

Recherche des voies de contamination des écosystèmes marins côtiers de la Martinique par le

chlordécone

Projet ChloAnt



Vue aérienne de la baie du Galion (La Trinité, Martinique).

Fiche documentaire

Titre du rapport : Recherche des voies de contamination des écosystèmes côtiers de Martinique par le chlordécone	
Référence interne : RBE/BIODIVENV/2020-01 Diffusion : <input type="checkbox"/> libre (internet) <input checked="" type="checkbox"/> restreinte (intranet) – date de levée d’embargo : AAA/MM/JJ <input type="checkbox"/> interdite (confidentielle) – date de levée de confidentialité : AAA/MM/JJ	Date de publication : 2020/07/24 Version : 1.0.0 Référence de l’illustration de couverture IGN, BD ORTHO® 70 cm, 2013-2014 Langue(s) : Français
Résumé/ Abstract : <p>Le projet ChloAnt a pour objectif l’amélioration des connaissances sur les voies de contamination des écosystèmes côtiers par le chlordécone (CLD). L’étude a été réalisée sur le site pilote de la Baie du Galion en Martinique connu pour sa forte exposition au CLD. Le premier volet a consisté à suivre pendant une année les concentrations en CLD en rivière sur une station, et en mer, sur trois stations situées sur une radiale côte-large. Dans un premier temps, la méthodologie des échantillonneurs passifs intégratifs (EPI) a été mise en œuvre pour le dosage des plus faibles concentrations en mer. Dans le deuxième volet, la contamination en CLD a été mesurée dans les différents maillons de la chaîne trophique et sur les trois écosystèmes côtiers: mangrove, herbier et récif. L’échantillonnage a été réalisé en saison sèche et en saison humide pour étudier la saisonnalité de la contamination en lien avec les apports du bassin versant. Les résultats ont mis en évidence une forte variabilité des flux de CLD liée principalement au débit de la rivière. La contamination du milieu ambiant et de la faune marine suivent un gradient décroissant depuis la côte vers le large. L’étude de la saisonnalité met en évidence des situations contrastées selon les écosystèmes et les espèces, aucune tendance générale ne ressort. Enfin, les résultats des analyses isotopiques réalisées sur les différents maillons trophiques confirment les deux modes de contamination de la faune marine. Le premier résulte des variations du niveau de contamination ambiant, il s’agit d’une contamination par « bain ». Le deuxième phénomène est une contamination par voie trophique. Ces deux phénomènes opèrent dans les trois stations mais varient en intensité selon le site et selon la saison.</p>	
Mots-clés/ Key words : Chlordécone, pesticide organochloré, échantillonneurs passifs, rivière du Galion, Baie du Galion, Martinique, Antilles françaises	
Comment citer ce document : De Rock P, Dromard C, Allenou JP, Thouard E, Cimiterra N, Bouchon C, Bouchon-Navaro Y, Tapie N, Budzinski H, Gonzalez J.L, Guyomarch J.,2020. Recherche des voies de contamination des écosystèmes côtiers de Martinique par le chlordécone. Juillet 2020, 65 p	

Commanditaires du rapport: Préfecture de Martinique, Collectivité Territoriale de Martinique, Office de l'Eau de Martinique	
Nom / référence du contrat :	
<input type="checkbox"/> Rapport intermédiaire <input checked="" type="checkbox"/> Rapport définitif: RBE/BIODIVENV/2020-01/ID ARCHIMER	
Projets dans lesquels ce rapport s'inscrit (programme européen, campagne, etc.) :	
Auteur(s)	Affiliation / Direction / Service, laboratoire
Pauline De Rock	Ifremer PDG-RBE-BIODIVENV
Jean-Pierre Allenou	
Emmanuel Thouard	
Nicolas Cimiterra	
Jean-Louis Gonzalez	Ifremer PDG-RBE-BE-LBCM
Charlotte Dromard	Université des Antilles, UMR BOREA
Claude Bouchon	
Yolande Bouchon-Navaro	
Nathalie Tapie	Université de Bordeaux, LPTC-EPOC UMR 5805 CNRS
Hélène Buzinski	
Julien Guyomarch	Cedre - Brest
Encadrement : Jean-Pierre ALLENOU, Charlotte DROMARD	
Destinataires : CTM - ODE 972 – Préfecture de Martinique	
Validé par :	
Emmanuel THOUARD, Ifremer	
Charlotte DROMARD, UA BOREA	
Yolande BOUCHON-NAVARO	
Claude BOUCHON	

Sommaire

Table des matières

1	Introduction	7
1.1.	Contexte	7
1.2.	Objectifs du projet ChloAnt.....	8
2	Matériel et méthodes	10
2.1.	Plan d'échantillonnage.....	10
2.2.	Facteurs environnementaux.....	11
2.3.	Dosage du chlordécone dans l'eau.....	13
2.4.	Dosage du chlordécone et analyses isotopiques dans les niveaux trophiques marins.....	15
2.5	Bancarisation des données.....	16
3	Résultats	17
3.1	Conditions environnementales	17
3.1.1.	Pluviométrie	17
3.1.2.	Débits de la rivière du Galion	19
3.2	Physico-chimie.....	19
3.3	Résultats des dosages dans l'eau	22
3.3.1.	Méthode EPOC-LPTC	22
3.3.2.	Méthode SBSE	23
3.3.3.	POCIS	24
3.3.4.	Observatoire OPALE	26
3.3.5.	Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes	27
3.4	Transfert terre-mer	31
3.4.1.	Estimation des quantités de chlordécone apportées par la rivière du Galion.....	31
3.4.2.	Impact des flux de chlordécone sur les concentrations marines.....	35
3.4.3.	Conclusion sur les concentrations en chlordécone mesurées dans l'eau.....	37
3.5	Faune marine.....	39
3.5.1.	Caractérisation de la contamination du milieu ambiant en saison humide et en saison sèche.....	39
3.5.2.	Caractéristique de l'échantillonnage en saison humide et en saison sèche.....	40
3.5.3.	L'effet saisonnier sur les concentrations en chlordécone.....	40
	Variations saisonnières en mangrove	41
	Variations saisonnières en herbier	42
	Variations saisonnières en récif.....	43
3.5.4.	Influence du niveau trophique sur le niveau de contamination	44

3.5.5. Recherche des indices de bioaccumulation.....	47
4 Conclusion.....	51
5 Bibliographie.....	55
6 Annexes.....	59
SBSE.....	59
POCIS.....	60
Méthode EPOC-LPTC: dosage chlordécone dans l'eau.....	65

Introduction

1.1. Contexte

La pollution par le chlordécone est un sujet préoccupant et omniprésent aux Antilles françaises. Ce pesticide organochloré, utilisé entre 1972 et 1993, pour lutter contre le charançon de la banane, *Cosmopolites sordidus*, a provoqué des pollutions majeures de l'environnement mais aussi des risques pour la santé humaine (Multigner *et al.*, 2016). Les mesures réalisées sur les sols de Guadeloupe (Rochette *et al.*, 2017) et de Martinique¹ ont permis de cartographier les surfaces terrestres selon leur risque de contamination. Les sols situés au sud de la Basse terre en Guadeloupe présentent des risques élevés de contamination par le chlordécone, totalisant environ 6 200 ha de sols pollués. En Martinique, les sols à fort risque de contamination sont principalement situés au nord de l'île et 12 000 ha sont considérés comme étant pollués par le chlordécone (Cabidoche et Lesueur Jannoyer, 2011).

La présence de cette molécule dans le milieu naturel est inquiétante, notamment du fait de sa toxicité sur les organismes vivants. De nombreuses pathologies, comme des troubles de la reproduction ou des syndromes de neurotoxicité, ont ainsi été décrites sur les oiseaux ou les mammifères (Epstein, 1978 ; Huff et Gerstner, 1978). Le chlordécone est également cancérigène chez les rats et les souris (Epstein, 1978). Plus récemment, des études menées sur l'homme ont montré l'existence de corrélations positives entre l'exposition à le chlordécone et les risques de cancer de la prostate (Multigner *et al.*, 2010), les risques de prématurité (Kadhel *et al.*, 2014) ou les retards de développement cognitifs chez les enfants (Dallaire *et al.*, 2012 ; Boucher *et al.*, 2013).

Les propriétés physico-chimiques de la molécule lui confèrent une extrême stabilité et donc une forte rémanence dans le milieu naturel, ainsi qu'une grande capacité de sorption sur la matière organique des sols. Une fois épanchée, le chlordécone se stocke dans les sols pour une durée variant de plusieurs décennies à quelques siècles selon la nature du sol (Cabidoche *et al.*, 2006 ; 2009). Ainsi, bien que l'utilisation du chlordécone ait été interdite en 1993, la molécule est toujours présente dans les sols agricoles de Guadeloupe et de Martinique et la population reste exposée quotidiennement à ce polluant.

Le climat tropical des deux îles, caractérisé par des pluies abondantes en saison d'hivernage (de juillet à novembre), induit d'importants épisodes de ruissellement et d'infiltration qui permettent aux molécules de chlordécone de se disperser aisément dans l'environnement et de rejoindre le milieu marin par le biais des rivières et des résurgences marines (Cattan *et al.*, 2008 ; Cabidoche, 2011). Ainsi, les premières études réalisées sur le milieu aquatique ont mis en évidence une contamination importante des organismes dulçaquicoles (Kermarrec, 1980 ; Coat, 2009) mais aussi des organismes marins côtiers (Coat *et al.*, 2006 ; Bouchon et Lemoine, 2007 ; Bertrand *et al.*, 2009 ; 2012 ; 2013 ; Dromard *et al.*, 2016).

Entre 2008 et 2013, de nombreux rapports ont été publiés (Bertrand *et al.*, 2009 ; 2010a ; 2010b ; 2012 ; 2013), permettant de cibler les espèces marines dont le risque de contamination est élevé ainsi que les zones maritimes les plus touchées par cette pollution, de façon à élaborer des zones de restriction et d'interdiction de pêche (Anon., 2012 ; 2013 ; 2014). De 2013 à 2015, cette action de cartographie a été complétée par les travaux du projet « ChloHal », intitulé «

1

https://www.geomartinique.fr/accueil/ressources/pollution_des_sols_par_la_chlordecone_en_martinique

Consolidation des connaissances sur la contamination de la faune halieutique en Guadeloupe et en Martinique » (Dromard *et al.*, 2015).

