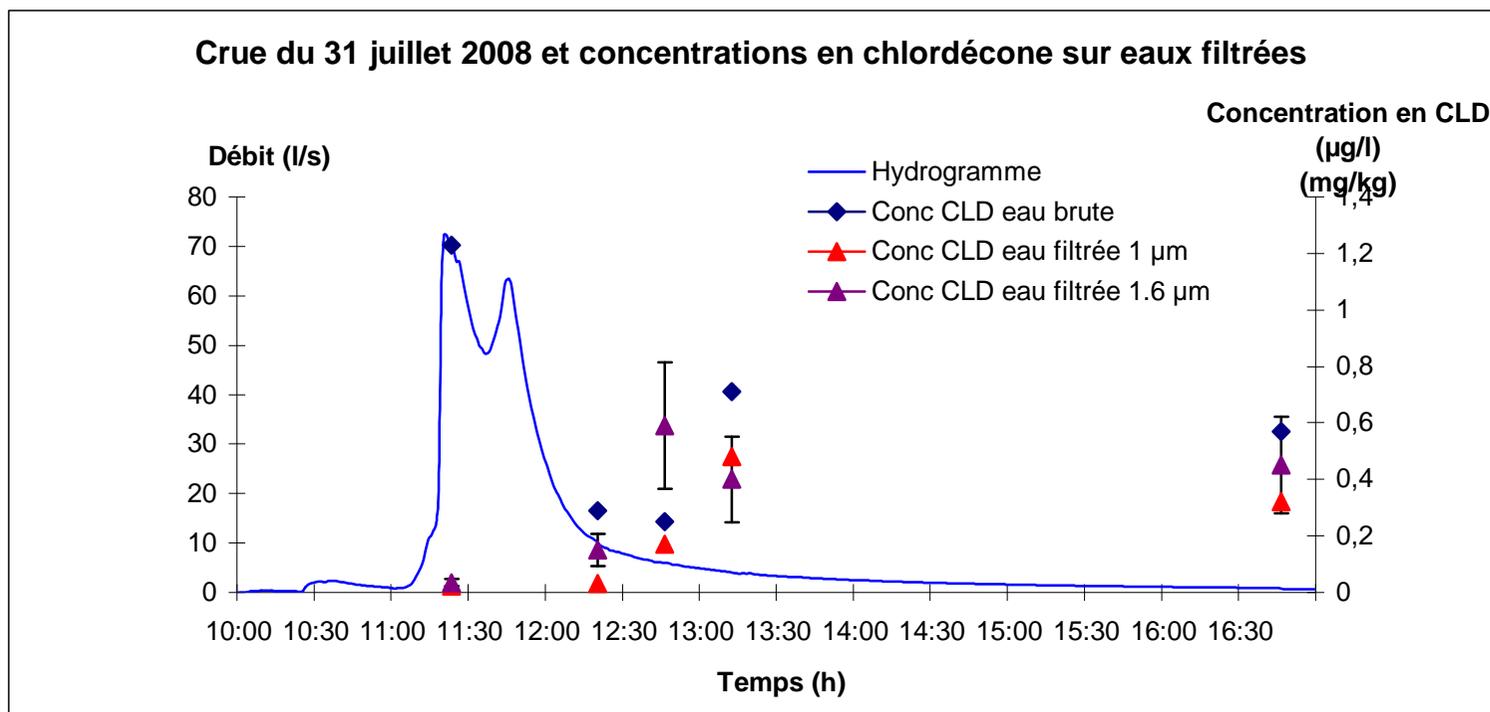
- De faibles variations de concentrations en chlordécone sont constatées sur les différents compartiments, avec tout de même la tendance observée précédemment (baisse de la concentration en chlordécone adsorbée et augmentation de la chlordécone dissoute).
- Un deuxième événement pluvieux provoque ici une rehausse du débit et une légère augmentation de la concentration en chlordécone sur eau brute (la « résilience » semble moindre suite à l'événement précédent) : le facteur état hydrique du sol semble ici prépondérant.

Interprétation :

Le sédimentogramme permet de rendre compte du dépôt progressif des particules en suspension : celles-ci, chargées en chlordécone à des concentrations fonction de leur diamètre, vont donc faire varier les concentrations en chlordécone dans les phases liquides et solides. Un double mécanisme est mis en jeu lors de la décrue :

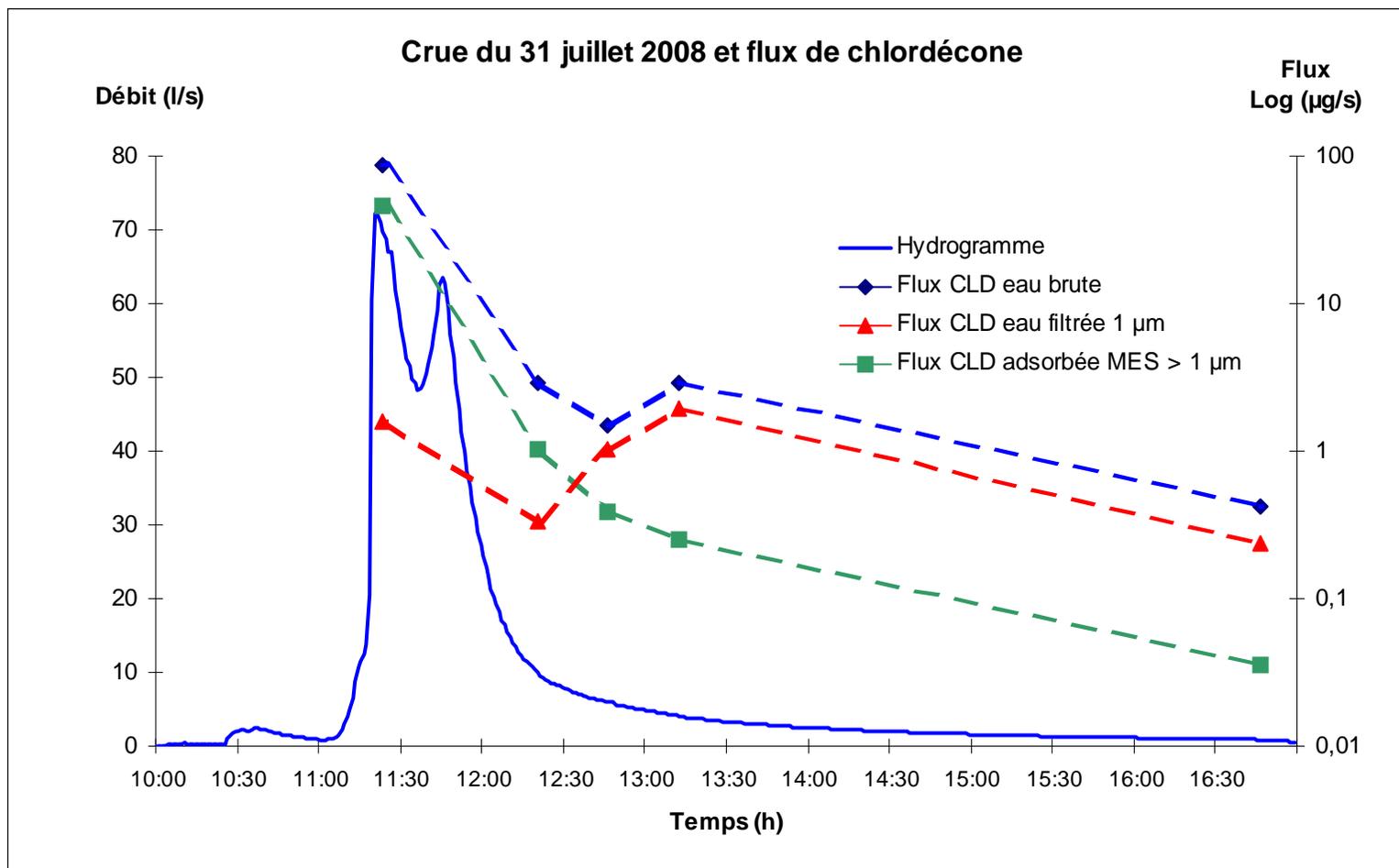
- Un dépôt rapide des particules les plus grossières (> 2,7 µm) mais les moins chargées,
- Un dépôt plus lent des particules fines (< 1 µm) et plus chargées.

Le dépôt des matériaux plus grossiers semble donc s'accompagner d'une augmentation de la concentration en chlordécone sur eau filtrée (diamètres < 1,6 µm et 1 µm, graphe ci-dessous) et également d'une baisse rapide de la concentration en chlordécone adsorbée.



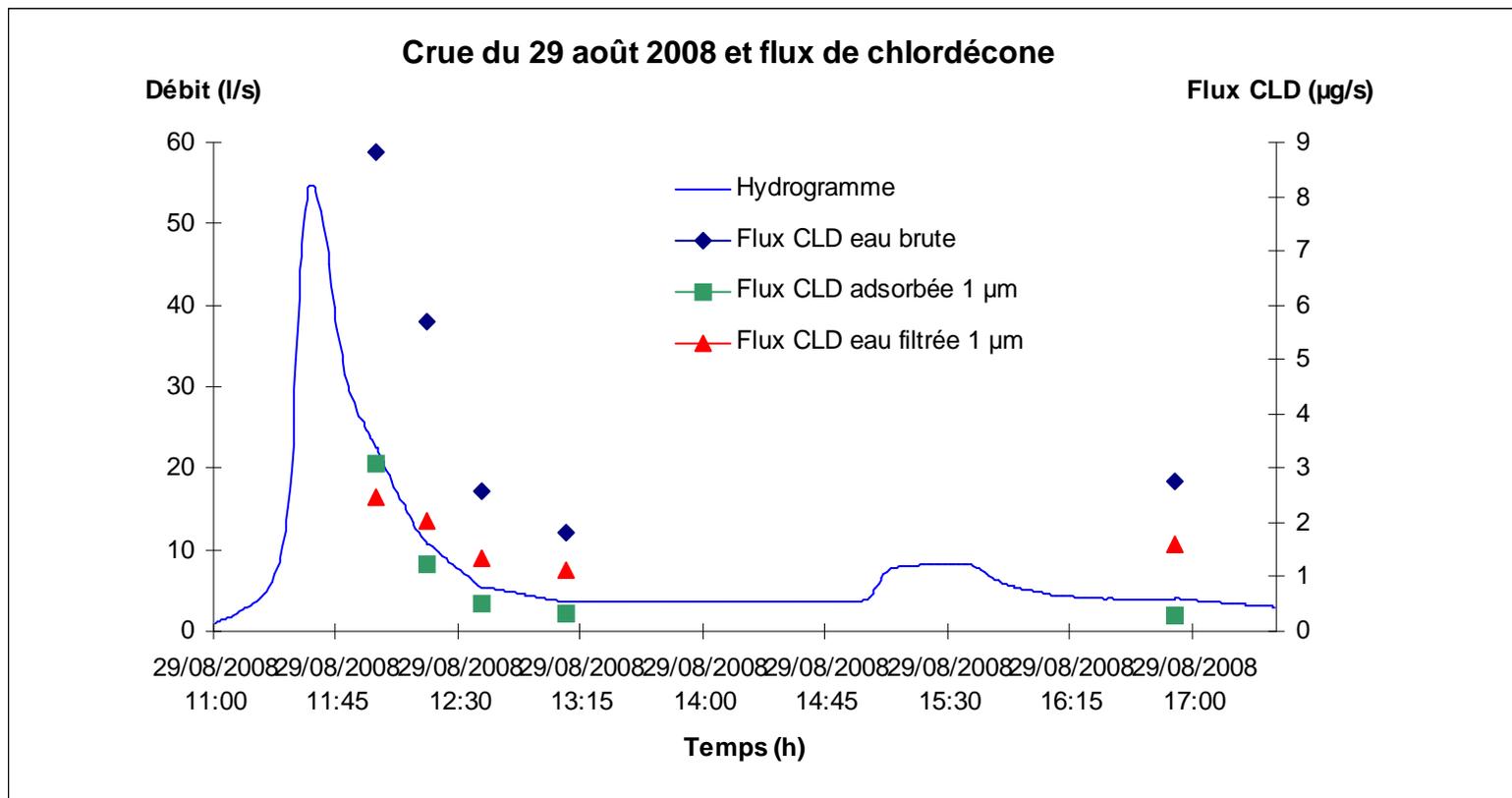
Graphique 18 : Courbe d'évolution des teneurs en chlordécone sur eaux filtrées à différents diamètres (Mansarde aval)

Ceci se traduit, aussi bien au niveau des concentrations que des flux de chlordécone, par une inversion de la part majoritaire entre forme dissoute et forme particulaire au cours de la décrue. Ce phénomène d'inversion, qui s'observe après le temps du $\frac{1}{2} Q$ max (moitié du débit de pointe de la crue), sous-tend qu'en période de retour à la normale un passage de la molécule en phase colloïdale s'opère.



Graphique 19 : Courbe d'évolution des flux en chlordécone sur différentes phases au cours de la crue du 31 juillet 2008 (Mansarde aval)

Dans les deux cas (crues du 31 juillet et du 29 août), le flux de chlordécone adsorbée se révèle beaucoup plus important (échelle logarithmique pour la crue du 31 juillet) aux alentours du pic de crue.



Graphique 20 : Courbe d'évolution des flux en chlordécone sur différentes phases au cours de la crue du 29 août 2008 (Mansarde aval)

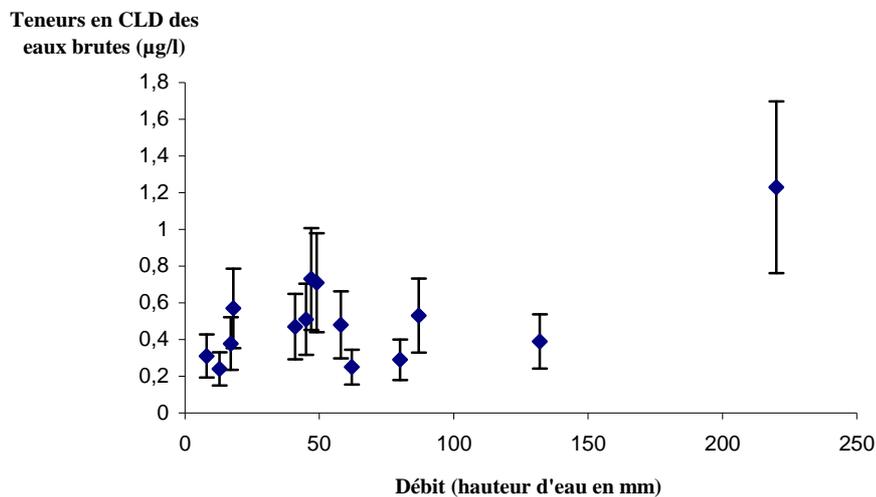
Il est regrettable à ce stade de ne pas avoir une représentation des phénomènes à l'œuvre lors de la montée de crue et au moment même du pic de crue. Les deux graphes laissent cependant supposer que le flux de chlordécone lors de la crue s'effectue majoritairement sous forme adsorbée (cf. partie IV pour une estimation de ce flux), alors qu'en période d'étiage, du fait d'une faible concentration en MES, la part colloïdale est majoritaire.

Les observations selon lesquelles une inversion de la part majoritaire de chlordécone transportée lors des crues se produirait nous poussent à formuler l'hypothèse compréhensive suivante. Un phénomène de désorption de la molécule semble se produire lors de la décrue, induisant alors un flux de chlordécone majoritaire sous forme dissoute. Nous formulons cette hypothèse en cherchant toutefois à la nuancer du fait de la quantité de chlordécone qui se trouve toujours adsorbée sur les particules inférieures au micron. Néanmoins, les travaux futurs s'intéressant aux modes de transfert de la molécule devront s'intéresser de près aux équilibres de sorption et à leur modification lors de tels événements, afin de mieux appréhender la dynamique de transport correspondante.

III.3 Liens avec les facteurs de transfert, discussion

III.3.1 Recherche d'un lien entre débit et concentration en chlordécone globale

Nous recherchons ci-après l'existence d'un lien entre le débit dans la ravine et la teneur en chlordécone des eaux brutes.

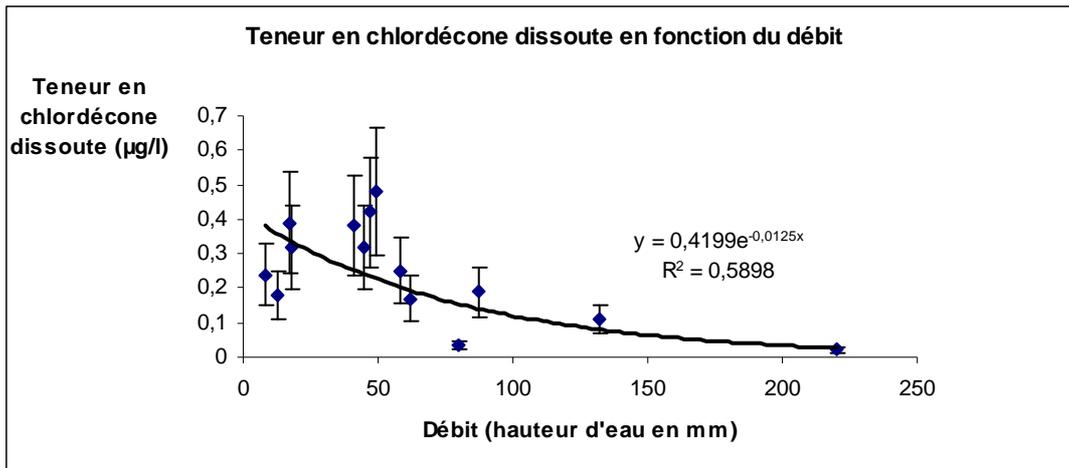


Graphique 21 : Teneur en chlordécone des eaux brutes en fonction du débit lors des crues échantillonnées sur Mansarde aval

Une corrélation entre débit et teneur en chlordécone dans les eaux brutes semble difficile à établir. Ce constat, reposant sur un nombre d'analyses peu important et réalisées lors de crues, mériterait d'être complété par des mesures effectuées en suivi mensuel. Cependant, hormis la valeur extrême observée, un phénomène classique de lessivage en début d'évènement suivi d'une dilution aux débits intermédiaires semble apparaître sur le graphique 21.

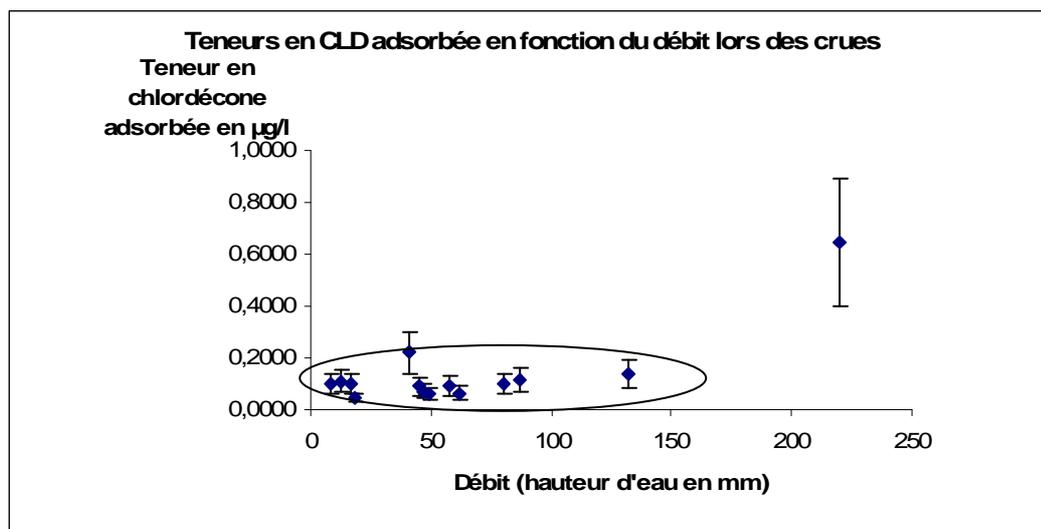
III.3.2 Recherche d'un lien entre débit et voies de transfert de la chlordécone

Nous présentons ci-après, grâce aux échantillons analysés durant la campagne de mesures, un graphique d'évolution de la teneur en chlordécone en fonction du débit mesuré par la hauteur d'eau dans le canal Venturi.



Graphique 22: Teneur en chlordécone dissoute en fonction du débit lors de crues sur Mansarde aval (filtration 1 µm)

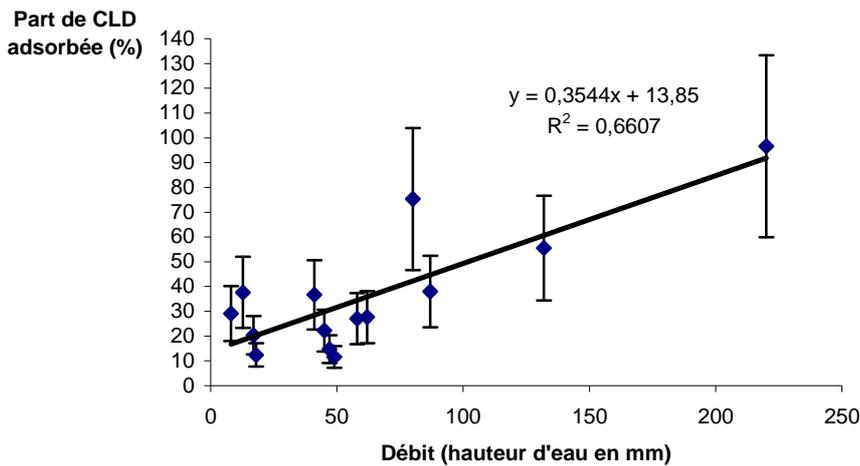
Si les résultats ne permettent pas de conclure quant au lien entre débit et teneur en chlordécone dissoute dans les eaux, ils concourent cependant à mieux comprendre les graphes ci-dessous et les dynamiques des voies de transfert de la molécule au cours des crues.



Graphique 23: Teneur en chlordécone adsorbée en fonction du débit dans la ravine Mansarde (MES > 1 µm)

La concentration en chlordécone adsorbée est relativement constante en fonction du débit, à l'exception de valeurs extrêmes.

La figure ci-dessous indique que la part relative de chlordécone transportée sous forme adsorbée augmente avec le débit : la régression, présentée à titre indicatif, montre que la fraction de chlordécone transportée sous forme adsorbée tend vers 100% pour les débits les plus importants.



Graphique 24: Part de chlordécone transportée sous forme adsorbée en fonction du débit relevé dans la ravine Mansarde aval, CEMAGREF – PRAM.

Ce résultat laisse entrevoir une corrélation entre débit et part de chlordécone adsorbée dans les eaux : la quasi-totalité de nos résultats ayant été obtenu sur les événements de décrue, cela tend à conforter nos analyses précédentes selon lesquelles la part de chlordécone adsorbée serait beaucoup plus importante lors du pic de crue.

Nous pouvons à ce stade soulever une question importante pour l'analyse que nous souhaitons mener : quelle serait la répartition en chlordécone dans les différents compartiments lors de la montée de crue ? Une hypothèse directe, reposant sur la dynamique « moyenne » des matières en suspension lors des crues sur la ravine, amènerait à considérer un pourcentage par voie adsorbée plus important, à l'inverse de la décrue.

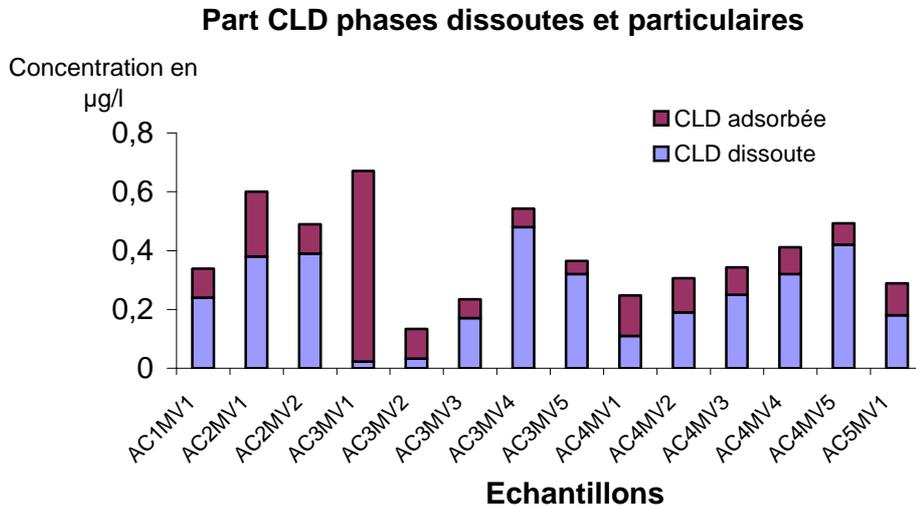
- Une influence de la classe granulométrique :

Nous avons mis en évidence précédemment que la nature des éléments fins supports du transport de chlordécone pourrait avoir un rôle sur la teneur en chlordécone. Il apparaît en effet que les teneurs moyennes en chlordécone semblent augmenter lorsque les matières en suspension sont plus fines. Cependant, les grands écarts-types incitent à tester cette hypothèse de manière plus précise.

Au moyen d'une analyse de variance, l'hypothèse « pas d'effet de la classe granulométrique sur la teneur en chlordécone » a été testée contre l'hypothèse contraire. Les résultats de cette analyse (risque α de 0.05) indique une probabilité $Pr>F$ de 0.020, ce qui est faible (inférieur à 5%). L'hypothèse est donc rejetée : la classe granulométrique des MES a un effet non nul sur leur teneur en chlordécone.

Des tests de Fischer (testant l'hypothèse « pas de différence significative entre les classes » contre l'hypothèse contraire) effectués sur les classes granulométriques deux à deux indiquent que les classes granulométriques « entre 1.6 et 2.7 μm » et « entre 1 et 1.6 μm » ne sont pas significativement différentes au seuil de 5%. En revanche les autres différences sont significatives. L'effet « classe granulométrique » se confirme : les teneurs en chlordécone sont plus élevées sur les matières en suspension de petite taille.

Ceci peut être dû à des différences de nature des matières en suspension. Ainsi nous avons vu précédemment que le sol était très riche en argile (en termes structuraux notamment) ; si le principal constituant des argiles est ici la montmorillonite, d'autres types d'argiles aux propriétés d'adsorption différentes peuvent jouer un rôle dans cette différenciation.



Graphique 25 : Diagramme représentatif des composantes adsorbée et dissoute de la chlordécone mesurée dans les échantillons d'analyse. CEMAGREF – PRAM

Cette partie, basée sur une étude des moyennes des résultats d'analyse, introduit un biais lié à l'échantillonnage en surestimant l'importance des gros débits. En moyenne, sur l'ensemble des échantillons prélevés et analysés, 36 % de la chlordécone des eaux analysées est transportée sous forme adsorbée.

Cette valeur, faible par rapport aux résultats attendus de la bibliographie et l'état de l'art correspondant, peut être interprétée en prenant en compte deux facteurs principaux :

- Au sein de « l'eau filtrée à 1µm », subsistent des particules en suspension très fines dont il conviendrait d'estimer la teneur en chlordécone pour nous assurer de sa répartition réelle. Pour réaliser cette expérience, des filtres en fibres de verre de taille inférieure à 0.7µm, qui ne sont pas disponibles rapidement en Martinique, peuvent être utilisés¹⁸.
- Le domaine d'étude des échantillons est primordial : ces derniers proviennent tous de la **décrue** des événements suivis, nous avons montré que la part dissoute est très souvent majoritaire lors de la décrue.

Les voies de transfert de la chlordécone semblent donc évoluer selon le moment d'échantillonnage : la montée, le pic ou la fin de la crue ne présentent pas les mêmes caractéristiques quant au transfert de la molécule. Compte tenu des difficultés rencontrées, notre analyse porte essentiellement sur la décrue, et montre que la part dissoute ou contenue dans les eaux filtrées à 1 µm est prépondérante et majoritaire par rapport à la voie adsorbée.

¹⁸ Afin d'aller plus avant dans l'analyse, une centrifugation des échantillons pourrait être envisagée.

III.4 Teneurs en chlordécone dans les sédiments marins et certaines espèces halieutiques côtières

III.4.1 Contamination du sédiment superficiel

Les niveaux de présence de chlordécone (tableau 14) dans les prélèvements de sédiments réalisés aux exutoires des rivières varient entre 2 et 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (sédiments bruts, tels que prélevés). Les concentrations rapportées au poids sec varient dans une plus large gamme, de 3 à 40 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Bocquené et Franco (2005) rapportent des concentrations comprises entre 20 et 60 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les matières en suspension et dans le sédiment superficiel des fonds de baies de la façade Atlantique.

Notons que les sédiments prélevés après le cyclone DEAN (août 2007) ne sont pas plus contaminés que ceux réalisés en juillet 2007. Les différences sensibles entre les résultats de mesures dupliquées s'expliqueraient encore par la nature très hétérogène du sédiment superficiel.

Zone de prélèvement	% Matière sèche	Chlordécone	
		$\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut	$\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec
Riv. Gaschette, Juillet 07	45,5	7,34	16,1
Août 07	27,8	4,67	16,8
	32,4	2,25	6,9
Riv. Mansarde, Juillet 07	55,4	2,56	4,6
Août 07	61,9	2,39	3,9
	28,2	11,13	39,5
Riv. Cacao, Juillet 07	41,7	10,46	25,1
Août 07	74,9	11,56	15,4
	67,7	2,11	3,1

Tableau 14: Chlordécone dans le sédiment superficiel

Ces mesures sur les sédiments s'avèrent très délicates à interpréter, compte tenu du trop petit nombre d'analyses et du fait que les paramètres comme la granulométrie et la fraction de carbone organique, paramètres susceptibles d'expliquer ces mesures de chlordécone, n'aient pas été prises en compte.

III.4.2 Contamination des poissons et des crustacés

Les concentrations en chlordécone mesurées dans la chair des organismes marins varient dans un très large domaine (tableau 15), d'une valeur voisine du seuil de détection dans le cas des poissons d'élevage à 1060 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (p.h.) dans un des prélèvements de chair de langouste blanche. La biologie des espèces étudiées semble influencer sur ces niveaux. Ainsi, les concentrations les plus fortes sont mesurées dans la chair de langouste blanche, crustacé benthique détritivore. Pour les échantillons de cette espèce prélevés dans la même zone, elles varient sur près de deux ordres de grandeur, entre 8 et 1060 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Par contre, une fois la valeur extrême exclue les valeurs moyennes et médianes des concentrations, respectivement 45 et 35 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, correspondent à des niveaux plus comparables à celles mesurées dans les poissons.

Dans les poissons (tableau 15 et figure 16), les concentrations les plus faibles, à peine supérieures au niveau de quantification, sont mesurées dans des échantillons de chirurgien docteur, poisson herbivore. Des niveaux un peu supérieurs, entre 3 et 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ sont mesurés dans des sardes à queue jaune *Ocyurus chrysurus*, poisson carnivore dont les juvéniles fréquentent les eaux côtières et les baies. Dans les poissons à comportement benthique, le marignon soldat *Holocentrus rufus* (carnivore de premier ordre) et le vivaneau dent-chien *Ludjanus apodus* (carnivore de second ordre) présentent des niveaux de contamination très comparables, autour de 20-30 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (p.h.).

	Chirurgien <i>Acanthurus chirurgus</i>	Sarde <i>Ocyurus chrysurus</i>	Marignan <i>Holocentrus rufus</i>	Vivaneau <i>Lutjanus apodus</i>	Langouste <i>Panilurus argus</i>	Ombrine <i>Sciaenops ocellatus</i>
Nombre de mesures	5	4	5	3	5	5
	0,2	2,8	26	29	24,9	0,05
	1,5	4,1	37	5,5	1060	0,03
	0,8	9,0	69	20	102	0,04
	0,5	9,1	6,6		7,9	0,06
	3,6		2,6		45	0,02
Moyenne	1,3	6,2	28,3	18,1	248	0,04
Médiane	0,8	6,5	25,9	20,0	45	0,04
Min.	0,2	2,8	2,6	5,5	8	0,02
Max.	3,6	9,1	69,3	28,9	1060	0,06

Tableau 15: Contamination des poissons et des crustacés par la chlordécone ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ chair humide)

Dans l'ensemble, les concentrations sont apparues plus élevées chez les espèces benthiques et les espèces carnivores. De plus, elles sont globalement un peu supérieures à celles mesurées sur diverses espèces marines prélevées en 2002 (Coat et al, 2006).