En parallèle des études axées sur la cartographie des zones et des espèces impactées, quelques travaux se sont intéressés aux mécanismes de transfert de la molécule dans les réseaux trophiques marins côtiers (Bodiguel *et al.*, 2011 ; Dromard *et al.*, 2015). Ainsi, les résultats du projet « ChloHal », au cours duquel des organismes marins appartenant à différents niveaux trophiques et provenant de trois écosystèmes marins (mangrove, herbier et récif) ont été étudiés, ont permis de mettre en évidence un gradient décroissant de la contamination de la côte (mangrove) vers le large (récif) (Dromard *et al.*, 2017). Ces informations indiquent que le niveau de contamination ambiant est dilué dans les eaux côtières, impactant ainsi les organismes marins par un phénomène de contamination « par bain » (c'est-à-dire par contact des téguments avec les eaux polluées) (Dromard *et al.*, 2015 ; 2018). Une étude annexe au projet « ChloHal » a également permis d'identifier la mangrove comme un écosystème où la contamination « par bain » est prédominante, tandis que les organismes des stations plus éloignées (herbier et récif) subissent également une contamination par voie trophique, c'est-à-dire lors de la consommation de proies contaminées (Dromard *et al.*, 2018).

1.2. Objectifs du projet ChloAnt

Afin de poursuivre les études précédentes et de contribuer à la compréhension de la contamination du milieu marin par le chlordécone, le projet « ChloAnt » intitulé « Recherche des voies de contamination des écosystèmes marins côtiers de la Martinique par le chlordécone » a été proposé dans le cadre du « Plan Chlordécone III ». L'originalité de ce projet est de coupler deux approches complémentaires : l'étude du niveau de contamination ambiant avec le déploiement d'échantillonneurs passifs et l'étude des processus de bioaccumulation *via* les analyses isotopiques.

Le projet s'articule donc autour de deux volets dont les données respectives sont complémentaires et indispensables pour comprendre comment les écosystèmes marins se contaminent par le chlordécone sur le site pilote de la baie du Galion et en Martinique en général.

Le premier volet concerne le suivi des concentrations en chlordécone dans l'eau à l'aide d'échantillonneurs passifs. Ce volet, piloté par l'Ifremer, a permis le déploiement de ces outils sur quatre stations situées dans la rivière et dans la baie (radiale côte-large), durant douze mois.

Il est à noter qu'à partir de 2012 (Gonzalez *et al.*, 2014), les premiers essais ont été réalisés pour évaluer les possibilités d'analyse du chlordécone dans l'eau de mer (dans le cadre d'une convention Ifremer/Deal/ODE/CACEM) par technique SBSE en comparant les données obtenues par rapport aux analyses du chlordécone dans l'eau réalisées par EPOC-LPTC à partir du protocole d'extraction-analyse Liq/Liq LC-MS/MS qu'ils ont développé. Suite à ce projet, EPOC a poursuivi le développement et l'amélioration des méthodes d'analyse du chlordécone dans l'eau et par la technique POCIS pour aboutir à un protocole d'analyse par injection directe en LC-MS/MS dont la LQ est inférieure au ng/L et à l'utilisation potentielle des POCIS pour mesurer le chlordécone (Tapie *et al.*, 2016).

Les résultats des 5 premières campagnes présentées dans ce rapport ont été obtenus dans le cadre de 2 actions Aquaref (contrat AQUAREF RSP-EIP 2018-2019-Lot E 2018-2019 A13 et action AQUAREF 2018 G2b7 du thème G) portant sur: le développement et la validation d'une méthode d'analyse opérationnelle du chlordécone par les techniques d'échantillonnage intégratif POCIS

et membrane silicone; le développement d'une méthode d'analyse opérationnelle du chlordécone dans l'eau par la technique SBSE (Gonzalez *et al*, 2019).

Le deuxième volet, piloté par les chercheurs de l'Université des Antilles, concerne la contamination des organismes marins côtiers au sein du réseau trophique et l'étude des processus de bioaccumulation, sur trois stations de la baie, évaluée au cours de deux saisons marquées (saison humide et saison sèche).

1 Matériel et méthodes

2.1. Plan d'échantillonnage

Pour étudier le transfert terre-mer et les voies de contamination du chlordécone dans la chaîne trophique, les sites de la rivière et de la baie du Galion ont été choisis parmi différentes zones contaminées de la Martinique pour plusieurs raisons. Premièrement, ce site reçoit des eaux chargées en chlordécone en raison de la culture historique de bananes sur le bassin versant et est ainsi bien exposé à la pollution par ce pesticide. Cette condition était nécessaire pour garantir la détection d'un signal dans l'ensemble du réseau trophique. Deuxièmement, les trois écosystèmes marins côtiers des Antilles (mangroves, herbiers de Magnoliophytes marins et récifs coralliens) sont présents sur ce site. Ces trois milieux sont par ailleurs généralement interconnectés (par exemple, les juvéniles de poissons s'abritent dans les herbiers puis rejoignent le récif à l'âge adulte). Le choix de ces trois écosystèmes permet également d'étudier la contamination le long d'un gradient « côte-large ». Enfin, des données de contamination sont déjà disponibles pour ces sites notamment grâce à une étude de 2010 sur la contamination des sédiments (Robert, 2012) et par un état des lieux récent réalisé dans le cadre du contrat de rivière.

Les prélèvements d'eau pour le dosage du chlordécone et les mesures des paramètres physico-chimiques ont été effectués sur quatre stations : une station en rivière (station Grand Galion RG1 de la banque hydro) et trois stations marines réparties sur un radiale côte-large (RM1, RM2 et RM3, Figure 1, Tableau 1) toutes les trois semaines à partir du 8 mars 2018 jusqu'au 14 mars 2019, soit 19 campagnes.

Pour le dosage du chlordécone dans la faune marine, les prélèvements d'échantillons ont été effectués à deux reprises dans chacun des écosystèmes marins (mangrove, herbier, récif, Figure 1, Tableau 1), en octobre 2018 au cours de la saison humide et en mars 2019 au cours de la saison sèche. Des échantillons appartenant à différents niveaux trophiques ont été collectés dans les trois stations.



Figure 1. Emplacements des stations d'échantillonnages en rivière et en baie du Galion.

Tableau 1. Coordonnées GPS des stations échantillonnées pendant l'étude.

Station	RG1	RM1	RM2	RM3	Mangrove	Herbier	Récif
Latitude	14.71704	14.72315	14.72345	14.72293	14.71619	14.72091	14.72293
Longitude	60.96029	60.93897	60.93395	60.92398	60.93719	60.93137	60.92398

2.2. Facteurs environnementaux

Les facteurs environnementaux suivants ont été mesurés ou récupérés pour aider à l'interprétation des résultats :

- La pluviométrie journalière a été récupérée sur le site de Météo-France sur deux stations situées sur le bassin versant du Galion (Figure 2) : les stations TRINITE-RESERVOIR (14°44'16"N, 60°58'37"W) et GROS-MORNE BOISLEZ (14°43'30"N, 61°02'32"W)
- Le débit de la rivière du Galion (station Grand Galion) a été récupéré sur le site <http://www.hydro.eaufrance.fr> (Origine des données : DEAL Martinique / HYDRO-MEDDE/DE)
- Des paramètres physico-chimiques ont été mesurés en rivière et en mer : turbidité, température, salinité et oxygène dissous (Tableau 2)



Figure 2. Carte du bassin versant de la rivière du Galion.

Tableau 2. Liste des paramètres physico-chimiques mesurés et leurs méthodes associées.

Paramètres	Méthodes
Turbidité	Turbidimètre de laboratoire Turb 550 IR (Marque WTW)
Salinité	Mesures <i>in situ</i> – Sonde YSI PRO DSS
Oxygène dissous	Mesures <i>in situ</i> – Sonde YSI PRO DSS
Température	Mesures <i>in situ</i> – Sonde YSI PRO DSS

2.3. Dosage du chlordécone dans l'eau

Les concentrations en chlordécone ont été mesurées à chaque campagne de prélèvement par trois méthodes différentes : deux méthodes mettant en œuvre des échantillonneurs passifs SBSE et POCIS et une méthode d'analyse sur l'eau développée par L'équipe de Physico-toxicochimie (LPTC) de l'UMR EPOC de Bordeaux (Tableau 3).

La méthode développée par EPOC-LPTC consiste en une analyse par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse sur d'échantillons d'eau prélevés et envoyés congelés au laboratoire EPOC-LPTC de l'université de Bordeaux. Cette méthode a été mise œuvre pour disposer de résultats de référence vis-à-vis des deux autres méthodes innovantes.

La méthode SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) consiste en l'extraction du chlordécone par des barreaux aimantés recouverts de polydiméthylsiloxane (échantillonneur passif - EP) dans des échantillons d'eau qui ont été envoyés congelés au laboratoire du CEDRE à Brest.

La méthode POCIS (Polar Organic Chemical Integrative samplers) consiste à immerger durant environ trois semaines des échantillonneurs passifs intégratifs (EPI) (Figures 3 à 10) qui sont ensuite expédiés congelés au laboratoire EPOC-LPTC de l'université de Bordeaux. Cette méthode permet d'obtenir par différentes calibrations des concentrations moyennes sur la période d'immersion.

Les concentrations en chlordécone mesurées dans le cadre de l'observatoire OPALE mis en œuvre par le CIRAD de Martinique sur la station Grand Galion (RG1) ont également été intégrées dans cette étude. La concentration en chlordécone de cet observatoire est mesurée par le LDA26 (HPLC-MS-MS) sur des échantillons moyens hebdomadaires obtenus par pompage par un préleveur automatique dans la rivière du Galion.

Les méthodes utilisées sont détaillées en Annexe 1 et dans le rapport Gonzalez *et al* (2019).

Tableau 3. Méthodes utilisées pour mesurer le chlordécone dans l'eau de mer.

Station	Méthode intégrative	Méthode semi-intégrative	Méthodes ponctuelles	
	3 semaines	1 semaine		
	POCIS	Opale	SBSE	EPOC-LPTC
RG1	x	x	x	x
RM1	x		x	x
RM2	x		x	x
RM3	x		x	x
Laboratoire	EPOC-LPTC	CIRAD	CEDRE	EPOC-LPTC



Figure 3. Station Grand Galion en rivière.



Figure 4. Cage POCIS immergée station Grand Galion



Figure 5. POCIS - station Grand Galion.



Figure 6. Station en mer RM1, embouchure de la rivière



Figure 7. Relevage cage POCIS, station en mer RM2.



Figure 8. Cage POCIS immergée, station RM3.



Figure 9. Station en mer RM3.



Figure 10. Prélèvement pour SBSE

2.4. Dosage du chlordécone et analyses isotopiques dans les niveaux trophiques marins

L'étude de la contamination de la chaîne trophique a porté sur des échantillons identifiés comme étant des sources de carbone potentielles dans les chaînes trophiques (sédiments, MES, plancton, biofilm...), ainsi que sur différents consommateurs occupant des positions clés dans la chaîne trophique (végétaux, animaux herbivores, filtreurs, filtreurs, omnivores et carnivores). Les prélèvements ont été réalisés à l'aide de verveux (Figure 11), de nasses (Figure 12) ou en apnée.