Les résultats des mesures réalisées sur des ombrines ocellées *Sciaenops ocellatus* (loup des Caraïbes) produites dans une ferme aquacole marine située en baie du Robert sont très homogènes et confirment l'absence de chlordécone dans les poissons d'élevage qui

sont nourris de formulations du commerce importées. Ces résultats tendent à penser que **l'alimentation est la voie de contamination privilégiée des poissons** par la chlordécone, mais une contamination par le sédiment n'est pas à exclure, puisque les espèces benthiques apparaissent plus contaminées que les espèces pélagiques. Il faut enfin signaler que si la contamination de la baie par la chlordécone peut avoir des conséquences sur la qualité des espèces sauvages, elle ne met pas en cause le développement de l'aquaculture du loup des Caraïbes telle qu'elle est pratiquée actuellement.

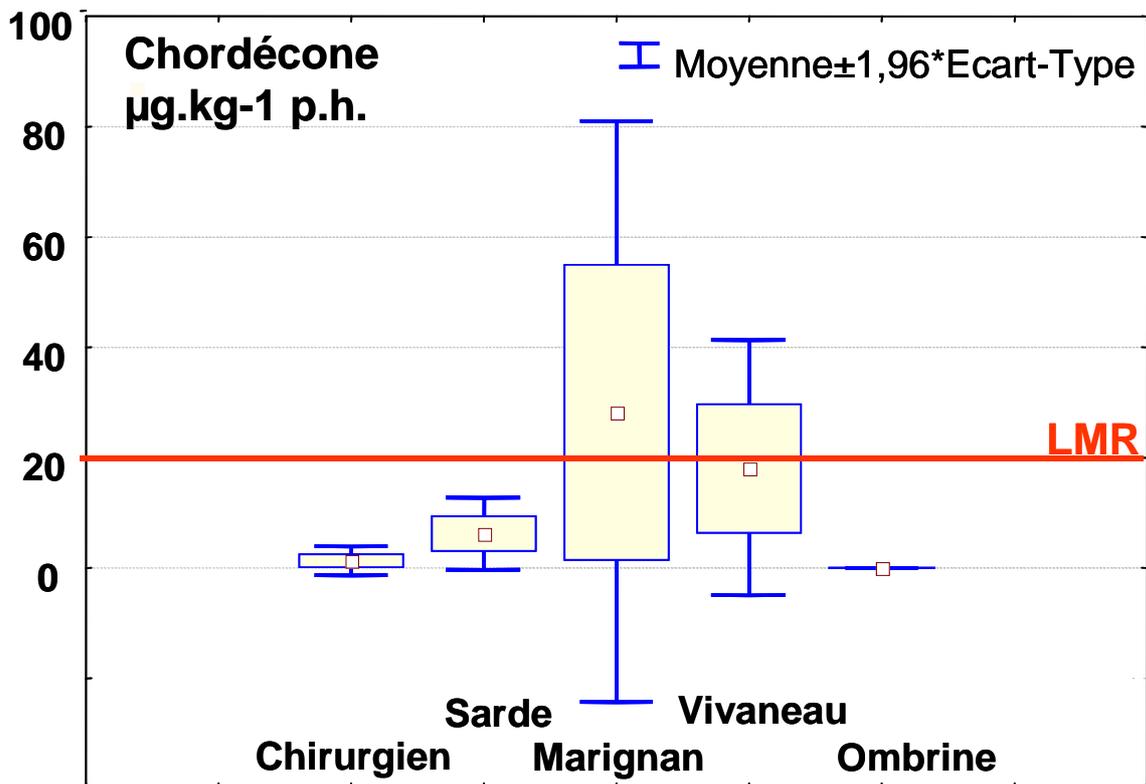


Figure 13: Grandeurs statistiques représentant la contamination des poissons en chlordécone ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids chair humide).

III.4.3 Contamination des espèces sauvages: aspects sanitaires et réglementaires

Sous l'angle de la sécurité sanitaire, les niveaux de contamination doivent être évalués par rapport à la limite maximale de résidus en chlordécone établie par la réglementation, qui est fixée à $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de chair humide dans les produits de la mer, selon l'arrêté du 30 juin 2008. Sur les 22 analyses réalisées sur des espèces sauvages, huit résultats soit 36% dépassent cette limite maximale : seuls les chirurgiens docteur et les sardes à queue jaune seraient exempts de contamination, alors que 3 marignons soldat sur les 5 analysés, 2 vivaneaux dent-chien sur 3 et 4 langoustes blanches sur 5 dépassent ce seuil. Il faut toutefois préciser que cet échantillonnage reste très limité au regard de la variabilité entre les espèces et au sein d'une même espèce. Comme l'ont montré des travaux ultérieurs à la présente étude (Bertrand *et al.* 2009), il devra être amplifié pour consolider la connaissance de la contamination des espèces halieutiques dans la baie.

La voie alimentaire, la **consommation de poissons**, représenterait ainsi **une voie de contamination importante du consommateur** surtout dans le cas de forts consommateurs qui s'alimenteraient exclusivement de produits locaux issus de zones contaminées. Les expositions par la consommation de produits de la mer ont été estimées à partir des concentrations moyennes et maximales trouvées par cette étude et selon des scénarios de consommation correspondant à celui de consommateurs moyens, 50 grammes de poisson par jour (supérieure à la moyenne en métropole, 30 g/jour) et celui de forts consommateurs qui, eux, mangeraient 5 fois plus de poisson que les consommateurs moyens. Ces doses ingérées sont ensuite comparées à la dose acceptable établie à 0,5 µg par kg de poids corporel et par jour, soit 40 µg par jour pour un individu adulte (poids moyen 80 kg).

L'évaluation de l'exposition à la chlordécone par la consommation des produits de la mer devrait souligner l'acuité des problèmes liés à la contamination des ressources halieutiques, dans les cas extrêmes, ainsi que de ses conséquences sanitaires. L'évaluation précise de l'exposition qui n'est pas le but de l'étude, supposerait une enquête très détaillée de la contamination de tous les produits locaux consommés et de leurs quantités consommées.

IV. Bilan et perspectives : flux de chlordécone et variabilité du transfert de la molécule sur le bassin versant de Mansarde Catalogne

Nous venons, dans le chapitre précédent, d'appréhender la répartition de la chlordécone sur différents supports et compartiments des milieux aquatiques, continentaux et côtiers, suite à la campagne de mesures réalisée sur le territoire de la baie du Robert. Dans cette partie, nous proposons de réaliser quelques calculs exploratoires afin d'estimer, en première approche, les flux de chlordécone transitant dans la baie. La relation entre les résultats de la partie terrestre et la partie maritime est proposée et permet par la suite de tirer des enseignements utiles aux futures actions projetées dans le cadre du « plan national d'actions » chlordécone.

IV.1 Estimation des volumes de solides transitant par Mansarde aval

Les teneurs en matières en suspension dans la ravine, au droit de la station, ont été relevées et présentées dans le chapitre consacré aux résultats. Nous proposons ci-après un calcul estimatif des quantités de sédiments transitant à l'année dans l'écoulement, en distinguant ce qui relève du charriage et de la suspension sur la période d'hivernage où la ravine était en eau.

	MES			Dépôt		Erosion totale
	Vmes étiage (l)	Vmes crue (l)	P mes (kg)	V dép (l)	P dép (kg)	P tot (kg)
Janvier	0.71	116.79	188.00	12.82	11.92	199.92
Février	4.02	57.48	98.40	4.12	3.83	102.23
Juillet	5.65	370.00	601.04	406.98	378.49	979.53
Août	0.00	331.50	530.41	349.55	325.08	855.49
Septembre	0.29	792.82	1268.98	442.71	411.72	1680.70
Octobre	75.00	4660.00	7576.00	511.73	475.91	8051.91
Novembre	83.84	6480.39	10502.77	464.54	432.02	10934.79
Décembre	156.00	1507.00	2660.80	108.00	100.44	2761.24
						25565.81

Tableau 16: Volumes et poids de MES et de matériaux charriés en 2008 au droit de la station Mansarde aval

On estime ainsi la quantité totale de matières solides transitant sur cette période à 25 tonnes de matières sèches environ. La surface contributive principale concernée par le sous-bassin versant drainé étant de 2,40 ha de bananeraie, ceci équivaut à une perte en terre de l'ordre de 10 tonnes de MS/ha/an, en réalité 3 à 20 tonnes de MS/ha/an si nous tenons compte des incertitudes de mesure.

Ce résultat, à prendre avec précaution, permet néanmoins de donner un ordre de grandeur des quantités de terre qui peuvent être emportées sur ce secteur de tête de bassin versant¹⁹.

¹⁹ P. Saffache estime, sur le territoire de la baie du Marin, que 2 km² de parcelles cultivées en maraîchage libèrent 26 000 tonnes de sédiments par an, contre 24 tonnes pour 3 km² de terres pâturées (Desse, Saffache, 2005).

Nous retiendrons également que la part du charriage représente moins de 10 % du transport solide total, et que ce résultat influe directement sur les transferts de chlordécone puisque la molécule est préférentiellement adsorbée sur les particules fines transportées par suspension.

IV.2 Estimation des flux de chlordécone transitant par Mansarde aval

IV.2.1 Estimation de la quantité transportée par l'eau brute

La concentration moyenne en chlordécone des eaux brutes (moyenne sur les échantillons eaux brutes en crue et en suivi mensuel) est de 0.45 µg/L à Mansarde aval. Nous proposons ci-après une estimation du flux de chlordécone F_{CLD} sur une année hydrologique :

$$F_{CLD} = [CLD] * V_H = 0.45 / 1000000 * 6700 * 1000.$$

D'où : **$F_{CLD} = 3 \text{ g/an}$**

Cette estimation, qui se base notamment sur une stabilité des teneurs en chlordécone, donne un ordre de grandeur des flux de chlordécone. De l'ordre de trois grammes par an, ce départ de chlordécone est très faible lorsqu'on le compare au stock de chlordécone estimé dans les sols. Ce résultat rejoint les premières études sur le comportement des grands types de sols rencontrés sur la Guadeloupe et la Martinique (Cabidoche et al. 2006). Il démontre que les sols présents sur le bassin de Mansarde sont relativement contaminants par rapport aux andosols notamment, et expliquent en partie les contaminations observées sur le milieu marin environnant.

IV.2.2 Estimation de la quantité transportée en solution

Le flux de chlordécone transportée à l'année par voie dissoute peut être approché par la formule :

$$F_{\text{cld solution}} = F_H * [CLD]_{\text{solution}}$$

Où F_H = flux hydrique dans la ravine (m^3/an)

$[CLD]_{\text{solution}}$ = concentration en chlordécone en solution (g/m^3) (valeur moyenne)

$[CLD]_{\text{solution}} = 0.3 \text{ µg/L}$ (ou mg/m^3) (valeur moyenne en suivi mensuel)

Le volume d'eau transitant en période d'étiage, c'est-à-dire pour des débits inférieurs à 1 l/s, est estimé à 2 500 m^3 , d'après l'étude statistique des débits relevés dans la ravine et présentée dans le chapitre 3 (37 % des débits à moins de 1 l/s). $F_H = 2500 \text{ m}^3/\text{an}$

D'où **$F_{\text{CLD solution}} = 0.75 \text{ g/an}$**

IV.2.3 Estimation de la quantité transportée par les MES

Le flux de chlordécone transportée à l'année par voie particulaire peut être approchée par la formule :

$$F_{\text{CLD adsorbée}} = F_S * [\text{CLD}]_{\text{adsorbée}}$$

Où F_S = flux d'éléments solides dans la ravine (t MS/an)
 $[\text{CLD}]_{\text{adsorbée}}$ = teneur moyenne de la terre en chlordécone (mg/kg)
 (valeur moyenne)
 $[\text{CLD}]_{\text{adsorbée}} = 0.293 \text{ mg/kg}$ (ou g/t) en moyenne.

Nous avons présenté dans le paragraphe IV.1. que $F_S = 25$ tonnes de MES /an

D'où **$F_{\text{CLD adsorbée}} = 6.7 \text{ g/an}$**

Remarque : Ce calcul ne prend pas en compte les mécanismes vus précédemment qui interviennent lors des pluies (désorption, dissolution des particules solides).

La somme $F_{\text{CLD solution}} + F_{\text{CLD adsorbée}}$ est différente de celle calculée à partir des concentrations sur eaux brutes (F_{CLD}), contrairement à ce que la loi de conservation de la masse (et par extension ici des flux) peut laisser attendre. Il n'est cependant pas étonnant de ne pouvoir établir de relation entre ces trois valeurs qui résultent de données ne provenant pas des mêmes matrices et donc des mêmes protocoles de mesure. Les intervalles d'incertitudes sont larges et ont été cumulés dans les calculs exposés ci-dessous, si bien qu'il est difficile de donner une estimation quant au flux de chlordécone transporté au sein de la ravine Mansarde.

Néanmoins, ces premiers calculs exploratoires indiquent que le transport solide est le vecteur majoritaire de la chlordécone dans les premiers cours d'eau. De plus, au vu des stocks de chlordécone qui ont été estimés sur les parcelles contaminées, ces résultats corroborent les évaluations selon lesquelles la chlordécone sera encore présente dans les sols pendant des dizaines voire des centaines d'années (Cabidoche et al., 2006). L'approche territoriale développée ci-dessous prend en compte les différents résultats de l'étude afin d'amorcer une réflexion sur les préconisations opérationnelles à apporter face à ces constats.

IV.3 Approche territoriale : liens entre résultats terrestres et maritimes

En première approche, les résultats de l'étude démontrent et confirment le lien terre-mer des contaminations exprimées dans les différents compartiments de l'environnement. En effet, le bassin versant de Mansarde, sur lequel des bananeraies sont cultivées depuis les années 70, fait l'objet de transferts des parcelles contaminées vers le réseau hydrographique superficiel. Il s'ensuit des teneurs en chlordécone de l'ordre de 0,1 à 0,5 $\mu\text{g/l}$ en tête de bassin versant et des teneurs environ 10 fois inférieures à l'exutoire de la rivière principale du bassin (Mansarde Catalogne). Les sédiments marins présentent des teneurs comprises entre 2 et 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids brut. Les organismes marins peuvent quant à eux, selon les espèces, présenter des teneurs souvent 10 à 20 fois supérieures aux teneurs relevées dans les sédiments. La contribution du transport solide et la capacité de concentration de la molécule chez les organismes marins sont donc mises en avant dans le présent rapport.

Les niveaux de concentration dans les sédiments marins démontrent également, face aux concentrations relevées au droit de l'exutoire de la rivière Mansarde Catalogne, que des processus de concentration se produisent au contact de cette matrice. L'hypothèse selon laquelle des modifications de liaisons entre molécule, eau et particules (débris végétaux, particules de terre...) pourraient s'observer dans cette zone d'interaction terre-mer est ainsi posée. En effet, les phénomènes de sorption mis en évidence en amont du bassin versant pourraient évoluer au contact d'une matrice de sédiments et d'eau saumâtre (interaction eau douce – eau salée). Des expérimentations sont mises en perspectives dans le paragraphe consacré à cet effet.

Les résultats récents (Bertrand et al., 2009) ayant mis en évidence que les niveaux de contamination des sédiments et des organismes diminuent en fonction de la distance par rapport à la frange côtière sont également à prendre en compte dans cette approche globale. En effet, la courantologie générale de la baie du Robert, avec des courants de surface entraînés par les vents dominants de la façade atlantique, maintient les zones de dépôts sédimentaires en fond de baie. Il s'agirait donc de la principale zone d'émission de la contamination dans la baie et les réseaux trophiques associés. Cela renforce d'une part la nécessité de mieux connaître les processus à l'œuvre dans cette zone d'interaction, mais engage d'autre part à accorder une attention encore plus poussée aux zones qui peuvent jouer un rôle tampon dans les voies de transfert. Les mangroves et les zones humides constituent bien des zones remarquables dans les processus de régulation du cycle de l'eau, qu'il convient de considérer dans une approche systémique. Leur évolution future conditionnera en partie le devenir des flux d'eau et de sédiments transitant des parties terrestres jusqu'aux zones côtières associées.