Les dosages du chlordécone ont été accompagnés par des analyses des isotopes stables du carbone et de l'azote sur les mêmes échantillons. Ces analyses permettent d'affiner la compréhension des mécanismes de transfert du chlordécone dans les chaînes trophiques.

Les mesures de concentrations en chlordécone ont été réalisées selon la méthode d'analyse recommandée par l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail (ANSES, 2009) au laboratoire d'analyse LABOCEA, situé à Quimper. Le chlordécone est extraite de l'échantillon par un mélange de traceurs organiques (hexane-acétone) puis transformé en chlordécone hydrate en présence de soude. Ce composé est soluble dans la phase aqueuse qui est rincée à l'hexane pour en éliminer la matière grasse. Le chlordécone est reformée en milieu acide, extraite par un mélange hexane-acétone et dosée par chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UPLC-MS/MS). Le seuil de détection et de quantification du chlordécone dans les échantillons d'origine animale est de $0,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ PF (Poids Frais) et de $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ PF pour les échantillons d'origine végétale. Le seuil de détection pour les échantillons de sédiments et de MES est de $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ MS (Masse Sèche) tandis que le seuil de quantification est de $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ MS pour ces mêmes échantillons.

Les mêmes individus ont été utilisés pour les analyses du chlordécone et l'analyse des ratios isotopiques. Les analyses isotopiques sont très souvent utilisées en écologie pour étudier les traits de vie des espèces, les relations milieux-organismes, les habitudes alimentaires, les migrations (Fry, 2006 ; Layman et al., 2011), mais aussi pour tracer la bioaccumulation de polluants au sein des chaînes alimentaires (Cabana et Rasmussen, 1994). L'outil isotopique permet d'obtenir deux valeurs, nommées « signatures isotopiques » : la signature en azote (notée $\delta^{15}\text{N}$) qui apporte des indications sur le niveau trophique d'un organisme et la signature en carbone (notée $\delta^{13}\text{C}$) qui fournit des indications sur les sources de carbone utilisées par cet organisme. Les deux signatures sont généralement représentées simultanément sur des diagrammes isotopiques qui permettent de visualiser la structure des chaînes alimentaires étudiées. Couplées à des valeurs de concentrations en polluants, cet outil isotopique permet de tracer des droites de régression (concentrations en contaminant *versus* $\delta^{15}\text{N}$) et de comprendre comment les molécules exogènes sont véhiculées entre les individus d'un écosystème. La pente de la droite de régression est utilisée pour prédire les processus de bioamplification (transfert du contaminant par voie trophique dans l'écosystème) (Broman et al., 1992 ; Kidd et al., 2001 ; Mancinelli et Vizzini, 2015). Le coefficient de la pente est également utilisé pour calculer un indice nommé « Trophic Magnification factor » (TMF), qui permet d'apprécier le degré de bioamplification dans un réseau trophique (Sun et al., 2015). Parallèlement, l'ordonnée à l'origine de cette droite de régression permet d'évaluer le niveau de contamination du milieu ambiant (Broman et al., 1992).

Pour chaque échantillon, un morceau de tissu (muscle pour les animaux, feuilles ou thalles pour les végétaux) a été séché à l'étuve à 60°C durant 48h. Une fois sec, les échantillons ont été broyés à l'aide d'un mortier et d'un pilon afin d'obtenir une poudre homogène. Les échantillons contenant naturellement de grandes quantités de carbonate de calcium (zooplancton, sédiment, MES...) ont subi une étape d'acidification, à l'aide d'acide chlorhydrique dilué à 8%, avant d'être conditionnés. Cette procédure est indispensable du fait que les carbonates sont susceptibles de biaiser la signature isotopique en carbone (De Niro et Epstein, 1978). Les échantillons réduits en poudre ont ensuite été conditionnés dans des capsules en étain avant d'être expédiés au laboratoire LIENSs à La Rochelle pour la mesure des ratios isotopiques du carbone et de l'azote, à l'aide d'un spectromètre de masse.



Figure 11. Filet de pêche, appelé verveux, utilisé en mangrove.



Figure 12. Nasse utilisée en récif.

2.5 Bancarisation des données

Les résultats des mesures physico-chimiques, des concentrations en chlordécone mesurées dans les sédiments et les concentrations mesurées par SBSE et par méthode EPOC-LPTC ont été « bancarisés » dans Quadrige². Les résultats POCIS et de la faune marine sont en cours d'expertise avant « bancarisation » dans Quadrige².

2 Résultats

2.1 Conditions environnementales

3.1.1. Pluviométrie

La pluviométrie journalière est relativement faible à la station de Trinité avec une moyenne de 5,2 mm par jour entre mars 2018 et mars 2019. Une pluie très importante a été enregistrée en avril 2018 avec un cumul observé de 177,1 mm (Figure 13). La pluviométrie journalière est plus élevée au Gros Morne pendant la période d'étude avec une moyenne de 9,9 mm et un maximum de 99,2 mm.

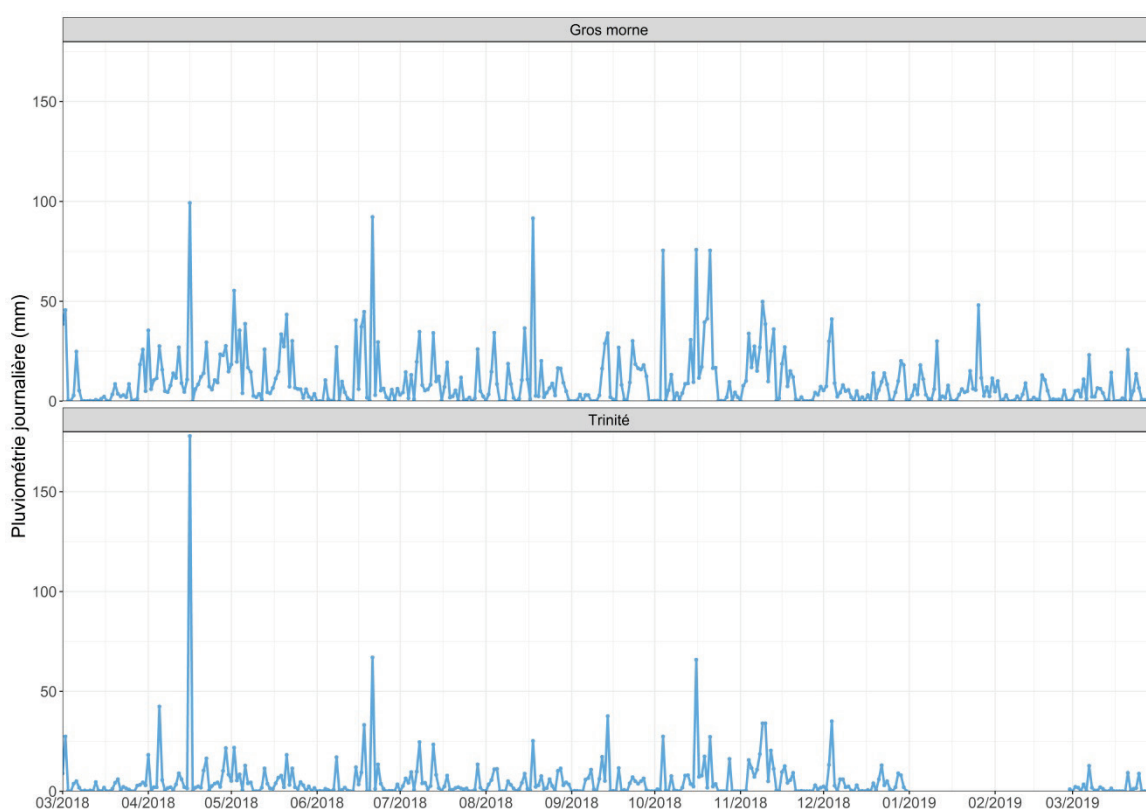


Figure 13. Pluviométrie journalière entre mars 2018 et mars 2019 sur deux stations du bassin versant de la rivière du Galion.

La pluviométrie mensuelle est beaucoup plus importante sur la station amont de Gros Morne. Les mois d'avril et mai 2018 et les mois d'octobre et novembre 2019 sont les deux périodes les plus pluvieuses de l'étude.

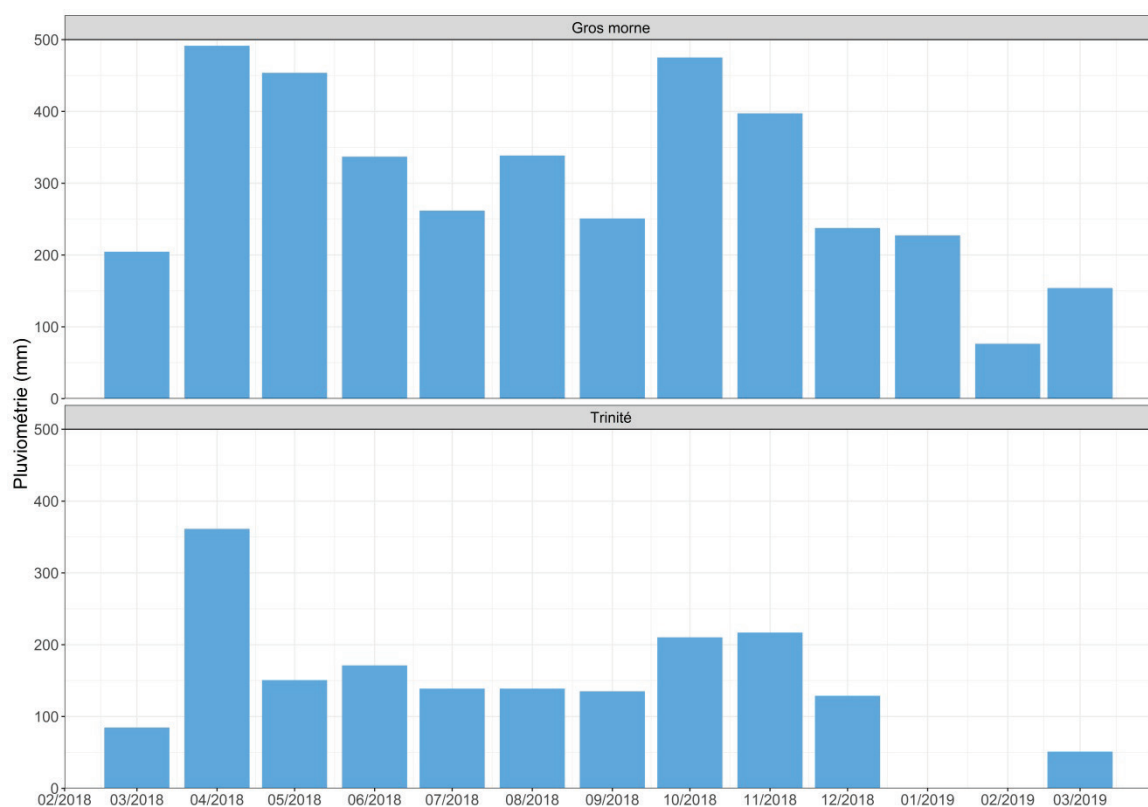


Figure 14. Pluviométrie mensuelle entre mars 2018 et mars 2019 sur deux stations du bassin versant de la rivière du Galion.

3.1.2. Débits de la rivière du Galion

Le débit journalier moyen de rivière du Galion, station « Grand Galion », est présenté sur la Figure 15. En 2018, les mois d’avril, juin et octobre ont connu les débits journaliers moyens les plus importants. En 2019, les débits journaliers moyens sont très faibles.

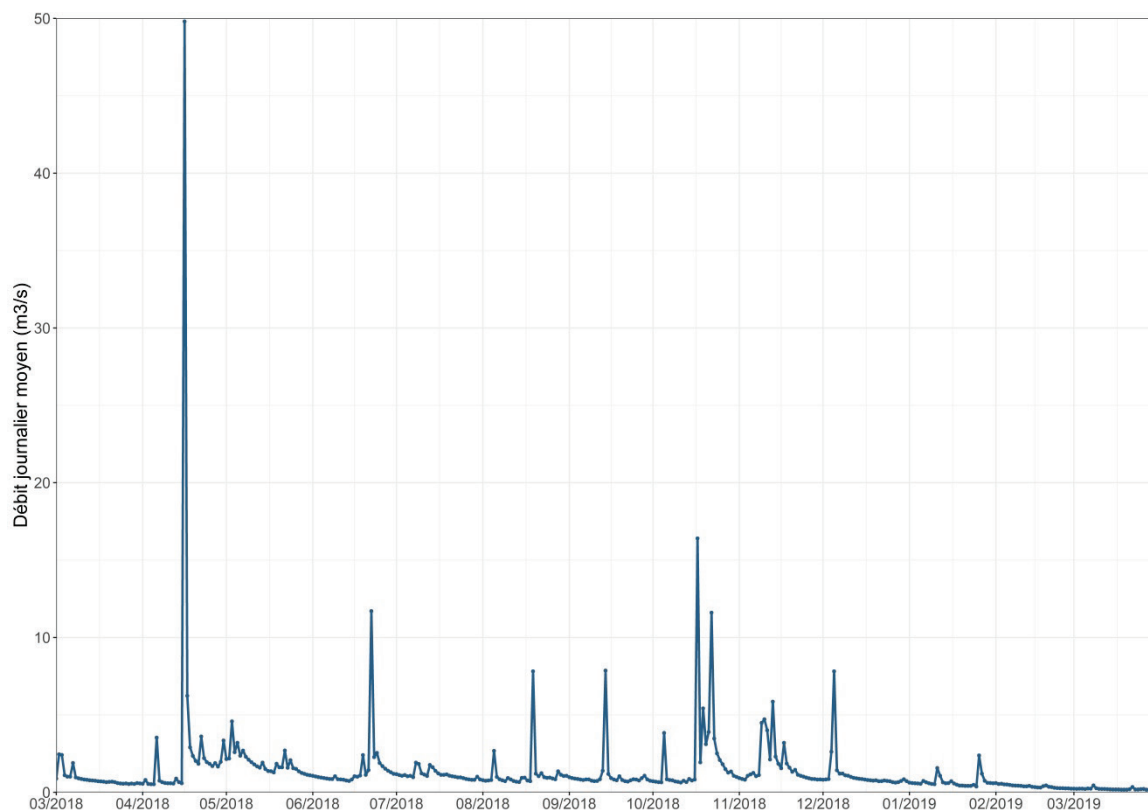


Figure 15. Débit journalier moyen mesuré en m³/s à la station rivière Grand Galion en 2018 et 2019.

2.2 Physico-chimie

La Figure 16 représente l'évolution mensuelle des paramètres physico-chimiques (température, salinité, oxygène dissous, turbidité) mesurées à la station en rivière et aux trois stations en mer.

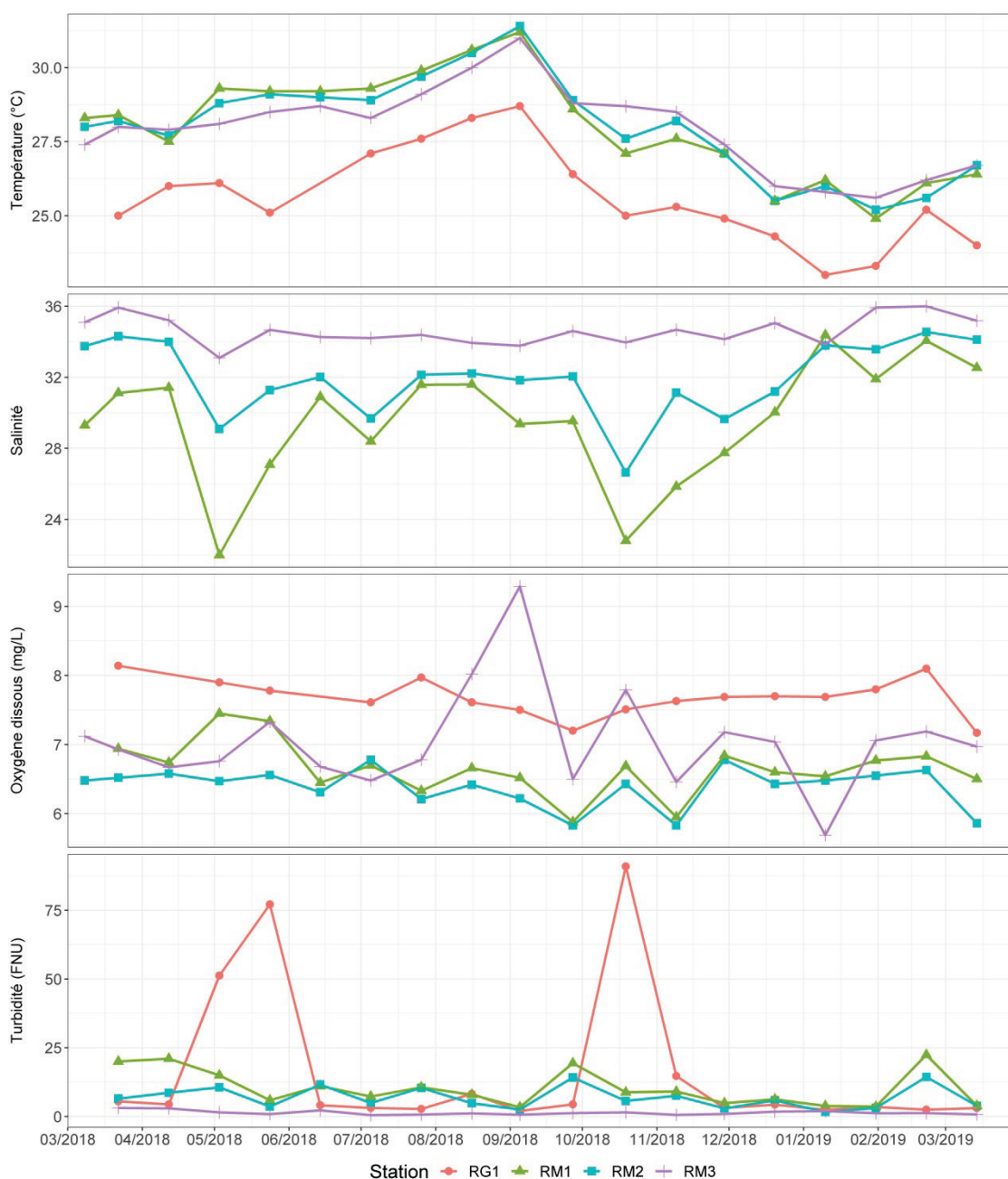


Figure 16. Evolution temporelle des paramètres physico-chimiques à la station en rivière et aux trois stations en mer.

La station en rivière se démarque par des températures plus froides par rapport aux stations en mer : les températures sont comprises entre 23 et 28,7 °C en rivière contre 24,9 et 31,4 °C en mer. Les températures des trois stations en mer sont très semblables. Les eaux de la station RM1 sont légèrement plus chaudes entre mars et septembre 2018 puis la station RM3 présente les températures les plus élevées entre octobre 2018 et mars 2019.

Les trois stations de la radiale en mer se caractérisent par des salinités très contrastées avec un gradient très net de l'embouchure de la rivière vers le large. La station RM1, la plus proche de l'embouchure de la rivière, présente des valeurs en salinité plus faibles que les stations RM2 et RM3 (Figure 17). Les plus fortes valeurs en salinité sont observées à la station RM3. Sur la

période étudiée, on observe deux phénomènes majeurs de dessalure visibles sur les stations RM1 et RM2. Le premier est mesuré le 3 mai (salinité de 22 sur la station RM1). Il fait suite à la très forte crue du 16 avril ($49,8 \text{ m}^3/\text{s}$) et aux débits soutenus des jours suivants. Le deuxième épisode de dessalure est observé le 19 octobre (salinité de 22,8 sur la station RM1) après une autre crue importante mesurée le 17 octobre ($16,4 \text{ m}^3/\text{s}$). Au mois de janvier 2019, la salinité est semblable aux trois stations, seule date où la salinité est homogène sur l'ensemble de la baie.