IV.4 Perspectives de recherche suite à l'étude

IV.4.1 Perspectives de recherche

Les études réalisées dans le cadre de ce projet ont permis d'illustrer les phénomènes d'érosion des sols et de partition de la chlordécone dans le transfert de cette molécule de la tête des bassins versants agricoles vers les exutoires. La contribution conjointe du transport dissous et particulaire a été mise en évidence dans le cadre d'événements extrêmes mais fugaces. Prolonger et augmenter l'effort de recherche pour mieux comprendre les processus en jeu apparaît indispensable.

Le présent rapport conforte l'importance à accorder au flux particulaire dans le transfert de la chlordécone. L'expérience acquise au cours du programme permet de mieux cerner les limites minorant les interprétations, notamment dans le suivi des premières phases de crue. Ni les écoulements permanents (hors période de crue) ni la répartition à l'équilibre entre leur part solide et leur part liquide n'ont été estimés. Le transport par charriage n'a été approché qu'après des crues jugées significatives, surestimant leur importance car sous-estimant la mobilité du sédiment en période normale ou lors de crues mineures. La sélection de bassins versants plus importants et donc plus représentatifs de l'exportation vers la marge océanique permettrait un équipement de stations sédentaires (mesure, prélèvement automatique, plage à sédiment) aux exutoires. Des bassins versants, identifiés par leur cohérence pédologique, pourraient être instrumentés pour estimer la pollution secondaire en fonction de l'érosion en tête de bassin.

La fraction particulaire comprend des matières en suspension de nature variable, pour l'essentiel héritées des sols érodés. L'affinité de la chlordécone pour les sols est partiellement due à son affinité pour la matière organique, ce qui justifie l'adsorption de la chlordécone sur les colloïdes. En outre, l'estimation de l'exportation labile est hors de portée des moyens déployés jusqu'alors. En résumé, hormis lors des crues importantes où la fraction particulaire abonde, il n'existe pas de données voire de dispositif permettant d'estimer le flux sortant de chlordécone pour la Martinique.

Les zones identifiées pour leur vulnérabilité aux pollutions secondaires le sont au regard de l'érosivité des sols et de leur exposition à la chlordécone. Trois types de sols sont affectés : les ferrisols (compacts ou fersiallitiques), les allophanes et, dans une moindre mesure, les sols à halloysite. Des sous-bassins versants exclusivement entaillés dans des sols allophaniques (andosols) et ferrisols existent dans le bassin versant du Galion (commune de Trinité) et de Cacao (commune du Robert). Ils pourraient être étudiés pour déterminer le comportement de chaque substrat. L'importance du couvert dans les flux engendrés peut également y être étudiée en regard de la pression immobilière et agricole présente.

Dans la perspective d'une étude pluriannuelle de durée moyenne, il apparaît que la variabilité interannuelle peut être ponctuellement accrue par des phénomènes exceptionnels. Le carottage dans des sites sélectionnés pour la qualité de leur sédimentation (régularité et importance) peut permettre de contourner l'incertitude du maintien d'un effort de suivi à longue échéance. Les dimensions des bassins versants interdisent aux sédiments terrestres de posséder de telles qualités à l'inverse des archives sédimentaires du domaine marin. Au sein du sédiment, des consortia bactériens s'étagent en fonction de leur substrat de respiration et de la labilité de la matière organique. Il s'agit des étapes initiales de la formation des roches sédimentaires d'où le nom du phénomène (diagenèse précoce). Les espèces bactériennes de ces communautés sont capables de dégrader des molécules qui leur est individuellement impossible d'altérer. L'étude croisée des indicateurs de diagenèse précoce et de sédimentation (isotopes) devrait permettre de déterminer la rémanence de la chlordécone sous l'effet de l'enfouissement et de l'activité biologique.

Considérant les travaux réalisés dans le cadre de la présente étude mais aussi de la littérature sur la contamination de la faune benthique ou démersale, une attention particulière devra être portée aux interactions biota-sédiment à l'interface eau-sédiment. A cette fin, les fermes aquacoles d'eau douce peuvent être sélectionnées comme lieux d'expérimentation. La contamination des espèces benthiques endogées est probablement la base de l'alimentation des espèces élevées en fermes aquacoles (pas de nourrissage en ferme d'eau douce).

Sur la partie maritime :

La présence de chlordécone dans les espèces marines pêchées en Martinique indique qu'il existe un transfert de la molécule depuis le milieu terrestre vers le milieu marin. Sur les 6 espèces étudiées, la langouste blanche (espèce détritivore) est la plus contaminée. Les poissons carnivores présentent des niveaux qui dépassent parfois la limite maximale de chlordécone admissible dans les produits de la mer. Seuls les poissons herbivores et les espèces d'élevage, alimentées de formulations du commerce non contaminées, présentent des niveaux de contamination très bas, à la limite des seuils

de quantification. Malgré le nombre réduit de prélèvements réalisés, ces résultats indiquent une capacité des organismes marins à concentrer la chlordécone. La grande variabilité des niveaux de contamination observés semble être en partie liée à la biologie des espèces. Ainsi, l'alimentation pourrait représenter une voie importante de contamination des poissons et crustacés marins, même si la contamination par le sédiment n'est pas à exclure, puisque les organismes benthiques analysés apparaissent plus contaminés que les espèces pélagiques.

Il est important de signaler que ces résultats confortent l'option de développement de la pisciculture marine en baie du Robert, activité qui reste épargnée par la pollution par la chlordécone.

A partir de ces résultats il serait possible d'évaluer l'ordre de grandeur de l'exposition potentielle à la chlordécone des consommateurs de produits de la mer. La situation la plus préoccupante, celle qui correspondrait au pire cas théorique, serait celle d'un gros consommateur (200 g de produits de la mer par jour) de produits qui seraient systématiquement contaminés au plus haut niveau, soit $1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (poids humide). L'apport en chlordécone par la consommation de produits de la mer serait alors de $200 \mu\text{g}$ par jour soit environ 7 fois plus que la dose maximale admissible, tous aliments confondus. Ce calcul sommaire démontre, sur une situation extrême théorique, l'acuité de la préoccupation vis-à-vis de la chlordécone en Martinique.

Ces résultats sont limités à la baie du Robert et restent insuffisants pour représenter l'état de la contamination des espèces exploitées autour de l'île de la Martinique. Depuis septembre 2007, l'inquiétude vis à vis d'intoxication à la chlordécone s'est amplifiée en Martinique. Dès le printemps 2008, l'Ifremer, par sa Délégation au Robert et ses équipes des laboratoires thématiques de métropole, s'est engagé dans cet effort de recherche. Un état de la contamination a été dressé, basé sur un large échantillonnage des principales espèces exploitées, réalisé en huit zones du littoral de la Martinique (des approches très comparables ont été menées en Guadeloupe). Les données ont été complétées par des résultats acquis par d'autres services de l'Etat (Bertrand *et al.* 2009).

Malgré les efforts déjà accomplis, les connaissances sur le devenir et les effets de la chlordécone sur l'environnement marin restent encore très limitées. Ainsi, malgré des interdictions de pêche de certaines espèces dans certains secteurs, les modalités de contamination de la faune halieutique sont mal connues et il n'est pour l'instant pas possible de prédire la persistance de la contamination dans ce milieu. Dans ce contexte, l'Ifremer s'est d'ores et déjà engagé dans plusieurs nouvelles actions visant à fournir des connaissances essentielles à une meilleure appréhension du risque de contamination dans le domaine marin.

Une étude sur le devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques côtiers martiniquais (Chloretro) a débuté en septembre 2009. Elle vise à identifier les voies d'entrée de la chlordécone dans les réseaux trophiques ainsi qu'à appréhender sa diffusion grâce à plusieurs modèles de chaînes trophiques. Un second projet concernant l'étude de l'historique de la contamination des sédiments littoraux des Antilles par la chlordécone (Chlosed) débutera en 2010. Il s'agira d'une part de caractériser au plus près la succession des flux de contamination vers la mer depuis l'arrêt de l'utilisation de la molécule, et d'autre part, de décrire les dépôts sédimentaires à l'échelle d'un ensemble de baies, afin d'apprécier l'extension de la diffusion de la molécule dans le milieu marin.

Bien que complémentaires pour une meilleure caractérisation des processus de transfert et de contamination de la faune halieutique, ces deux projets pourraient être complétés pour permettre une compréhension plus globale de la biogéochimie de la chlordécone. Il serait notamment pertinent de caractériser le comportement de la chlordécone (majoritairement associée au matériel particulaire) à l'interface milieu aquatique terrestre / milieu marin. Compte tenu de sa spécificité, cette étude pourrait faire l'objet d'un nouveau partenariat entre les équipes du CEMAGREF et de l'IFREMER.

IV.4.2 Eléments de perspectives opérationnelles :

La prise en compte des résultats de l'étude peut également s'opérer dans une optique d'aide à la décision, en termes de gestion du risque de contamination et des enjeux sanitaires et environnementaux afférents. L'ensemble des travaux menés sur les processus de transfert et de voies de contamination doit permettre d'alimenter les réflexions et débats sur les futurs possibles d'un dispositif de gestion d'un tel risque. A ce titre, des scénarios d'évolution peuvent être réalisés selon une approche prospective et permettre de dégager des tendances ou des orientations d'actions à mettre en œuvre.

Les résultats liés aux phénomènes d'érosion et au transport solide, et notamment leur variabilité spatio-temporelle, peuvent constituer des éléments d'aide à la décision dans une optique de limitation de tels phénomènes. Ainsi, les travaux antérieurs menés selon une approche plus qualitative avaient permis de caractériser et de hiérarchiser les secteurs selon leur niveau de vulnérabilité à l'érosion (Pinte, 2006). L'analyse quantitative développée dans ce projet permet de compléter ces éléments de connaissance vis-à-vis des phénomènes à l'œuvre et leur variabilité temporelle. Ainsi, les différences observées entre un transport solide par charriage (majoritaire en début d'hivernage) ou par suspension (majoritaire en fin d'hivernage) sont à mettre en corrélation avec le fait que les particules les plus fines (en suspension) sont les plus fortement concentrées. Les techniques de lutte anti-érosive qui peuvent être préconisées sont donc à relier avec ce type de résultats.

La limitation des dépôts de terre contaminée, par des techniques de couverture des sols et d'entretien de cours d'eau, suggérerait de « confiner » la pollution sur les secteurs où elle est détectée. Les techniques d'ingénierie écologique avec génie végétal, les agrosystèmes avec plantes de couverture et les techniques de rétention / décantation des eaux pluviales seraient requises dans ce cas. Un accompagnement technique et socio-économique est néanmoins indispensable pour développer de tels outils de lutte anti-érosive. A contrario, l'aggravation des phénomènes d'érosion (via l'accélération des écoulements par imperméabilisation de nouvelles surfaces, ou l'augmentation des cumuls et/ou intensités des pluies) tendrait à prévoir une accélération des dépôts de terre et de la contamination associée. Le devenir des sédiments marins constituerait dans ce second cas une préoccupation pour les gestionnaires et décideurs.

Les deux exemples de scénarios ci-dessus permettent d'illustrer la nécessité d'une coordination des acteurs dans le temps et dans l'espace afin de pouvoir dégager des orientations sur une telle problématique. Le contexte d'incertitudes qui entoure nombre de domaines dans les sociétés contemporaines sur les plans sanitaires, environnementaux et économiques, incite également à prendre certaines mesures de précaution et de prévention vis-à-vis de risques non suffisamment évalués. C'est ainsi qu'au regard des plans de suivi mis en œuvre par les services de l'Etat sur le littoral de la Martinique, des mesures de prévention et de suspension des activités de pêche ont été mises en œuvre dans certaines zones côtières (arrêté préfectoral n° 09-02960 du 22 septembre 2009).

Les actions préventives qui découleront d'éléments d'aide à la décision dans le domaine sanitaire (exemple de préconisations pour l'alimentation des fruits et légumes selon leur degré de concentration de la molécule) doivent être accompagnées de mesures liées à la régulation des flux de chlordécone. Si des connaissances restent à acquérir dans ce domaine, de telles préoccupations conduisent cependant à étudier des programmes d'actions à l'échelle des zones côtières. Enfin, toutes ces mesures devront faire l'objet d'un accompagnement sur le plus long terme, car les enjeux environnementaux répondent à des processus biophysiques sur des échelles de temps plus grandes. Les enjeux sanitaires et économiques qui se font sentir à plus court terme nécessitent de poursuivre les efforts de recherche tout en prenant soin d'opérer un accompagnement des parties prenantes dans l'approche systémique préconisée.

Conclusion

Les modalités de transfert de la chlordécone dans les eaux superficielles ont été appréhendées par un réseau de mesure en tête de bassin versant. La caractérisation du transfert depuis les sols vers les premiers cours d'eau a permis de montrer l'influence de la granulométrie des matières solides, supports majoritaires de la molécule lors des événements de crue, dans l'adsorption et la concentration de la molécule. Ce facteur est corrélé à la nature et à l'origine des particules, majoritairement issues de l'érosion progressive observée dans la ravine sinuant à travers les parcelles de bananeraies. La variabilité temporelle du transport solide et la répartition entre transport par suspension et par charriage donne donc à voir les variations de flux de la chlordécone, cette corrélation ayant été majoritairement mise en avant lors d'évènements de crue importants.

Les résultats des travaux menés sur le site atelier du Robert mettent en évidence des teneurs élevées en chlordécone en tête de bassin versant et participent à la contamination des eaux et des sédiments sur les parties aval du bassin jusqu'à la zone littoral associée. Les ordres de grandeur obtenus démontrent en effet que les flux de chlordécone n'impliquent pas de variation significative du stock parcellaire d'une année sur l'autre. Ces flux sont néanmoins, dans des sols considérés comme à capacité de relargage « intermédiaire », à l'origine d'une contamination de certaines espèces emblématiques de la faune aquatique marine. Ainsi dans la baie du Robert, les données acquises dans le cadre du projet ont depuis été complétées par une campagne de diagnostic sur le pourtour du littoral de la Martinique. Les niveaux de contamination de certaines espèces halieutiques varient suivant les espèces et leur répartition géographique. Pour ces espèces, l'alimentation semble un mode de contamination prépondérant. Certaines zones littorales en fond de baies recouvrent à ce titre des enjeux de santé publique liés à la consommation d'espèces marines contaminées.

L'approche territoriale retenue répond à des préoccupations de gestion intégrée des eaux et des milieux aquatiques à l'échelle d'une zone côtière. Elle incite à poursuivre les mesures au niveau des embouchures des bassins versants contaminés. Parmi les perspectives de recherche suite à l'étude, l'évaluation des flux de chlordécone à l'exutoire de deux bassins versants, par des méthodes d'échantillonnage passif, s'appuiera sur les dynamiques de transfert mises en évidence lors des crues. L'étude du transfert de la molécule à travers les réseaux trophiques de la baie est une piste complémentaire qui sera couplée à une caractérisation de la dynamique hydro-sédimentaire de la baie. Ces orientations feront également l'objet d'une coordination des actions afin de conserver la cohérence d'ensemble du dispositif de recherche.

Dans une optique plus opérationnelle, les risques de transfert vers les zones où se révèle la toxicité et l'écotoxicité de la molécule prendront appui sur les résultats acquis ou en cours d'acquisition. Les possibilités de régulation des transferts de la chlordécone des parcelles contaminées vers les eaux superficielles, sans occulter les départs vers les eaux souterraines ou de sub-surface qu'il convient pour l'heure de mieux caractériser, constituent des enjeux à débattre entre l'ensemble des parties prenantes. Enfin, eu égard aux différents travaux en cours dans le cadre du plan national chlordécone sur la contamination des différents compartiments environnementaux, il convient une nouvelle fois de souligner l'extrême variabilité des résultats obtenus. Les rapprochements des résultats obtenus par l'ensemble des équipes de recherche mériteront d'être accentués afin d'améliorer la métrologie de ce contaminant.