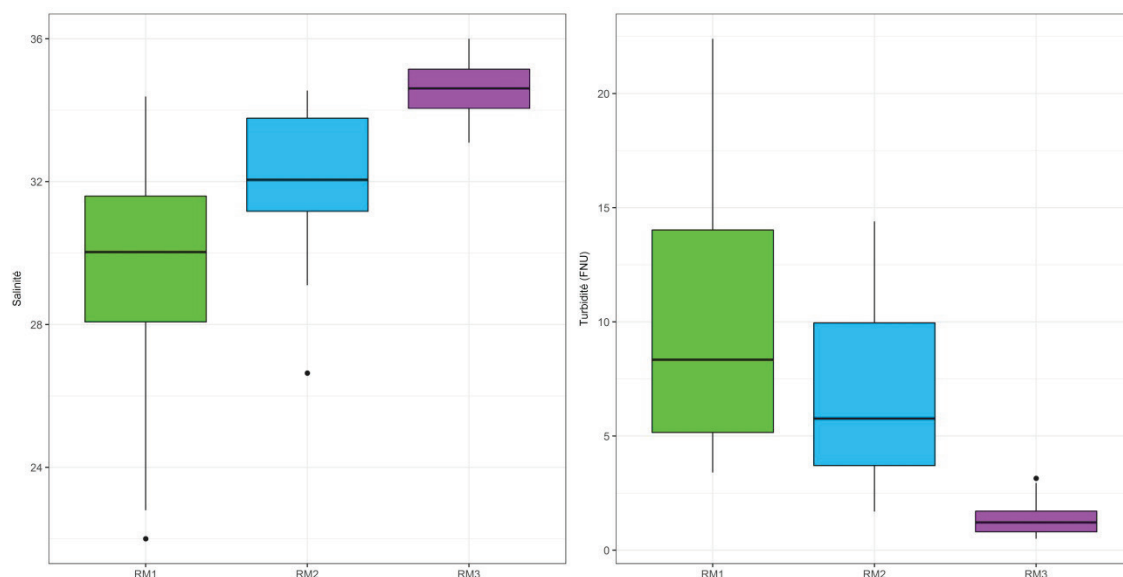


Figure 17. Distributions des valeurs de salinité et de turbidité aux trois stations en mer.

Les valeurs en turbidité s'échellonnent de 3,4 à 22,4 FNU² à la station RM1 et de 1,7 à 14,4 FNU à la station RM2. L'évolution temporelle de la turbidité est très similaire aux stations RM1 et RM2. Plusieurs augmentations soudaines sont observées au cours de l'étude sur ces deux stations : en mai et septembre 2018, et en février 2019. La station Mangrove a des valeurs plus élevées en mars et avril 2018 mais qui ne s'observent pas aux autres stations. La station RM3 possède des valeurs en turbidité très faibles (0,5 à 3,2 FNU ; Figure 17).

La station en rivière présente des valeurs comprises entre 2,1 et 90,9 FNU avec une médiane de 4,2 FNU et une moyenne de 16 FNU. Sur cette station, des augmentations soudaines de la turbidité sont observées en mai et en octobre 2018 (Figures 18 et 19). Ces fortes turbidités ne sont pas toujours associées à des débits élevés mais sont dues à une forte pluviométrie ponctuelle (respectivement 21 mm, 11,4 mm et 17,4 mm). Ces épisodes majeurs peuvent être

² L'unité néphélogométrique formazine ou FNU est une unité de mesure de la turbidité. La turbidité est mesurée par la diffusion d'un rayon lumineux dans l'eau. Un test optique détermine la capacité de diffusion de la lumière par le milieu. Plus l'eau est trouble, plus l'indice est élevé.

très ponctuels (très forte différence observée sur une journée) et n'ont pas d'influence détectable sur la turbidité observée en mer.



Figure 18. Rivière du Galion le 07/03/2018.



Figure 19. Rivière du Galion le 24/05/2018.

La station RM3 présente les concentrations en oxygène dissous les plus fluctuantes : elles sont comprises entre 5,7 et 9,3 mgL⁻¹ (Figure 16). Ces plus fortes concentrations en oxygène dissous peuvent s'expliquer par une production primaire plus importante (photosynthèse). Toutes les concentrations mesurées sont supérieures au seuil de 5 mg.L⁻¹, valeur seuil de la DCE pour passer d'un bon état au très bon état.

2.3 Résultats des dosages dans l'eau

3.3.1. Méthode EPOC-LPTC

Les concentrations en chlordécone mesurées dans les échantillons d'eau sont présentées en Figure 20. Les concentrations à la station rivière varient de 257 à 882 ng.L⁻¹ et les concentrations en mer de 1,3 à 91,5 ng.L⁻¹ avec un gradient de dilution observée de la station RM1 (embouchure rivière) à la station RM3 (large). Les plus fortes concentrations sont mesurées fin juillet et fin novembre 2018 à la station rivière. Une augmentation des concentrations en mer, aux stations RM1 et RM2, est observée en octobre 2018 alors que la concentration en rivière diminue fortement à cette date (mais avec des débits très supérieurs) par rapport à la concentration relevée fin septembre.

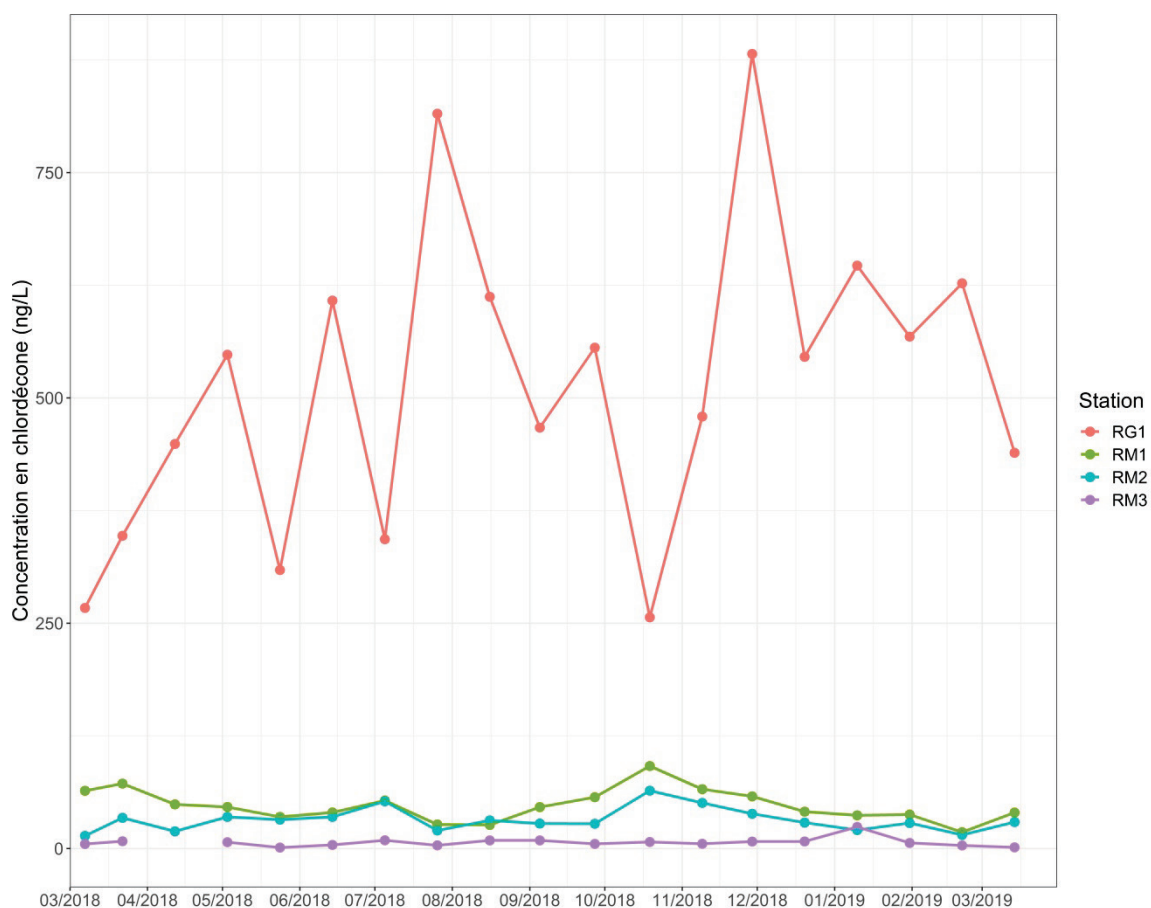


Figure 20. Evolution temporelle de la concentration en chlordécone dans l'eau, mesurée par la méthode classique (prélèvements ponctuels), aux quatre stations.

La méthode EPOC-LPTC mise en œuvre dans cette étude est très performante. Avec un seuil de quantification abaissé à $1,5 \text{ ng.L}^{-1}$ elle a permis de quantifier le chlordécone sur l'ensemble des échantillons. Les données obtenues par cette méthode permettent de disposer de valeurs de référence pour les autres méthodes en développement.

3.3.2. Méthode SBSE

Les concentrations en chlordécone mesurées par la méthode SBSE sont très élevées à la station de la rivière du Galion (Figure 21). Les concentrations varient de 189 à 1189 ng.L^{-1} avec une médiane de 652 ng.L^{-1} et une moyenne de 684 ng.L^{-1} . Toutefois, la concentration de 189 ng.L^{-1} du 3 mai 2018 semble anormalement basse au regard des résultats des autres stations et des méthodes enregistrées le même jour.

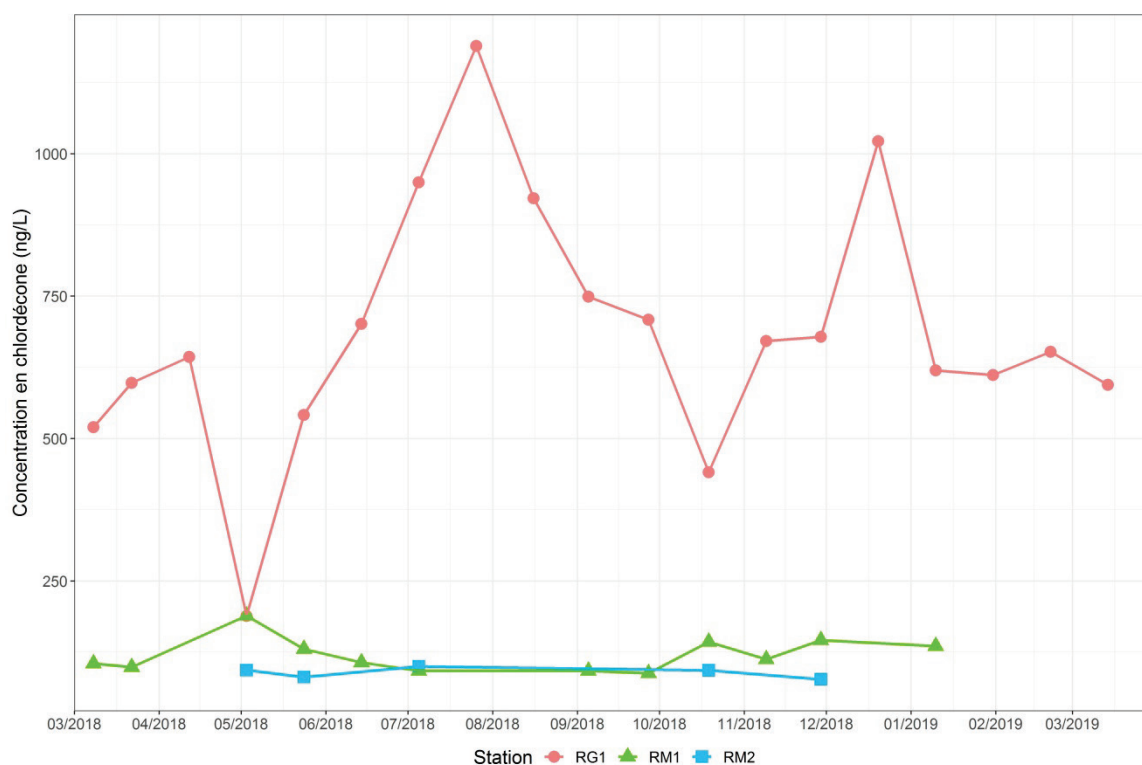


Figure 21. Evolution temporelle des concentrations en chlordécone mesurées par la méthode SBSE.

Le chlordécone a été détectée durant toutes les campagnes à la station en mer RM1, cependant sur les 19 campagnes, le chlordécone n'a été quantifié que lors de 12 campagnes. Les concentrations quantifiées à la station RM1 sont comprises entre 89 et 189 ng.L⁻¹ avec une moyenne de 120 ng.L⁻¹ et une médiane de 110 ng.L⁻¹.

Le chlordécone a été détecté lors de 17 campagnes (sur un total de 18) à la station RM2 et n'a été quantifié que lors de cinq campagnes. Les concentrations s'échelonnent de 77 à 100 ng.L⁻¹.

La présence du chlordécone a été détectée à la station RM3 lors de deux des 18 campagnes mais n'a jamais été quantifiée.

Ces résultats sont dus au fait que pour cette méthode, la limite de détection est de 25 ng.L⁻¹ et la limite de quantification est de 75 ng.L⁻¹.

La méthode SBSE présente une limite de quantification relativement élevée qui limite son utilisation en milieu marin et nécessite de poursuivre le développement méthodologique de l'outil SBSE pour cette molécule.

3.3.3. POCIS

Pour la station rivière, les concentrations moyennes présentées sont celles obtenues par la calibration « terrain temps optimal » et les traceurs caféine C13 et DIA d5 conformément aux conclusions du rapport CHLOMAREP (Gonzalez *et al*, 2019).

Pour les stations marines, ce sont les résultats obtenus par la calibration « terrain modélisé », et les mêmes traceurs caféine C13 et DIA d5, qui ont été retenus pour ce rapport (les résultats détaillés et les explications sont donnés en Annexe 1 avec la description de la méthode).

En rivière, les concentrations intégrées en chlordécone varient entre 83,5 et 1449 ng.L⁻¹ avec une concentration moyenne de 494 ng.L⁻¹. Les fortes valeurs du 22 mars 2018 et du 3 mai 2018 présentent des intervalles de confiance très importants et sont donc à utiliser avec prudence (fortes différences entre les résultats des différentes calibrations/traceurs) (Figure 22).

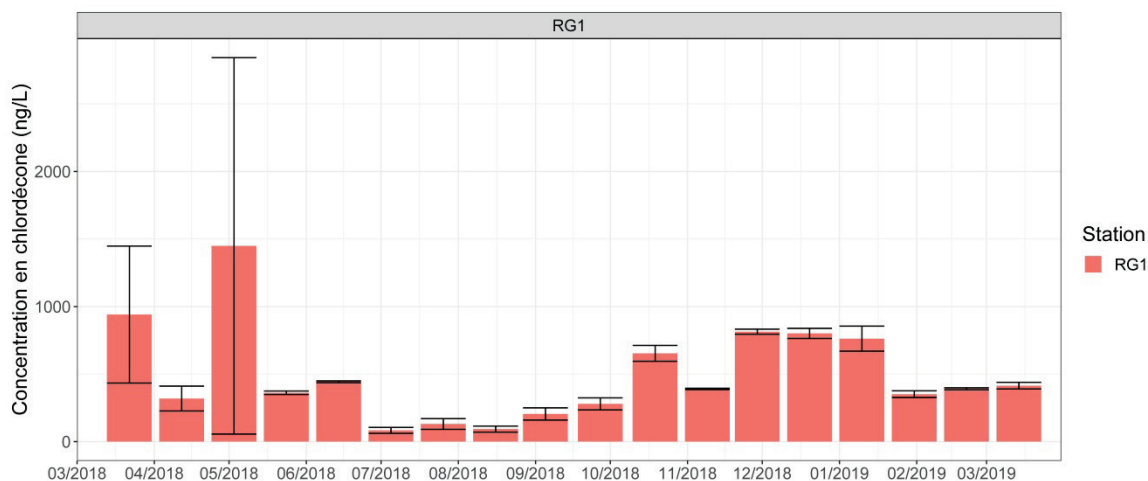


Figure 22. Concentrations en chlordécone mesurées avec la méthode POCIS à la station rivière (résultats obtenus par la calibration « terrain temps optimal » et les traceurs caf C13 et DIA d5).

Pour la station marine RM1, les concentrations varient entre 6,5 et 187 ng.L⁻¹ avec une moyenne de **64** ng.L⁻¹ (Figure 23).

Pour la station RM2, les concentrations varient entre 3,5 et 160 ng.L⁻¹ avec une moyenne de la concentration moyenne est de **39,5** ng.L⁻¹ (Figure 23).

Pour la station RM3, les concentrations sont beaucoup plus faibles, elles varient entre 0,95 et 11,5 ng.L⁻¹ avec une moyenne de **5,5** ng.L⁻¹ (Figure 23).

La méthode POCIS développée par EPOC-LPTC s'est révélée très performante, elle a permis une quantification de l'ensemble des prélèvements même à de faibles concentrations. Cette méthode offre deux avantages : elle permet d'intégrer la contamination sur la durée et ainsi mettre en évidence des épisodes fugaces de contamination et elle offre une limite de quantification plus basse que les autres méthodes, de l'ordre de la dizaine de pg.L⁻¹. Cette étude a permis de tester différentes calibrations de la technique POCIS développée pour le chlordécone. Les résultats ont mis en évidence des différences de comportement de l'outil entre la station rivière et les stations marines (notamment une désorption plus forte des PRC sur les stations marines). Ce point mériterait d'être approfondi par exemple par calibration in situ en eau marine, sur le site d'étude. Cette étude a aussi mis en évidence qu'une immersion de trois semaines peut se révéler trop longue avec le risque d'une perte de précision (Annexe 1).



Figure 23. Concentrations en chlordécone mesurées avec la méthode POCIS aux trois stations en mer (moyennes des différents traceurs pour la calibration terrain modélisée).

3.3.4. Observatoire OPALE

La Figure 24 représente l'évolution des concentrations moyennes hebdomadaires de chlordécone retrouvées en rivière du Galion sur la station Grand Galion (Observatoire OPALE, CIRAD). Les concentrations mesurées sont comprises entre 55 ng.L⁻¹ (juin 2018) et 1301 ng.L⁻¹ (mai 2018) avec une moyenne de 551 ng.L⁻¹. Les plus fortes concentrations sont observées en mars, en mai, en août et en décembre 2018.

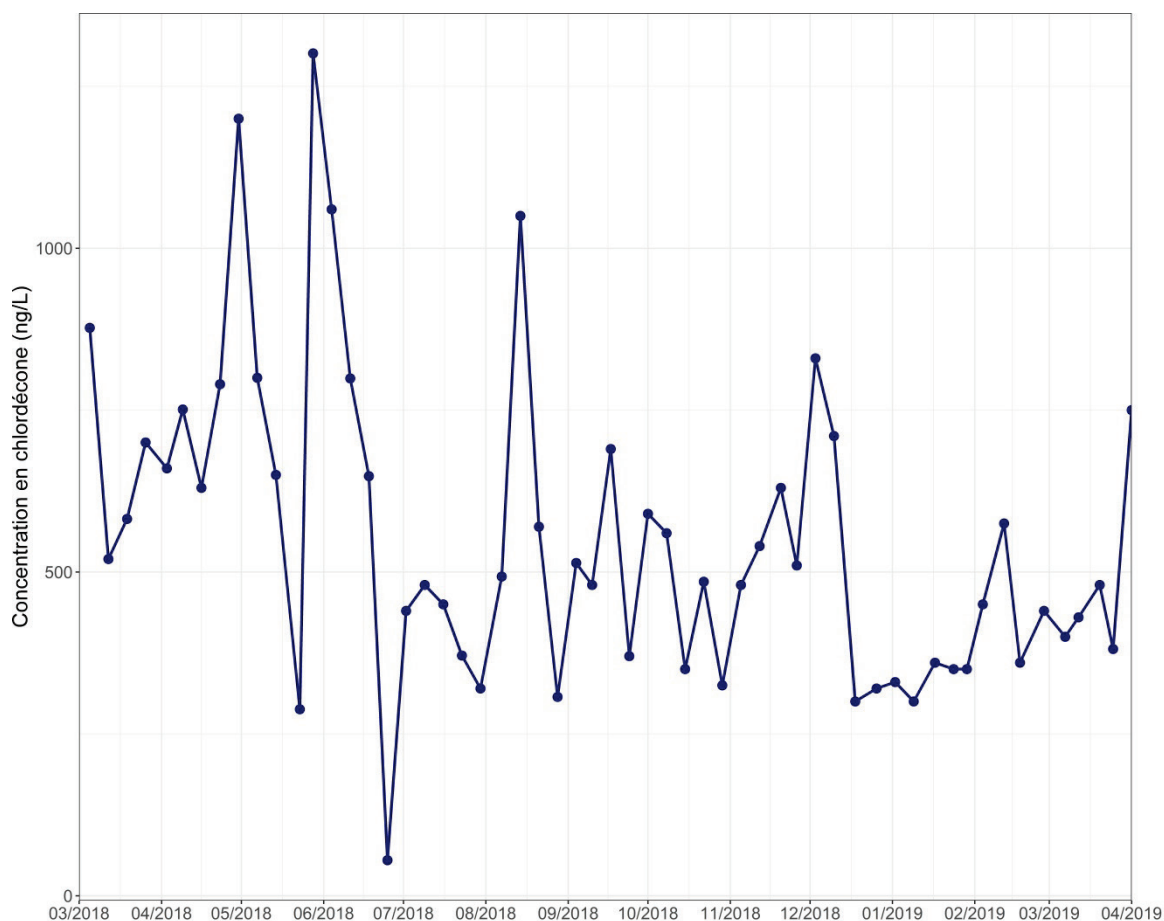


Figure 24. Concentrations moyennes hebdomadaires en chlordécone sur la station Grand Galion (sources : CIRAD, observatoire OPALE, rivière du Galion).