REFERENCES

Références Internet :

<http://www.inra.fr/agritox/php/fiches.php> :

AGRITOX : Base de données du Comité de Liaison Eau-Produits Antiparasitaires d'Agritox, de la FAO.

www.afes.fr :

ASSOCIATION FRANCAISE POUR L'ETUDE DU SOL

[http://www.iedom.fr/doc/NotExp41 Martinique filiere banane.pdf](http://www.iedom.fr/doc/NotExp41_Martinique_filiere_banane.pdf)

VIANNEY A. (2007) : La filière banane en Martinique : enjeux et perspectives. Institut d'Emissions des Departements d'Outre-Mer.

http://www.ecologie.gouv.fr/IMG/pdf/rapport_pesticides_chlordecone_antilles.pdf

[http://musalit.inibap.org/pdf/IN010181 fr](http://musalit.inibap.org/pdf/IN010181_fr) :

GOLD C.S., MESSIAEN S., (2000) : Parasites et ravageurs des Musa : Fiche technique n°4 : Le charançon du bananier, *Cosmopolites sordidus*.

<http://lesrapports.ladocumentationfrancaise.fr/BRP/054000630/0000.pdf>

GAUMAND C., GRAVAUD A., VERDELON X., VERNEREY M. (2005) : Rapport d'enquête : Evaluation des actions menées en rapport avec la présence de chlordécone et autres pesticides organochlorés en Guadeloupe et Martinique.

Références bibliographiques :

ABARNOU A., BOCQUENE G. (2008) Gestion agroenvironnementale intégrée du risque de contamination de la ressource halieutique par les produits phytopharmaceutiques. Cas du transfert de la chlordécone dans la baie du Robert (Martinique). Contamination des ressources halieutiques par la chlordécone, contribution IFREMER.

AFSSA (2003) Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'évaluation des risques liés à la consommation de denrées alimentaires contaminées par la chlordécone en Martinique et Guadeloupe.

AFSSA - (2005). Première évaluation de l'exposition alimentaire de la population martiniquaise à la chlordécone. Propositions de limites maximales provisoires de contamination dans les principaux aliments vecteurs. Août 2005

AFSSA - (2005). Avis de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments relatif à l'actualisation des données scientifiques sur la toxicité de la chlordécone en vue d'une éventuelle révision des limites tolérables d'exposition proposées par l'AFSSA en 2003. AFSSA - 6 septembre 2007.

AFSSA - (2005). Avis de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments concernant un projet d'arrêté relatif à la teneur maximale en chlordécone que ne doivent pas dépasser certaines denrées d'origine végétale et animale pour être reconnues propres à la consommation humaine. - Afssa - 10 octobre 2005.

AFSSA - (2007). Actualisation de l'exposition alimentaire à la chlordécone de la population antillaise. Evaluation de l'impact de mesures de maîtrise des risques

BARRIUSO E., BAER U., CALVET R. (1991). Effets de matières organiques solubles sur la rétention d'herbicides par les sols. Dans *XXI^e Congrès du Groupe Français des Pesticides. Vandoeuvre les Nancy, 22-23 mai 1991*. Cité dans Margoum (2003).

BARRIUSO E., HOUOT S. (1992). Rapid mineralization of the s-triazine ring of atrazine in soils in relation to soil management. *Soil Biol. Biochem.* Cité dans Domange (2005)

BARRIUSO E., CALVET R. (1992). Soil type and herbicides adsorption. *Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol.46, pp117-128*.

BARRIUSO E., CALVET R., CHIAVON M., SOULAS G. (1996). Les pesticides et les polluants organiques des sols : transformation et dissipation. Cité dans Domange (2005)

BARRIUSO E., HOUOT S., SERRA-WITTLING C., (1997). Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pesticide science. 49:66-75*. Cité dans Domange (2005).

BERTRAND J. A., ABARNOU A., BOCQUENE G., CHIFFOLEAU J. F. & REYNAL L., (2009). Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises. Campagnes 2008 en Martinique et en Guadeloupe. Ifremer, Martinique. <http://www.ifremer.fr/docelec/doc/2009/rapport-6896.pdf>. 136 p.

BROSSMAN M., KOHLER K., TERREL C. (1978). Mitigation feasibility for the Kepone-contaminated Hopewell/James River Areas. U.S. Environmental Protection Agency. EPA-440/5-78-004.

BOCQUENÉ G. et A. FRANCO (2005). Pesticide contamination of the coastline of Martinique. *Mar. Poll. Bull.*, 51: 612-619

CABIDOUCHE Y-M., JANNOYER M., VANNIERE H. (2006). Conclusions du Groupe d'Etude et de Prospective. « Pollution par les organochlorés aux Antilles ». Aspects agronomiques. *Contributions CIRAD INRA*

CHIOU C.T. ; PETERS L.J., FREED V.H.(1979). Partition coefficients and bioaccumulation of selected organic chemicals. *Environmental science and technology. 11 :475-478*. Cité dans Margoum (2003).

COAT S., BOCQUENÉ G., GODARD E., (2006). Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordecone in Martinique. *Aquat.Living Resour.*, 149, 181-187, 2006.

COSANDEY C. (1997). Genèse des crues “Cévenoles” et fonctionnement hydrologique de bassins élémentaires de moyenne montagne. Dans *Les bassins versants expérimentaux de Draix, laboratoire d'étude de l'érosion en montagne, Actes du séminaire Draix-LeBrusquet-Digné*, 29-40.

DAWSON, G. W., W. C. Weimer et S. J. Shupe (1979). "Kepone-A case study of a persistent material." *The American Institute of Chemical Engineers (AIChE) Symposium Series* 75(190): 366-374. Cité dans Cabidoche et al. (2006).

DOHERTY P.J., WARREN G.F. (1969). The adsorption of four herbicides by different types of organic matter and a bentonite clay. *Weed research*, 9 :20-26. Cité dans Margoum (2003).

DOMANGE (2005). Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et du Bassin Versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin). Thèse soutenue le 31/03/2005 pour l'obtention du titre de Docteur de l'ULP. 284 pp.

DESIAIAH, (1981). Interaction of chlordécone with biological membrans. *Journal of toxicology and environmental health*. 8 vol 5/6 . 719-730.

DESSE M., SAFFACHE P., (2005). Les littoraux antillais : des enjeux de l'aménagement à la gestion durable. Ibis Rouge Editions, 116 p.

Environmental Health Criteria 43. *Chlordecone : International programme on chemical safety*. Genève : United Nations Environment Programme – International Labour Organisation – World Health Organization, 1984. 18 p.

GAILLARDON P., CALVET R., ROUGETET E., GAUDRY J.C. (1978). Etudes préliminaires du rôle de la nature des matières organiques dans les phénomènes d'adsorption des herbicides. *Ann. Agron.* 29(3) :243-256. Cité dans Margoum (2003).

GAO J.P., MAGUHN J., SPITZAUER P. (1997). Sorption of pesticides in the sediment of Teufelsweiher pond (South Germany). *Water Research*. 31(11):2811-2819. Cité dans Margoum, 2003)

GAO J.P., MAGUHN J., SPITZAUER P. (1998). Sorption of pesticides in the sediment of Teufelsweiher pond (South Germany). *Water Research*. 31(11):2811-2819. Cité dans Margoum, 2003)

JABLONSKI et al. (1996). *FEMS microbial*. 139,169-173.

KARICKHOFF S.W. (1979). Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research*, 13 :241-248. Cité dans Margoum (2003).

KENAGA E.E. (1980). Predicted bioconcentration factors and soil sorption coefficients of pesticides and other chemicals. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 4 : 26-38.

LE DÉAULT J. Y. & C. PROCCACIA, (2009). Rapport sur les impacts de l'utilisation de la chlordécone et des pesticides aux Antilles : bilan et perspectives d'évolution. OPECST, Paris. Assemblée nationale N° 1778, Sénat N° 487. 223 p.

LENNARTZ B., LOUCHART X., VOLTZ M., ANDRIEUX P. (1997). diuron and simazine losses to runoff water in mediterranean vineyards. *Journal of environmental quality* 26: 1493-1502. Cité dans Domange (2005).

LEONARD R.A. (1990). Pesticide movement into surface waters in Ed CHENG H.H. Pesticides in the soil environment : Processes, impacts and modeling SSSA Book series : 9 :303-349. Cité dans Domange (2005)

LEONARD R.A., LANGDALE G.W., FLEMING W.G. (1979). herbicide runoff from upland piedmont watersheds-data and implications for modeling pesticide transport. *Journal of environmental quality* 8(2): 223-229. Cité dans Domange (2005)

LICKFELDT D.W., BRANHAM B.E. (1995). Sorption of non-ionic organic compounds by Kentucky bluegrass leaves and thatch. *Journal of environmental quality*. 24: 950-985. Cité dans Margoum (2003).

LOUCHART X. (1999). Transferts de pesticides dans les eaux de surface aux échelles de la parcelle et d'un bassin versant viticole. *INRA/ENSAM Laboratoire de science du sol*. Montpellier, Ecole Nationale Supérieure agronomique de Montpellier. 263pp.

LUELLEN D.R., VADAS G.G., UNGER M.A. (2006) - Kepone in James River fish: 1976-2002. *Sc. Total Environ.* 358 :286-297.

MARGOUM C. (2003). Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulement dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique. Thèse soutenue le 10/12/2003 pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université Joseph Fourier-Grenoble I. 253pp + annexes.

MINGELGRIN U., GERSTL Z. (1983). Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *Journal of environmental quality*. 12(1): 1-11. Cité dans Margoum (2003).

MONTI, D. (2005). Etude du niveau de contamination des organismes aquatiques d'eau douce par les pesticides en Guadeloupe, 27 p.

NIVET, A.C. (2007). Dynamique de transfert de la chlordécone du bassin versant vers le milieu récepteur marin. Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du titre d'ingénieur agronome de l'ENSAR soutenu le 20/09/2007.

ORNDORFF, SA. COLWELL, RR. (1980). Effect of Kepon on estuarin microbial activity. *Microbial ecology*. 64357-358.

PERFECT, J. (1980). The environmental impact of DDT in the tropical agro-ecosystem. *Ambio* 9116-21.

PINTE, K. (2006). Diagnostic de l'érosion sur le bassin versant de la Baie du Robert (Martinique). Mémoire de fin d'étude pour l'obtention du titre d'ingénieur agronome de l'INA P-G (AgroParisTech) soutenu le 08/09/2006.

PNUE, (2006) - Rapport du Comité d'étude sur les polluants organiques persistants. Descriptif des risques liés au chlordécone. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.2

SCHIAVON M., MALTERRE F., PERRIN-GANIER C., (2000). Drained plots : a method for evaluating pesticide transfert by water as function of soil type, climatic conditions and pesticide physico-chemical properties. In : Pesticide/Soil interactions, Some current research methods. INRA. J . Cornejo, P. Jamet coord. ISBN 2 7380 0922 0, 361-367. Cité dans Dispositif 2 - Bassin versant « la Bouzule » : Processus de transfert des pesticides, 2001.

SOUTHWICK L.M., GRIGG B.C., FOUSS J.L., KORNECKI T.S. (2003). Atrazine and metolachlor in surface runoff under typical rainfall conditions in Southern Louisiana. *journal of agricultural and food chemistry* 51: 5355-5361. Cité dans Margoum (2003).

WALKER (2003). Adsorption and degradation from the laboratory to the realworld. In: XII Symposium Pesticide Chemistry. Piacenza Italie. 4-6 juin 2003: 1-6. Cité dans Margoum (2003).

WAUCHOPE R.D.(1978). The pesticide content of surface water draining from agricultural fields –a review. *Journal of environmental quality*. 7(4): 459-472. Cité dans Margoum (2003).

WOIGNIER T, Braudeau E, Doumenc H, Rangon L (2005). *J. Sol-Gel Sci. Techn.* 36:61. Cité dans Document de soumission B du projet ANTI-CHLOR à l'ANR. Eco-toxicologie et nouvelles stratégies pour la biodégradation de la Chlordécone aux Antilles. Etude de la Contamination des Hydrosystèmes Littoraux Oxiqes et Réduits

WOIGNIER T, Primera J, Duffours L, Dieudonné P, Raada A (2008). *Micropor. Mesopor. Mat.* 109, 370. Cité dans Document de soumission B du projet ANTI-CHLOR à l'ANR. Eco-toxicologie et nouvelles stratégies pour la biodégradation de la Chlordécone aux Antilles. Etude de la Contamination des Hydrosystèmes Littoraux Oxiqes et Réduits.

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Chronologie et objectifs des différents projets menés par le CEMAGREF –PRAM sur la Baie du Robert

ANNEXE 2 : Critères utilisés pour décrire les produits phytosanitaires

ANNEXE 3 : Cartographie statistique de la contamination des sols en chlordécone

ANNEXE 4 : Réalisation de profils de sol

ANNEXE 5 : Caractéristiques de la ravine Mansarde

ANNEXE 6 : Caractéristiques physico-chimiques de la chlordécone et valeurs de bioconcentration

ANNEXE 7 : Protocole du PRAM pour la préparation des échantillons de sol

ANNEXE 8 : Retour sur les techniques de prélèvement et de conservation : tests de validité des méthodes utilisées

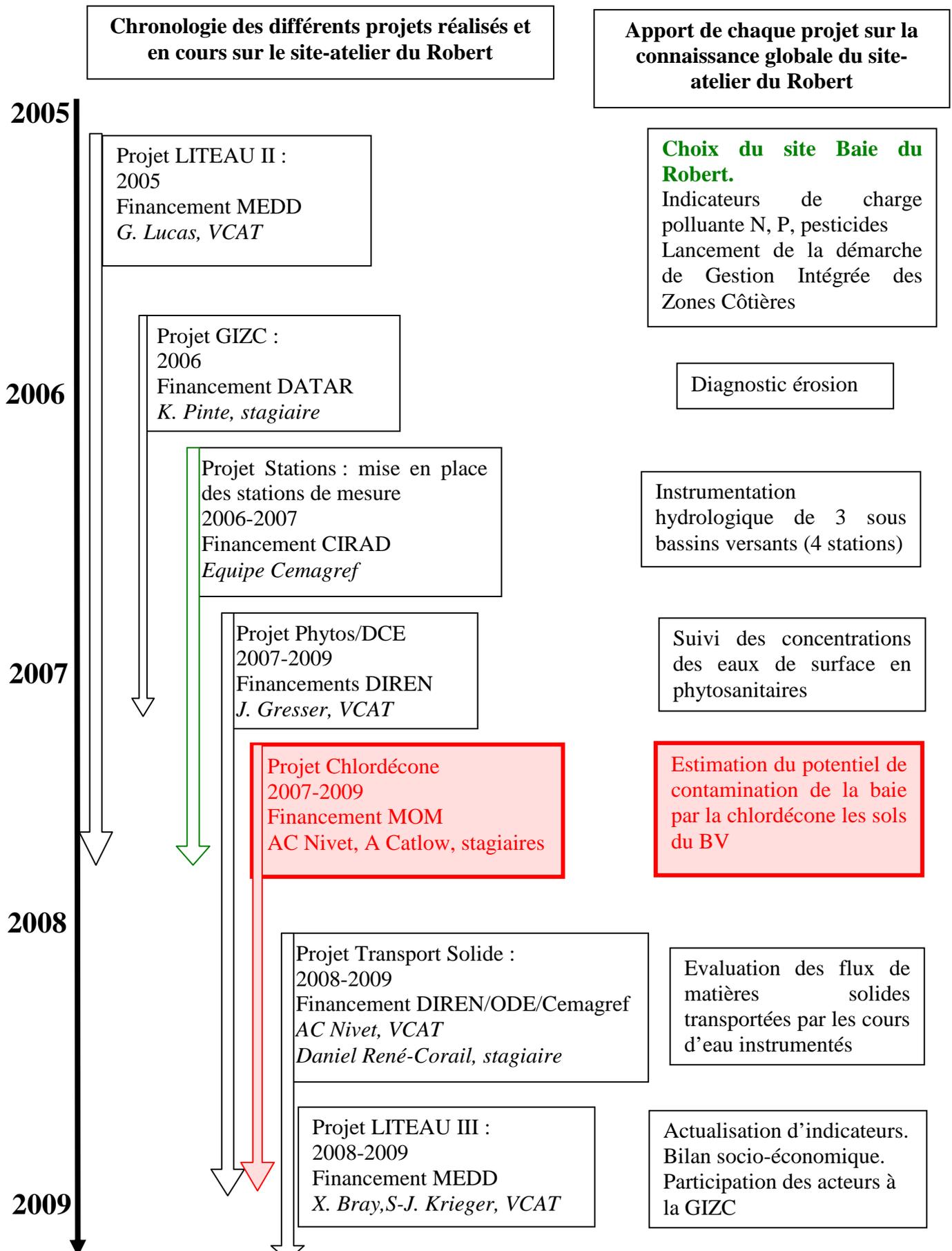
ANNEXE 9 : Synoptiques sur les méthodes d'analyse de micropolluants

ANNEXE 10 : Existence d'un biais lié à la quantité de terre disponible pour analyse

ANNEXE 11 : Bilan des prélèvements et résultats

ANNEXE 12 : Carte d'identité géographique du bassin de Mansarde

ANNEXE 1 : Chronologie et objectifs des différents projets menés par le CEMAGREF-PRAM sur la Baie du Robert



ANNEXE 2 : Critères utilisés pour décrire les produits phytosanitaires

Sources : Base de données du Comité de Liaison Eau-Produits Antiparasitaires d'Agritox, de la FAO. Les lignes surlignées indiquent les classes correspondant à la chlordécone (en jaune, paramètres obtenus dans la littérature, en bleu, résultats de l'étude)

Log Koc	Classe
< 1	très mobile
1-2	mobile
2-3	assez mobile
3-4	faiblement mobile
4-5	à peine mobile
> 5	immobile

Le coefficient de partage eau/sol Koc

DT 50	Classe
< 20 jours	facilement dégradable
20 à 60	assez dégradable
60 à 180	légèrement dégradable
> 180	très légèrement dégradable

La demi-vie DT 50

Solubilité (mg/L, à 20°C)	Classe
< 0, 10	Non soluble
0,1 - 1	Légèrement soluble
1 - 10	Moyennement soluble
10 - 100	Assez soluble
> 100	Fortement soluble

La solubilité

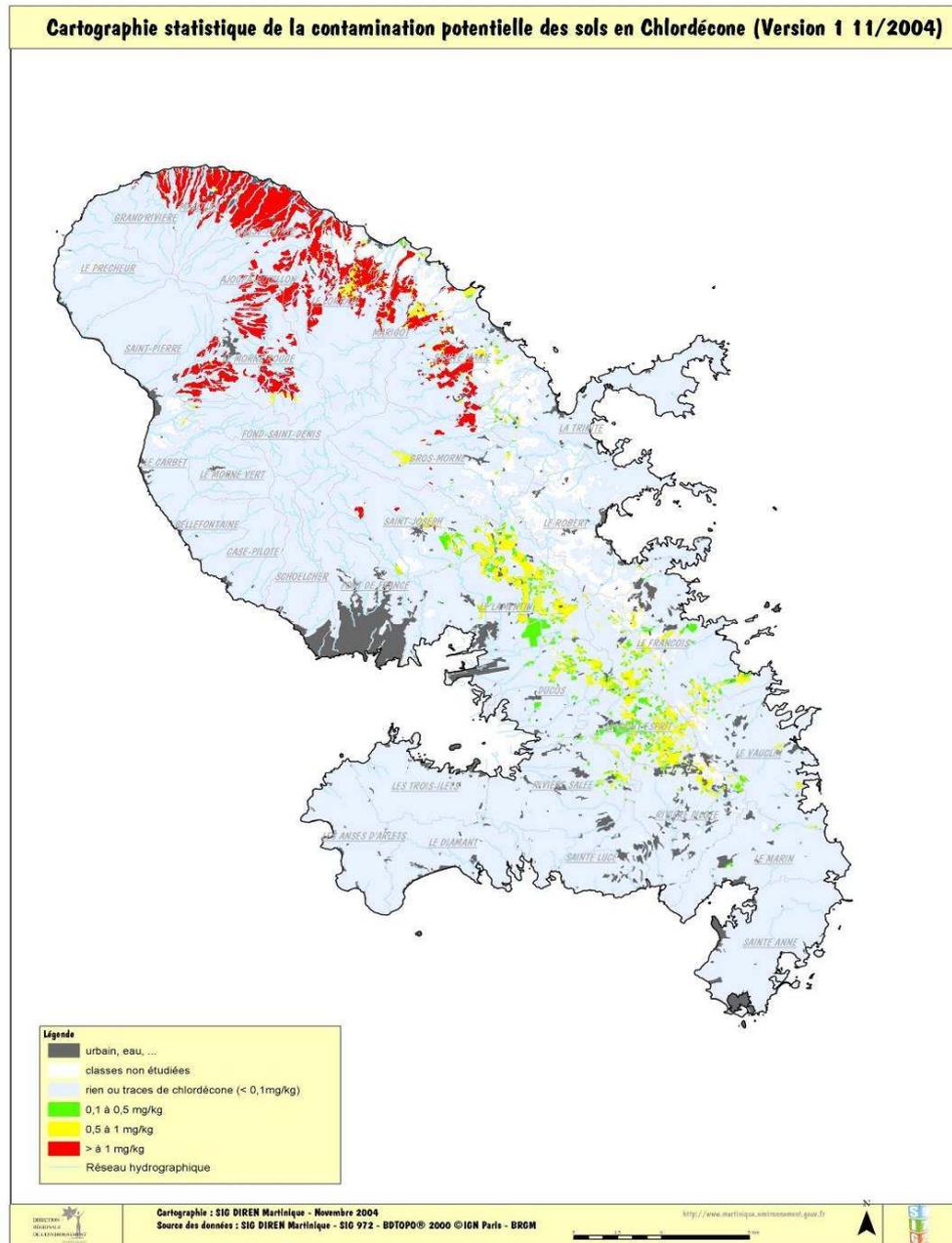
GUS	Classe
GUS>2,8	Substances actives sont considérées comme lessivables
GUS<1,8	Substances actives sont considérées comme non lessivables

(Source BRGM)

Indice de GUS = $[\log(DT50)] \cdot [4 - \log(Koc)]$, avec DT50 en jour et Koc en L/kg

Indice de GUS (Groundwater Ubiquity Score)

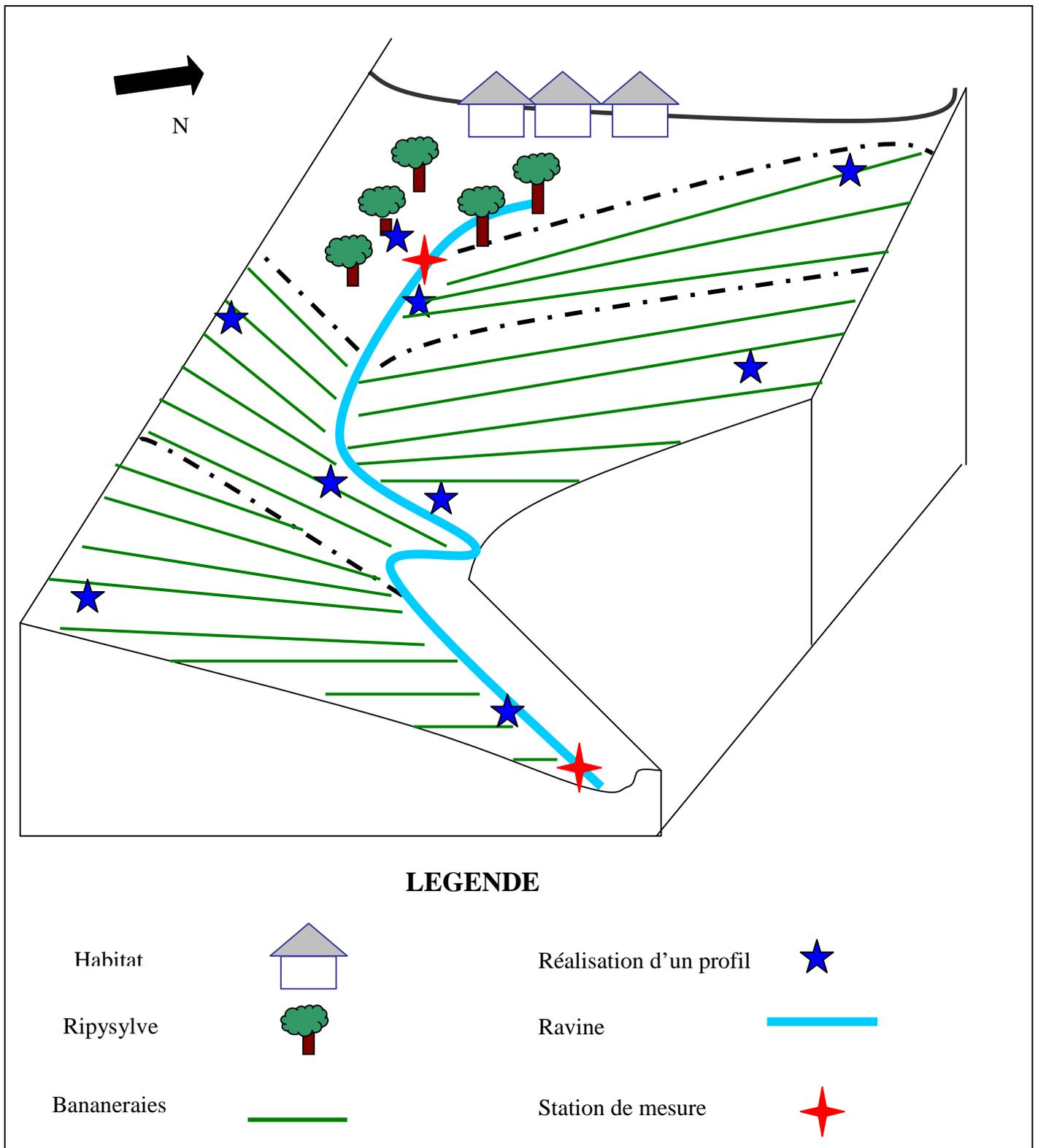
ANNEXE 3 : Cartographie statistique de la contamination des sols en chlordécone. BRGM – CIRAD – IRD



Source : Site de l'association SIG 972 :
<http://194.199.98.78/cartes/diren/GP-A3-Chlordecone.jpg>

ANNEXE 4 : Réalisation de profils de sol

1. Bloc diagramme schématique du Bassin Versant Mansarde : Localisation des profils de sol



2. Profil « type » de sol des bananeraies Mansarde. Observation directe à la ravine après rafraîchissement.



H0 : surface. Grumeleux, matière organique en décomposition

H1 : plus compact, argileux. Agrégats aux arêtes tranchantes. Signes d'hydromorphie (concrétions)

H2 : plus argileux. Agrégats aux arêtes tranchantes, + de traces d'hydromorphie

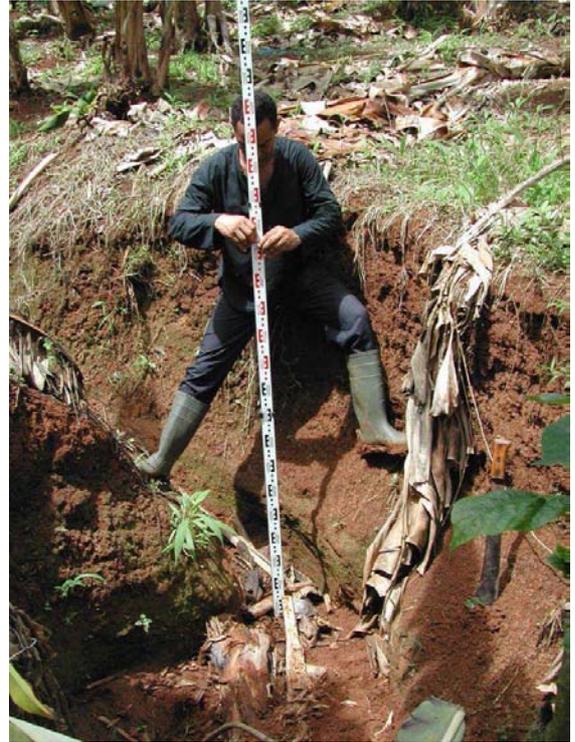
H3 : tuf volcanique très altéré (à environ 1m)

Dépôt de sédiments charriés lors des crues (fond de la ravine)

ANNEXE 5 : Caractéristiques de la ravine Mansarde



1. Aspect général de la ravine Mansarde.



2. Profil en long de la ravine Mansarde : 400m de linéaire, 12% de pente moyenne.

3. Illustration de l'aspect temporaire de l'écoulement



Débit : 0 L/s



Débit : 70 L/s

ANNEXE 6 : Caractéristiques physico-chimiques de la chlordécone et valeurs de bioconcentration

Tableau 1 : Propriétés physiques et chimiques de la chlordécone.

Rapport du Comité d'étude sur les polluants organiques persistants. Descriptif des risques liés à la chlordécone. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.2

Propriété	Unité	Valeur	Source
Formule brute		C ₁₀ Cl ₁₀ O	
Poids moléculaire	g/mole	490,6	
Aspect à température et pression normales		Solide cristallin de couleur allant du fauve au blanc	CIRC, 1979 ¹
Pression de vapeur	Pa	3,0.10 ⁻⁵ (25 °C) < 4,0.10 ⁻⁵ (25 °C) 4,0.10 ⁻⁵ (25 °C)	Kilzer, I <i>et al.</i> , 1979 ² CIRC, 1979 ¹ HSG 41, PISC, 1990
Solubilité dans l'eau	mg/l	0,35-1,0 * 1-2 2,7 (25 °C) 3,0	HSG 41, PISC, 1990 EHC 43, PISC, 1990 Kilzer, I <i>et al.</i> , 1979 ² Kenaga, 1980
Point de fusion	°C	350; (décomposition)	CIRC, 1979 ¹
Point d'ébullition	°C	Aucune donnée disponible	
Log K _{oe}		4,50 5,41	Howard, 1991 ¹ Hansch <i>et al.</i> , 1995 ²
Log K _{ae}		-6,69	Scheringer <i>et al.</i> , 2006
Log K _{co}		3,38-3,415	Howard, 19911
Constante loi de Henry	Pa m ³ /mol	5,45.10 ⁻³ , (25 °C) 2,53.10 ⁻³ (20 °C) 4,9.10 ⁻³ 2,0.10 ⁻²	Calculée ² Howard, 19911 Calculée ³ Calculée ⁴
Constante de réaction avec l'OH atmosphérique	cm ³ /molécule/s	≈ 0 (25 °C) ^j	Meylan & Howard, 1993 ²

* Il est possible qu'il s'agisse d'une valeur aberrante. Comme la source (HSG 41 du PISC) ne mentionne pas son origine, il est impossible de la vérifier. Le rapport EHC 43, qui est plus solide, indique la provenance de ses informations et utilise le chiffre de 1-2 mg/l qui est du même ordre de grandeur que ceux qu'on trouve dans les articles ayant fait l'objet d'examen critiques par d'autres experts. L'ATSDR cite la valeur de 3 mg/l trouvée par Kenaga.

1: Extrait du rapport US ATSDR, 1995

2: Extrait de la base de données accessible à l'adresse <http://esc.syrres.com/interkow/webprop.exe>

3: Calculée à partir de la plus grande des valeurs de la solubilité dans l'eau et de la plus petite des valeurs de la pression de vapeur données dans le tableau

4: Calculée à partir de la plus petite des valeurs fiables de la solubilité dans l'eau (1 mg/l) et de la pression de vapeur maximale données dans le tableau

Tableau 2.: Valeurs du facteur de bioconcentration pour la chlordécone.