3.3.5. Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes

L'ensemble des résultats des différentes méthodes utilisées pour mesurer le chlordécone dans l'eau de la rivière du Galion est présenté dans la Figure 25. Il est important de rappeler que l'on compare des prélèvements ponctuels: SBSE (échantillons non-filtrés) et EPOC-LPTC (échantillons filtrés sur coton en fibre de verre) et des prélèvements intégrés (à semi-intégrés dans le cas des prélèvements Opale) dans le temps : OPALE (1 semaine – analyse sur échantillons non-filtrés) et POCIS (3 semaines). Ces caractéristiques peuvent expliquer la plupart des différences observées.

Les concentrations ponctuelles mesurées par SBSE sont dans l'ensemble très supérieures aux concentrations mesurées par EPOC-LPTC. L'extraction du chlordécone par la méthode SBSE est réalisée sur des échantillons d'eau non filtrés. Une partie du chlordécone adsorbée sur le particulaire peut donc être prise en compte par cette méthode et expliquer ces différences, la méthode EPOC-LPTC étant réalisée sur les mêmes échantillons, mais filtrés.

Les concentrations mesurées par les méthodes SBSE, EPOC-LPTC et à l'observatoire OPALE montrent des tendances relativement proches (sauf en juillet 2018). La méthode POCIS indique des concentrations plus élevées que les autres méthodes début mars, fin avril et d'octobre 2018 à janvier 2019. Ces différences peuvent s'expliquer par la mise en évidence d'épisodes de

contaminations non détectés par les prélèvements ponctuels et par des périodes et durées d'intégration différentes selon la méthode.

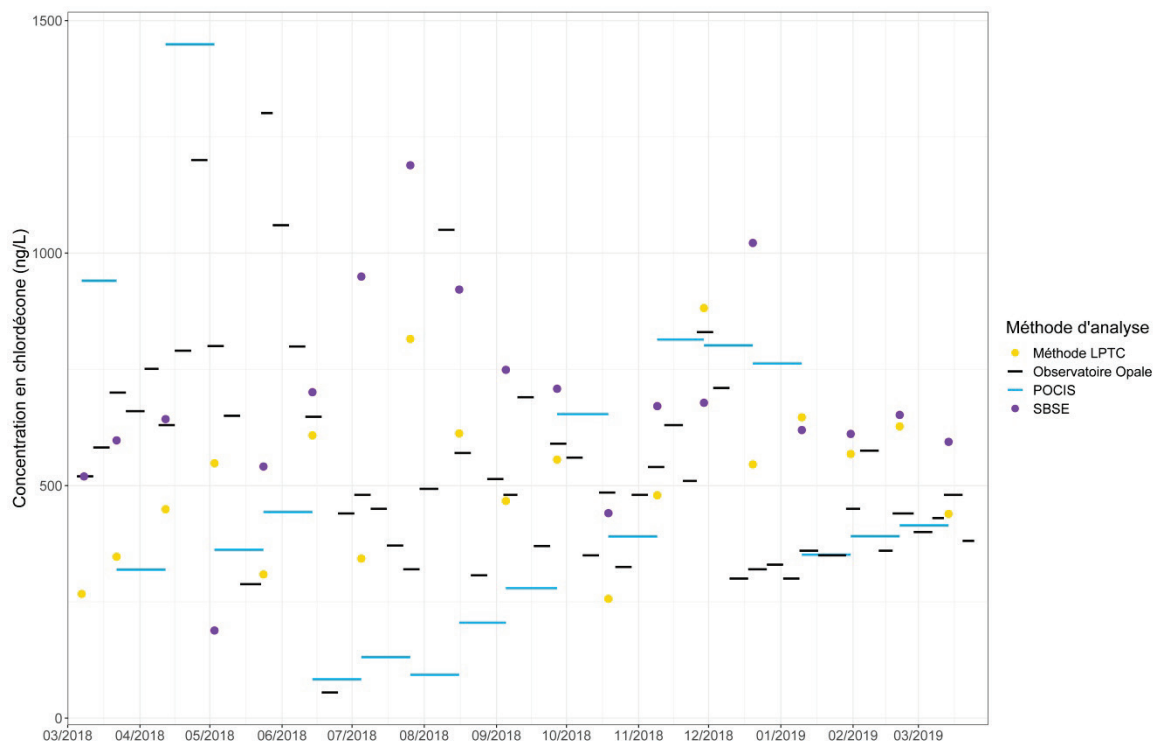


Figure 25. Comparaison des différentes méthodes utilisées pour mesurer la concentration en chlordécone dans la rivière du Galion.

La station marine RM1 se caractérise par des concentrations mesurées par SBSE systématiquement plus élevées par rapport aux autres méthodes (Figure 26). Les méthodes EPOC-LPTC et POCIS présentent des tendances et des niveaux de concentrations semblables.

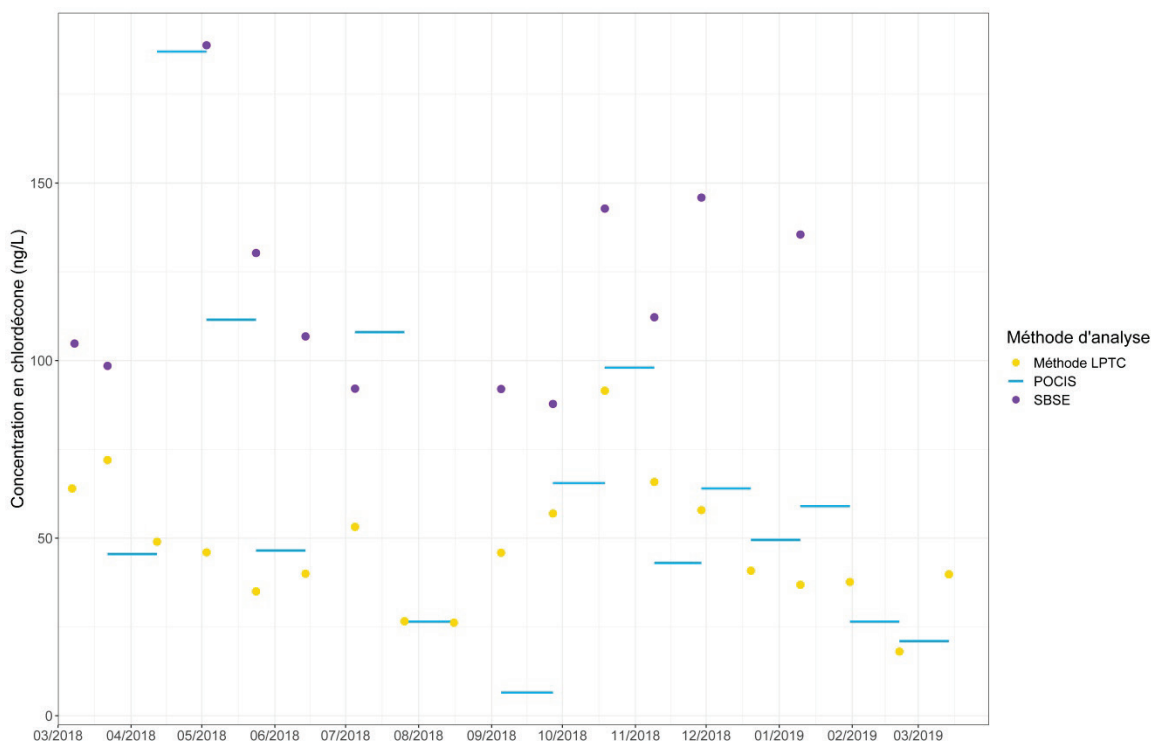


Figure 26. Comparaison des différentes méthodes utilisées pour mesurer la concentration en chlordécone en mer à la station RM1.

A la station RM2, la méthode SBSE n'a permis de quantifier le chlordécone que lors de cinq campagnes (Figure 27). Cette méthode donne des concentrations supérieures à celles mesurées par POCIS ou EPOC-LPTC. Les résultats des analyses EPOC-LPTC sont cohérents avec ceux obtenus par POCIS.

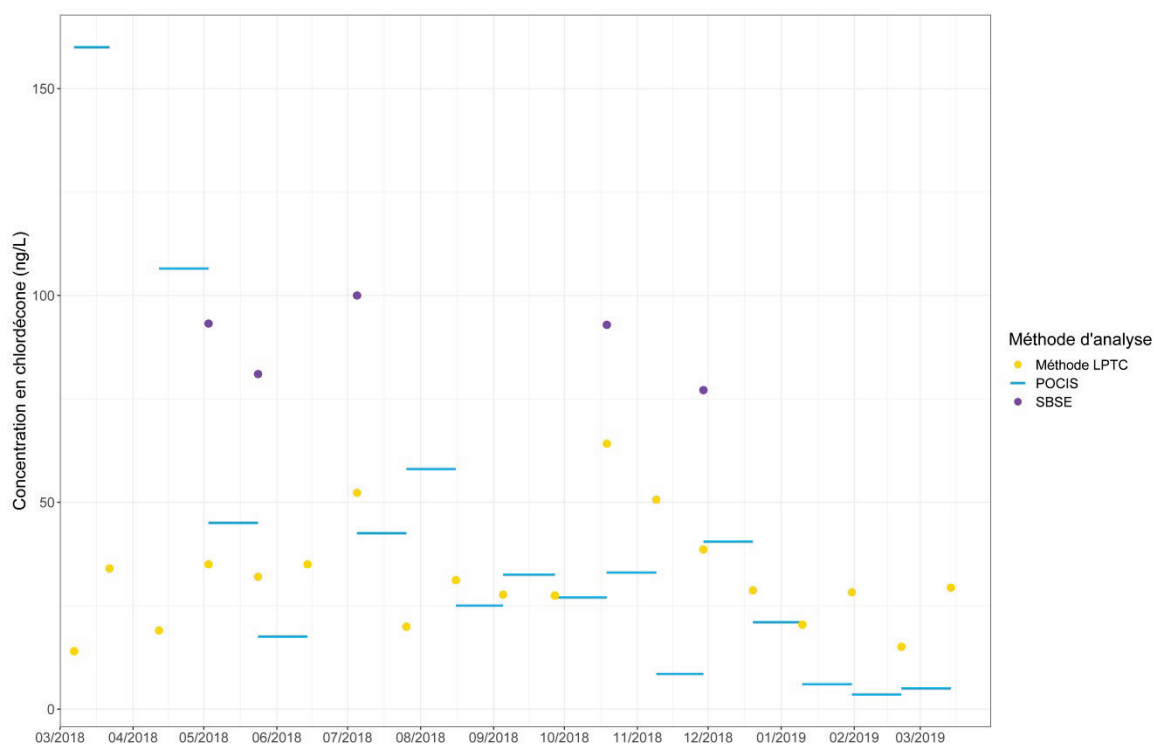


Figure 27. Comparaison des différentes méthodes utilisées pour mesurer la concentration en chlordécone en mer à la station RM2.