Rapport du Comité d'étude sur les polluants organiques persistants. Descriptif des risques liés à la chlordécone. UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.2

Espèces	Durée de l'essai	Concentration de contaminant µg/l	BCF	Source
Algues vertes (<i>Chlorococcum sp.</i> , <i>Dunaliella tertiolecta</i>)	24 h	100	230-800	Walsh <i>et al.</i> , 1977
Algues vertes (<i>Chlorococcum sp.</i>)	48 h	40	6 000	Bahner <i>et al.</i> , 1977
Diatomées (<i>Thalassiosira guillardii</i> , <i>Nitzschia sp.</i>)	24 h	100	410-520	Walsh <i>et al.</i> , 1977
Crustacés (<i>Callinectes sapidus</i>)	96 h	110-210	6,2-10,4	Schimmel, 1977
Crustacé (<i>Palaemonetes pugio</i>)	96 h	12-121	425-933	Schimmel, 1977
Crustacés (<i>Palaemonetes pugio</i> , <i>Americamysis bahia</i>)	21-28 j	0,023-0,4	5127-13473	Bahner <i>et al.</i> , 1977
Crustacés (<i>Palaemonetes pugio</i>)	16 j	0,041	12094	Fisher & Clark, 1990
Huîtres (<i>Crassostrea virginica</i>)	19-21 j	0,03-0,39	9278-9354	Bahner <i>et al.</i> , 1977
Moucheron (<i>Chironomus tentans</i>)	14 j	11,8-169,2	21600	Adams <i>et al.</i> , 1985
Poissons (<i>Brevoortia tyrannus</i>)	1-18 j	0,14-1,55	2300-9750	Roberts & Fisher, 1985
Poissons (<i>Menidia menidia</i>)	1-28 j	0,08-0,8	21700-60200	Roberts & Fisher, 1985
Poissons (<i>Cyprinodon variegatus</i>)	28 j	< 0,02-1,9	3100-7115	Bahner <i>et al.</i> , 1977; Hansen <i>et al.</i> 1977
Poissons (<i>Leiostomus xanthurus</i>)	30 j	0,029-0,4	2340-3217	Bahner <i>et al.</i> , 1977
Poissons (<i>Pimephales promelas</i>)	56 j	0,004	16600	Huckins <i>et al.</i> , 1982 ²
Poissons (<i>Cyprinodon variegatus</i>)	Cycle de vie	0,041	1800-3900	Goodman <i>et al.</i> , 1982 ²

1: Toutes les valeurs citées proviennent de la base de données Ecotox (US EPA, 2006), sauf les deux² qui sont tirées du rapport EHC 43 (IPCS, 1984)

ANNEXE 7 : Protocole du PRAM pour la préparation des échantillons de sol

PREPARATION DES ECHANTILLONS DE SOL

Désignation	Rédaction	Vérification	Approbation
Nom :			
Fonction :			
Date :			
Signature :			

Modification à l'origine de cette version :

Version initiale

Document géré : non géré :

I. Objet et domaine d'application

Le présent mode opératoire a pour objet de décrire les conditions de préparation de l'échantillon de sol lors des prélèvements de contrôle ou de surveillance dans le but d'évaluer la contamination inter parcelle par le Chlordécone. La variabilité de la contamination moyenne entre les parcelles et au sein d'une même parcelle sera analysée pour 3 types de sol (andosol, ferrisol, sol brun rouille à halloysite), et pour des parcelles contaminées.

II. Principe de la méthode

L'échantillon après prélèvement est soumis aux différents traitements suivants :

- Séchage à l'air au hangar Horticulture (PRAM Petit Morne)
- Réduction des mottes
- Broyage mécanique
- Mélange de l'échantillon pendant 15 minutes
- Pesée de 200g de sol dans un sac plastique propre, thermo soudure du sac plastique
- Etiquetage avec la fiche de référence de l'échantillon (échantillon à expédier) en doublant d'un nouveau sachet plastique, thermo souder
- Préparation d'un double (200g + étiquette) dans les mêmes conditions
- Les échantillons seront expédiés au LDA 26 pour analyse

III. Documents associés

- I-M-26/CHIM : Mélangeur rotatif Chopin
- I-M-21/CHIM: Broyeur SR 200

IV. Abréviations

- °C : degré Celsius
- cm : centimètre
- g : gramme
- GREV : gestion des risques environnementaux
- kg : kilogramme

V. Moyens employés

Le matériel : (voir avec le laboratoire de chimie des sols pour la disponibilité de la salle 001 et de son matériels)

- Matériel pour la réduction des mottes : manuel (mortier, pilon, spatules) ou mécanique (disponible dans la salle 001).
- Broyeur mécanique : cet appareillage doit permettre le passage rapide de l'échantillon au travers du tamis tout en respectant la microstructure caractéristique des agrégats de l'échantillon de terre à analyser. (disponible dans la salle 001)
- Mélangeur de Chopin : appareil servant à homogénéiser les échantillons après tamisage ou broyage. (disponible dans la salle 001)
- La balance : (Mettler PE600 portable, sensibilité 0.1g) qui doit être équilibrée horizontalement (bulle au centre du cercle) en début de manipulation (disponible dans la salle 009)
- Matériel de nettoyage : balayette ou goupillon, aspirateur (voir avec le laboratoire de chimie des sols)
- La thermo soudeuse : Moulinex du laboratoire de Biochimie ou thermo soudeuse sous vide Audionvac VMS43 du laboratoire Post Récolte suivant les échantillons (disponible dans la salle 202)
- Feutre
- Etiquette
- Sacs plastiques

Les réactifs (en spécifiant les réactifs critiques)

- Alcool

Consignes de sécurité spécifiques

L'usage de gants jetables, de masque anti-poussières, de charlotte, de blouse, de bouchons d'oreilles et de chaussures de sécurité est obligatoire lors de la préparation des échantillons.

- La salle de broyage est dotée d'un extracteur de poussières devant être obligatoirement déclenché lors des broyages.

Etalon et Calibrage

Néant.

Processus Opératoire

- **Séchage**

La totalité de l'échantillon est étalée sur un sac plastique propre avec son étiquette, sur les tables ou sur les étagères pendant au moins une semaine afin de sécher à l'air libre au hangar Horticulture. L'échantillon est disposé sur un sachet plastique propre avec sa référence notée sur le plastique sur les tables ou les étagères installées.

- **Broyage et tamisage à 2mm**

L'échantillon est désagrégé manuellement au besoin d'un pilon dans un mortier (si les mottes sont trop grosses), puis il est passé au broyeur pour éliminer les agrégats. Éliminer les cailloux de l'échantillon pour ne pas endommager le broyeur (tamiser si nécessaire). Verser lentement l'échantillon ainsi préparé dans le broyeur mécanique.

- **Mélangeur**

Le broyat, recueilli dans le plateau est transvaser vers le récipient du mélangeur de Chopin pendant 10 à 15 minutes afin d'homogénéiser l'échantillon

Voir :

- I-M-26/CHIM : Mélangeur Chopin
- E-GD-05 Ext-2007-17/CHIM : Notice d'utilisation du mélangeur Chopin

- **Pesée**

L'échantillon de sol homogénéisé ainsi obtenu est pesé afin d'obtenir un poids compris entre 100g et 200g de sol. Il est alors introduit dans un sac plastique propre et thermosouder ou fermer à l'aide d'un nœud. Le reste de l'échantillon constitue alors un double qui est clairement identifié. L'échantillon destiné à être expédié est identifié (parcelle, numéro échantillon). L'ensemble de ces échantillons à expédier sont regroupés dans un unique sac accompagné d'une fiche de référence.

Conditions de conservation et d'élimination des échantillons

Les double des échantillons expédiés sont conservé dans un lieu sec jusqu'au retour des résultats analytiques, puis détruits si les résultats sont conformes.

ANNEXE 8 : Retour sur les techniques de prélèvement et de conservation : test de validité des méthodes utilisées

Nous reprenons ci-dessous les tests et expérimentations effectués dans le cadre de l'étude dans le but d'appréhender la fiabilité et la validité des résultats obtenus.

1. Vérification de la répétabilité des analyses

Le laboratoire départemental d'analyses de la Drôme (LDA26) annonce une précision de l'ordre de 38% pour tous les résultats de mesure de la chlordécone.

Deux échantillons identiques envoyés sous deux noms différents ont donné des résultats très proches (0.31 µg/L et 0.32 µg /L). Si cette seule répétition dans les analyses ne permet évidemment pas de valider tous les résultats, elle est tout de même rassurante. D'autres répétitions de la sorte devraient être effectuées pour valider l'ensemble des résultats²⁰.

2. Vérification des techniques de conditionnement des échantillons

Si la chlordécone ne subit pas de dégradation liée aux variations de température, il est cependant établi que les cinétiques de sorption varient selon la température. On peut donc légitimement se demander si la congélation induit un biais dans la répartition de la chlordécone entre les phases liquides et solides des échantillons. Pour répondre à cette interrogation, un plan d'expériences a été établi et mené avec le concours du CIRAD-PRAM.

Objectifs : Vérifier les hypothèses suivantes :

- Le conditionnement dans des bouteilles en verre ne modifie pas les teneurs mesurées en chlordécone
- La chlordécone ne se dégrade pas au cours du temps
- La congélation ne modifie pas les équilibres de sorption de la chlordécone

Méthode :

- Des échantillons sont prélevés dans une rivière proche (Petite Rivière) du centre de recherches, après des analyses préliminaires démontrant la présence de chlordécone dans ses eaux.
- On prélève 15 fois 500mL d'eau dans des flacons en verre 750mL remplies aux deux-tiers. Chaque bouteille est rincée trois fois dans l'eau prélevée avant le prélèvement.
- Les bouteilles sont numérotées. A chaque numéro correspond un traitement (conservation à température ambiante, au réfrigérateur (5°C) ou au congélateur).
- A intervalles de temps prédéfinis (T0, T0+24h, T0+5jours, T0+8 jours, T0+1mois), on réalise les analyses tel que le présente le calendrier en annexe 11.

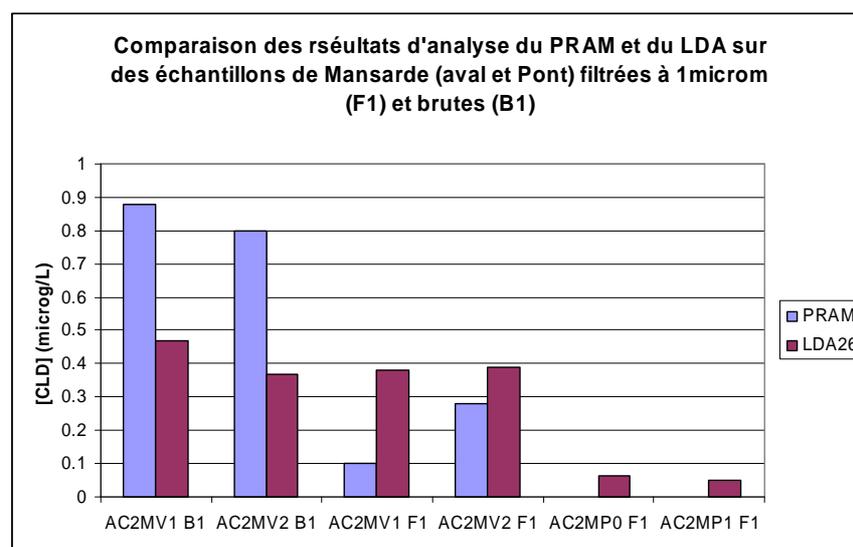
Le laboratoire du CIRAD n'est pas doté d'une accréditation pour les mesures de teneurs en chlordécone. Les résultats que nous avons obtenus présentent une très grande variabilité.

²⁰ Un travail d'intercomparaison a été initié également par l'IFREMER dans le cadre des analyses qu'il réalise sur les organismes et sédiments marins. Il devrait déboucher sur des questions de métrologie chimique initiant une collaboration avec les laboratoires d'analyses concernés et l'AFSSA.

Vérification de la concordance des résultats obtenus par le PRAM et le LDA26

Le Pôle de Recherche agro-environnementale de la Martinique (PRAM) ne dispose pas d'une accréditation pour les mesures de chlordécone, c'est pourquoi nous ne l'avons pas choisi comme laboratoire de référence. Cependant, l'ayant utilisé pour les manipulations de vérification de techniques de conditionnement et de prélèvement, nous avons cherché à vérifier que les résultats obtenus par les deux laboratoires pour les échantillons prélevés en crue étaient comparables.

Le diagramme ci-dessous présente les résultats obtenus suite aux analyses réalisées par le PRAM et le LDA 26.



Comparaison des résultats d'analyse obtenus au PRAM et au CIRAD

Ces résultats, discordants, permettent de souligner que les résultats obtenus par le PRAM présentent une plus grande variabilité que le LDA 26. Le seuil de détection est plus bas au LDA 26 qu'au PRAM (détection de chlordécone par le LDA pour les échantillons de Mansarde Pont).

Techniques de conditionnement

Les résultats montrent que la variabilité entre deux échantillons supposés identiques est très grande : sur 14 échantillons prélevés au même moment, une concentration moyenne de 1.0 g/L avec un écart-type de 0.9 g/L sont relevés.

Au moyen d'une analyse de variance à deux facteurs, nous avons testé l'hypothèse « pas d'effet du mode de conservation ni du temps passé » contre l'hypothèse contraire : il apparaît qu'on ne peut rejeter cette hypothèse. Aucun effet significatif ne s'est fait sentir, la variabilité n'est pas expliquée par le modèle testé.

Les résultats extrêmement variables entre des échantillons supposés identiques ont permis de prendre conscience d'une mauvaise manipulation du chromatographe : certains tubes mis à notre disposition pour analyse n'étaient pas compatibles avec les

réglages de la machine, et ne permettaient pas à la fibre de mesure de s’immerger complètement dans la solution à analyser.

Nous n’avons donc pas de résultats probants concernant cette partie.

Il est à noter toutefois que ces expériences ont permis au laboratoire du PRAM de poursuivre l’optimisation des techniques de mesure de la chlordécone. Il sera par la suite nécessaire de reprendre ces expérimentations.

Techniques de prélèvements

Nous nous sommes aussi interrogés sur les techniques de prélèvements. En effet la réalisation d’un échantillon nécessite 6 bouteilles d’eau et on ne peut prélever que dans deux bouteilles à la fois. On peut donc se demander si l’eau des 6 bouteilles est homogène. Pour tester le biais induit par un prélèvement d’un même échantillon en plusieurs fois, on compare les valeurs de concentrations en chlordécone dans 4 bouteilles prélevées « de manière habituelle » deux à deux et celles de 4 autres bouteilles remplies par l’eau récoltée en une fois à l’aide d’un grand bac plastique et agitée pour maintenir une homogénéité. Les échantillons sont respectivement numérotés AJ classique de 1 à 4 et AJ Bac de 1 à 4.

La technique du bac n’est pas utilisée au quotidien pour deux raisons : la matière du bac est en plastique (non recommandé pour la chlordécone) et ce n’est pas une technique recommandée par le guide de prélèvements en rivière rédigé par l’Agence de l’Eau Loire Bretagne. Cependant au vu des premiers résultats du test précédent (sur la conservation), nous avons été interpellés sur une variabilité importante qui ne pouvait être due qu’à notre technique de prélèvement ou une erreur d’analyse de la machine.

	AJ classique	Aj bac
Echantillon 1	0.633	0.437
Echantillon 2	0.375	0.392
Echantillon 3	0.435	0.507
Echantillon 4	0.566	0.538
moyenne	0.50225	0.4685
écart-type	0.1181	0.0662

Tableau : Résultats bruts des analyses pour la vérification des techniques de prélèvement

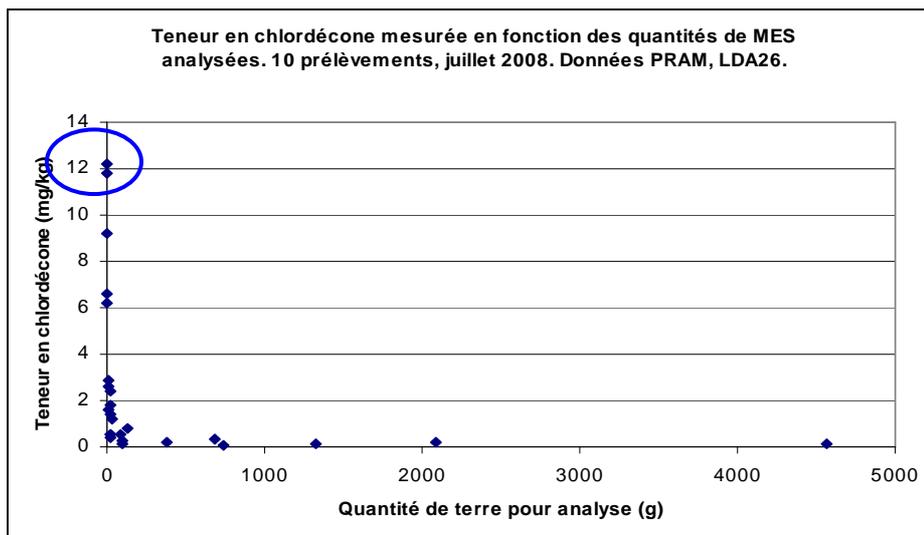
Ces résultats, bien que reposant sur de faibles échantillons, laissent penser que la technique de prélèvement utilisée dans le cadre de l’étude, à l’aide de deux bouteilles de prélèvement, permet d’obtenir un échantillon relativement homogène et composite de l’instant de crue où il est réalisé.

ANNEXE 10 : Existence d'un biais lié à la quantité de terre disponible pour analyse

Il est apparu au retour d'analyse que les mesures n'ont pas toutes été effectuées sur la même quantité de matière en suspension. Certaines extractions (AC1MV1 pour la classe de MES de taille comprise entre 1 et 1.6 μm et AC3MV5 pour la classe granulométrique de taille comprise entre 1.6 et 2.7 μm) ont été réalisées à partir de 2mg de MES et indiquent des teneurs extrêmement élevées en chlordécone (plus de 10 mg/kg). Ces valeurs ont donc été écartées pour le traitement des données dans le cadre de l'étude.

	masse MES disponible pour analyses (mg)			Teneur en chlordécone mesurée (mg/kg)		
	>2.7	>1.6	>1	>2.7	>1.6	>1
AC1MV1		125	1.9		0.79	11.78
AC2MV1	2086		30.7	0.204		1.2
AC2MV2	681		18.4	0.32		1.78
AC2MP0		93.2	17.6		0.13	0.55
AC2MP1		88.6	21.3		0.53	0.52
AC3MV1	4566	18.3	10.9	0.11	2.4	1.6
AC3MV2	1328	4.5	12.1	0.11	9.2	2.6
AC3MV3	739	4.1	22.9	0.05	6.2	1.4
AC3MV5	379	3.6	7.8	0.18	12.2	2.9
AC3MP	98.4	2.3	22	0.28	6.6	0.39

Résultats d'analyse de chlordécone sur les matières en suspension, lien avec la masse disponible pour analyse



Mise en évidence d'un biais lié à la quantité de MES disponible pour l'analyse

Il apparaît grâce à cette analyse que la teneur en chlordécone n'est pas indépendante de la quantité de MES disponible pour analyse : lorsque la quantité de matière en suspension est inférieure à 10mg, les teneurs en chlordécone sont extrêmement importantes.

Pour de futures études, ce point fera l'objet d'une attention particulière en ajustant les protocoles de prélèvement afin que le laboratoire d'analyse dispose de davantage de matières en suspension à analyser (au moins 10mg), ou de modifier le protocole d'analyse (supprimer la filtration intermédiaire à 1.6 μm). La deuxième solution semblerait appropriée : elle permettrait en outre d'augmenter la quantité de matières en suspension disponible pour l'analyse de la classe granulométrique de plus faible taille.

Les données surlignées dans le premier tableau n'ont donc pas été utilisées pour l'analyse : ces résultats, obtenus avec moins de 10 mg de substrat pour extraction, n'ont pas été retenus compte tenu du biais lié au protocole de mesure et des valeurs surestimées qui en ressortent.

ANNEXE 11 : Bilan des prélèvements et résultatsTableau a : Evaluation des teneurs en chlordécone dans les sols parcellaires et matériaux constitutifs de la ravine Mansarde (en mg/kg de Matière Sèche) :

Analyses sur sédiments et berges de la ravine Mansarde

Date	Heure	Prélèvements	Résultat (mg/kg MS)
30/06/2008	8h00	Berges	0,15
30/06/2008	8h00	Sédiments lits	0,1
01/08/2008	11h08	AC3 Sédiments	0,16
29/08/2008	17h00	AC4 Sédiments	0,129

Analyses sur les trois parcelles du sous-bassin Mansarde

Date	Prélèvements	Résultat (mg/kg MS)	Parcelle
06/11/2006	Sol - haut	0,54	
06/11/2006	Sol - bas	0,38	
05/06/2007	P10030	0,42	P1
05/06/2007	P13060	0,13	P1
05/06/2007	P20030	0,35	P2
05/06/2007	P23060	0,1	P2
05/06/2007	P30030	0,5	P3
05/06/2007	P33060	0,11	P3

Tableau b : Teneurs en chlordécone dans le sédiment superficiel en baie du Robert

Zone de prélèvement	% Matière sèche	Chlordécone	
		$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids brut	$\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids sec
Riv. Gaschette, Juillet 07	45,5	7,34	16,1
Août 07	27,8	4,67	16,8
	32,4	2,25	6,9
Riv. Mansarde, Juillet 07	55,4	2,56	4,6
Août 07	61,9	2,39	3,9
	28,2	11,13	39,5
Riv. Cacao, Juillet 07	41,7	10,46	25,1
Août 07	74,9	11,56	15,4
	67,7	2,11	3,1

Tableau c : Teneurs en chlordécone sur les différentes matrices analysées (prélèvements CEMAGREF – analyses LDA 26) :

Résultats exprimés en µg/l pour l'eau et en mg/kg de poids sec.

Suivi Crue Mansarde aval

Date	Heure	Niveau (mm)	Prélèvements	Eau brute (µg/l)	Eau filtrée <1,6µm (µg/l)	Eau filtrée <1µm (µg/l)	MES>2,7µm (mg/kg)	1,6µm<MES<2,7µm (mg/kg)	1µm<MES<1,6µm (mg/kg)	MES > 1 µm (mg/kg)
03/07/2008	7h38	8	AC1MV1	0,31	0,35	0,24		0,79	11,78	0,79
16/07/2008	19h54	41	AC2MV1	0,47	0,45	0,38	0,204	0,141	1,2	0,215
16/07/2008	20h34	17	AC2MV2	0,378	0,45	0,39	0,32	0,317	1,78	0,32
31/07/2008	11h23	220	AC3MV1	1,23	0,035	0,023	0,11	2,4	1,6	0,127
31/07/2008	12h20	80	AC3MV2	0,29	0,15	0,033	0,11	9,2	2,6	0,11
31/07/2008	12:46	62	AC3MV3	0,25	0,59	0,17	0,05	6,2	1,4	0,114
31/07/2008	13h12	49	AC3MV4	0,71	0,4	0,48	0,19	1,35	0,43	0,2
31/07/2008	16h46	18	AC3MV5	0,57	0,45	0,32	0,18	12,2	2,9	0,18
29/08/2008	11h59	132	AC4MV1	0,39		0,11			0,154	0,154
29/08/2008	12h18	87	AC4MV2	0,53		0,19			0,237	0,237
29/08/2008	12h38	58	AC4MV3	0,48		0,25			0,287	0,287
29/08/2008	13h09	45	AC4MV4	0,51		0,32			0,378	0,378
29/08/2008	16h53	47	AC4MV5	0,73		0,42			0,51	0,51
03/10/2008	17h20	12,8	AC5MV1	0,24		0,18			0,477	0,477

Valeurs exclues

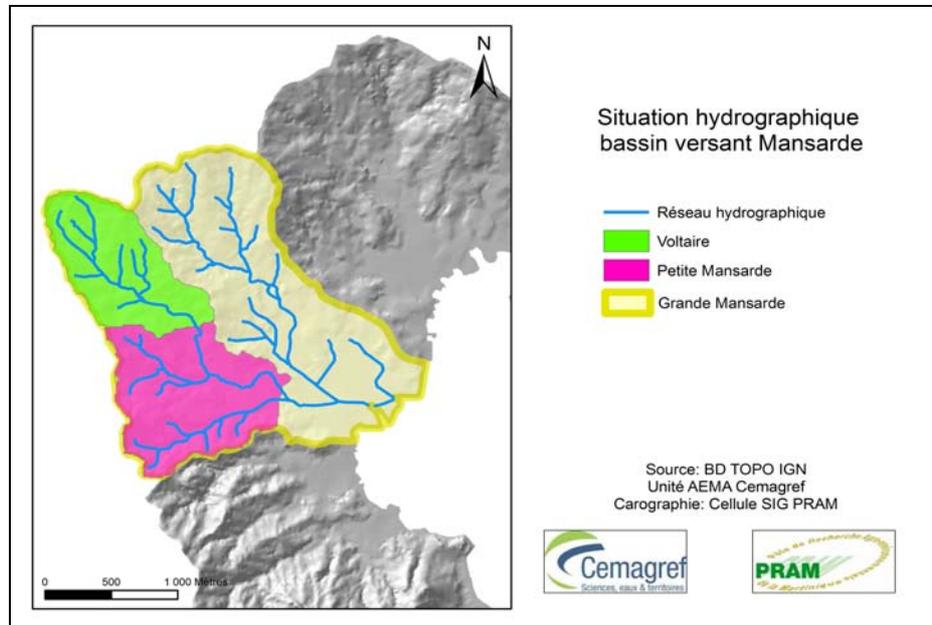
Moyenne (1)	0,506	0,359	0,250	0,166	0,416	0,667	0,293
Ecart-type (2)	0,259	0,181	0,142	0,087	0,336	0,525	0,192
Rapport (1)/(2)	0,512	0,503	0,566	0,525	0,807	0,787	0,656

Tableau d : Contamination des poissons et des crustacés par la chlordécone ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ chair humide)

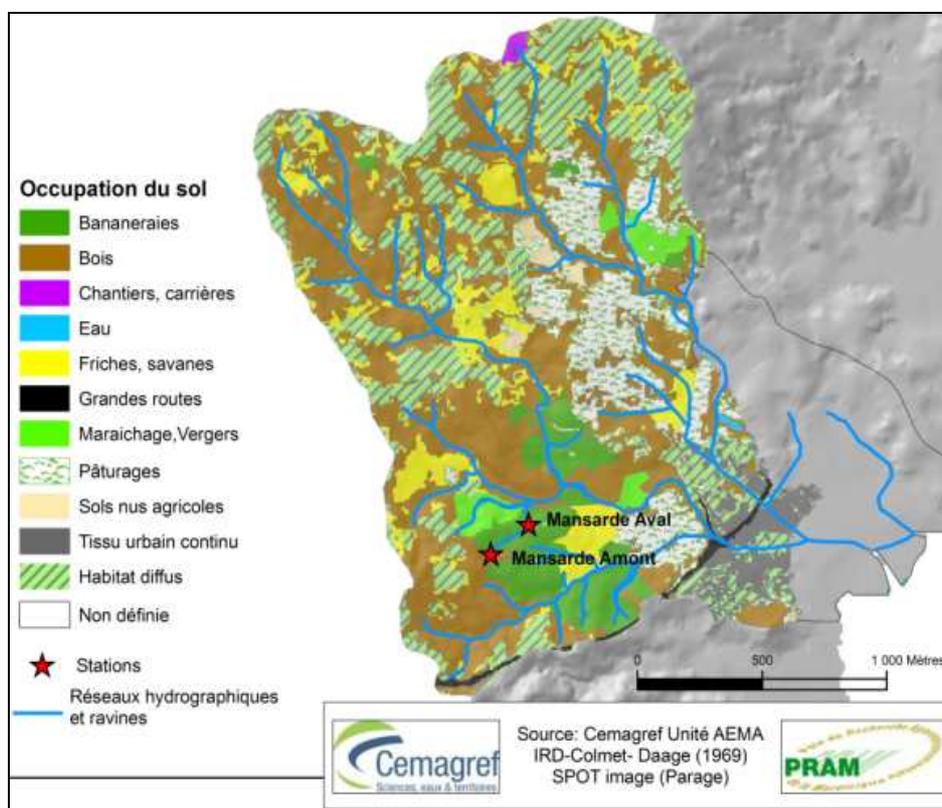
	Chirurgien <i>Acanthurus chirurgus</i>	Sarde <i>Ocyurus chrysurus</i>	Marignan <i>Holocentrus rufus</i>	Vivaneau <i>Lutjanus apodus</i>	Langouste <i>Panilurus argus</i>	Ombrine <i>Sciaenops ocellatus</i>
Nombre de mesures	5	4	5	3	5	5
	0,2	2,8	26	29	24,9	0,05
	1,5	4,1	37	5,5	1060	0,03
	0,8	9,0	69	20	102	0,04
	0,5	9,1	6,6		7,9	0,06
	3,6		2,6		45	0,02
Moyenne	1,3	6,2	28,3	18,1	248	0,04
Médiane	0,8	6,5	25,9	20,0	45	0,04
Min.	0,2	2,8	2,6	5,5	8	0,02
Max.	3,6	9,1	69,3	28,9	1060	0,06

ANNEXE 12 : Carte d'identité géographique de Mansarde

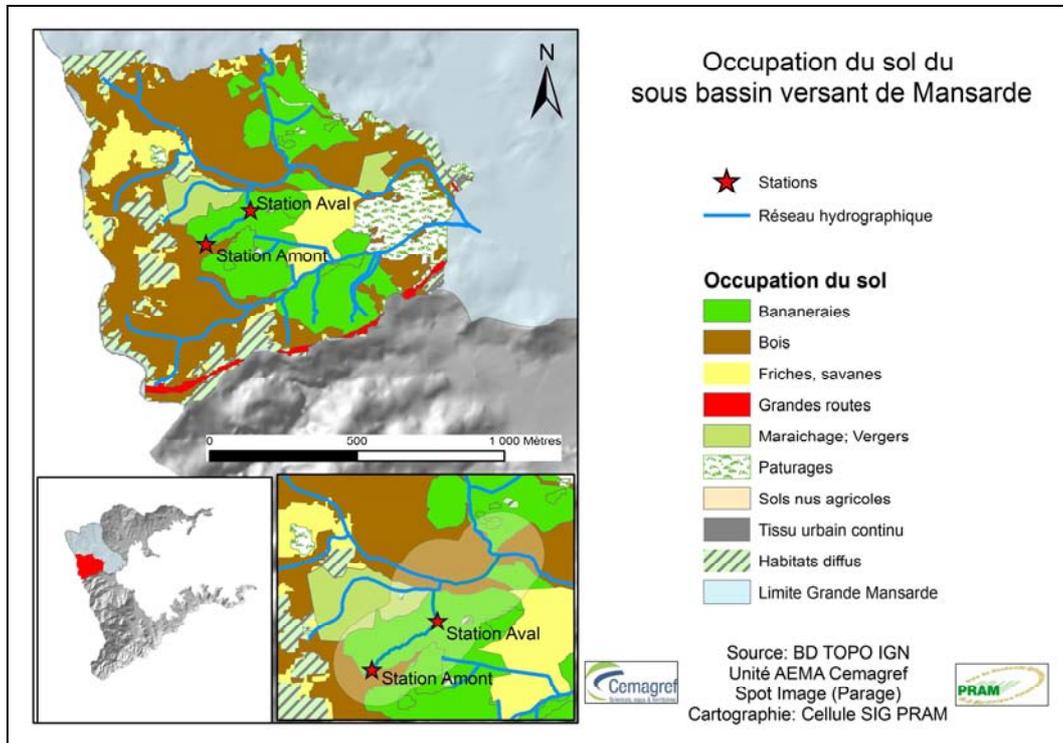
La carte ci-dessous permet de situer les deux sous bassins versant de « Voltaire » et « Petite Mansarde » (dénommé sous-bassins de Mansarde dans le rapport) inclus dans le bassin de « Grande Mansarde » ou « Mansarde Catalogne ». Ce bassin d'une superficie de 4,20 km² est drainé par un réseau hydrographique de 18, 25 km.



L'occupation du sol est majoritairement représentée par des bois avec une surface de 147,7 ha, l'habitat diffus avec 68,6 ha et la culture de la banane avec 26,6 ha.



Le sous bassin versant de la rivière Mansarde (Petite Mansarde) est compris entre $60^{\circ}57'44''$ et $60^{\circ}57'4.05''$ de longitude Ouest et entre $14^{\circ}40'43.68''$ et $14^{\circ}40'2.55''$ de latitude nord. Sa superficie est de 1,12 km². Les stations à Mansarde sont respectivement situées à 59 m de hauteur en amont et à 33 m en aval. L'occupation du sol est donnée ci-dessous et est constituée soit de bois et friche (Mansarde Amont), soit de bananeraies (Mansarde Aval).



La distance séparant Mansarde Amont de Mansarde Aval est d'environ 200 mètres. Cette distance lui confère une pente d'environ 13%.