A la station marine RM3, les concentrations mesurées par la méthode EPOC-LPTC sont également cohérentes avec celles obtenues par POCIS (Figure 28) avec une tendance à la sous-estimation pour les plus faibles concentrations.

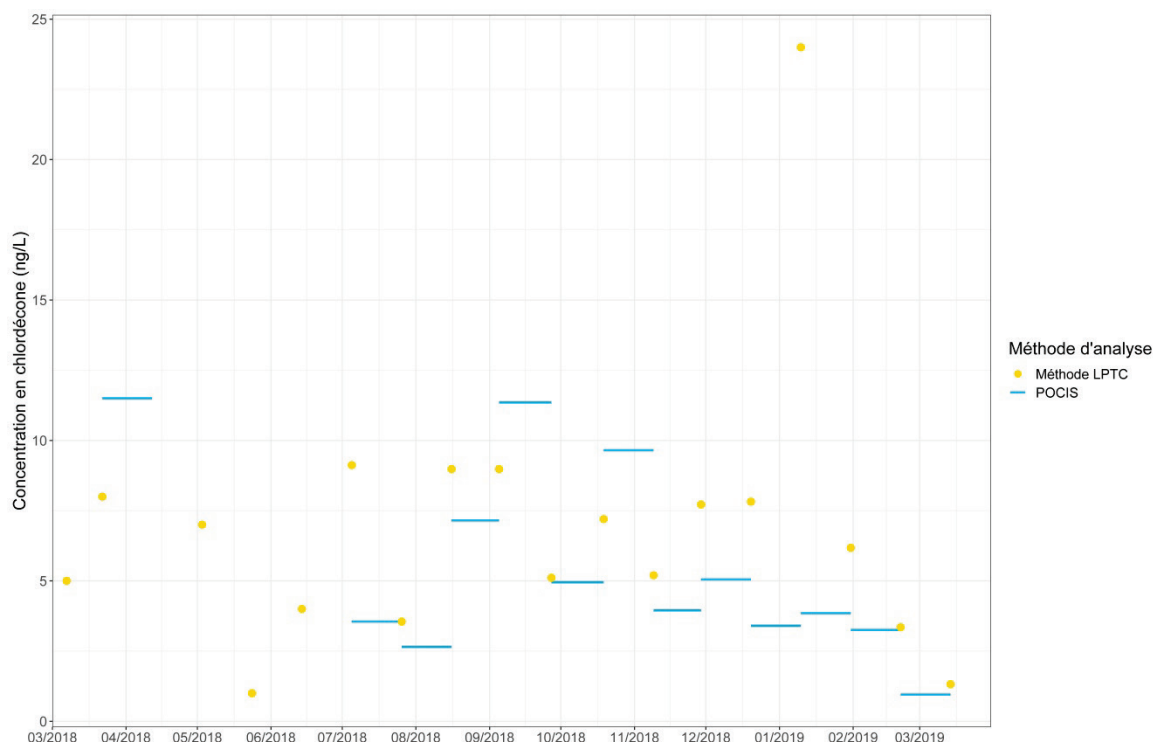


Figure 28. Comparaison des différentes méthodes utilisées pour mesurer la concentration en chlordécone en mer à la station RM3.

2.4 Transfert terre-mer

3.4.1. Estimation des quantités de chlordécone apportées par la rivière du Galion

L'impact de la rivière du Galion sur le milieu marin va dépendre de la quantité, ou masse de chlordécone apportée tous les jours par la rivière principalement sous forme "dissoute"³. Cette quantité de chlordécone apportée quotidiennement dans le milieu marin par la rivière du Galion dépend de sa concentration dans l'eau et de l'importance du débit. Il est ainsi possible d'évaluer une quantité journalière, ou « flux journalier » obtenu par le produit du débit journalier de la rivière par la concentration:

$$\text{Flux journalier (g/j)} = \text{Débit journalier (m}^3\text{/j)} \times \text{Concentration (g/m}^3\text{)}$$

Dans un premier temps, le calcul des flux a été réalisé à partir des 19 couples de valeurs débits/concentrations avec l'utilisation des concentrations ponctuelles en chlordécone obtenues par l'EPOC-LPTC (Figure 29).

³ En raisons de difficultés méthodologiques, la chlordécone associée au particulaire n'a pas été étudiée dans cette étude mais une partie (non connue) est mesurée par les SBSE

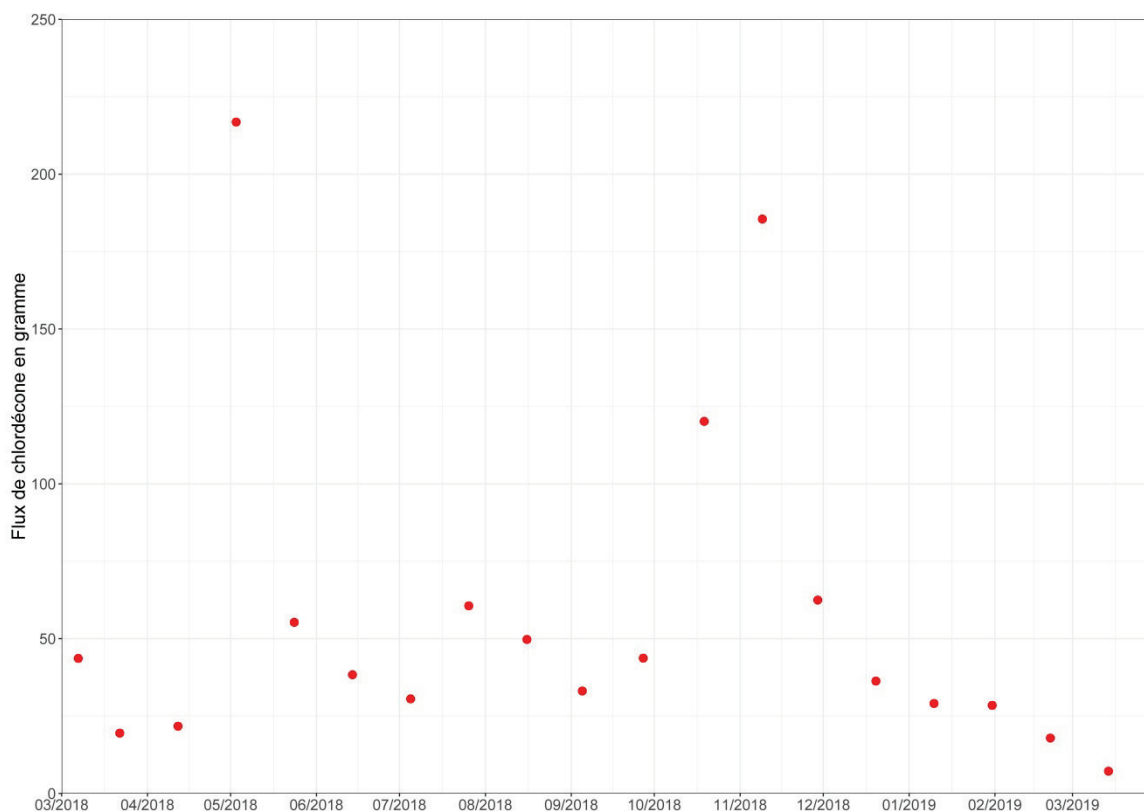


Figure 29. Estimation des quantités journalières (flux en g/j) de chlordécone sur la station Grand Galion .

Le flux de chlordécone varie de façon importante avec un minimum de 7 g/jour et un flux maximal de 217 g/jour. Pour expliquer cette forte variabilité, nous avons regardé le lien entre les débits et les concentrations.

Des régressions linéaires ont été effectuées entre la concentration en chlordécone mesurée par la méthode EPOC-LPTC et le débit hydrologique à une même date (19 données pour RG1, RM1, RM2 et 18 données pour RM3 ; Figure 30).

La régression linéaire à la station RG1 est très faiblement significative ($R^2=0,36$). Dans la gamme de débit étudiée (faibles à moyens débits) les variations de débit semblent avoir une faible influence sur la concentration en chlordécone dans la rivière.

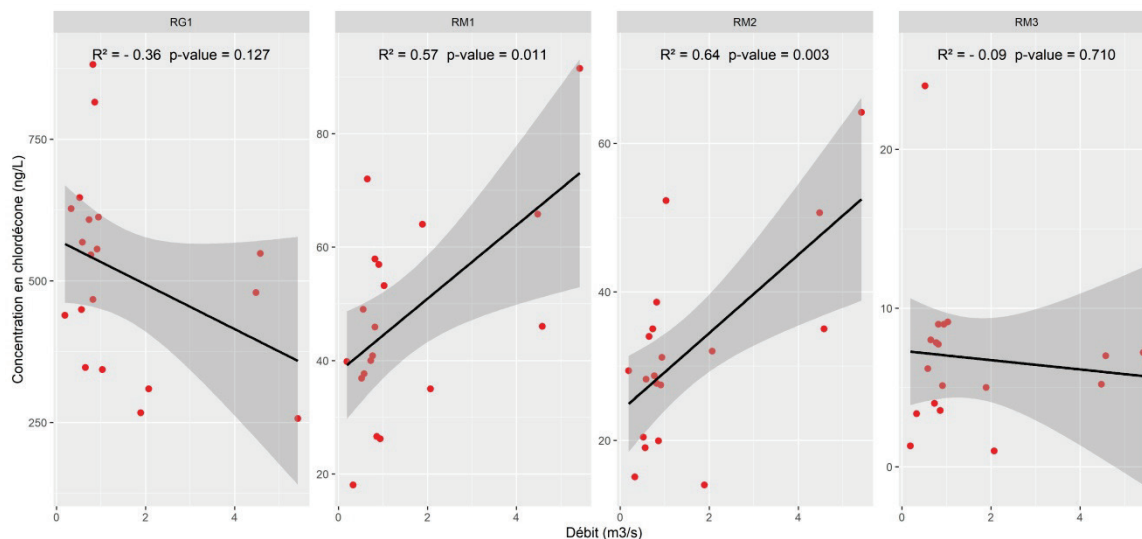


Figure 30. Relation entre le débit de la rivière du Galion et les concentrations en chlordécone (méthode EPOC-LPTC) sur les quatre stations étudiées.

Dans un second temps, nous avons étudié la relation entre les concentrations moyennes hebdomadaires (données OPALE) et les débits moyens hebdomadaires (Figure 31). La régression linéaire entre les concentrations hebdomadaires et le débit hydrologique hebdomadaire est également très faiblement significative ($R^2=0,12$). Cette analyse confirme que les concentrations de chlordécone observées dans la rivière du Galion sont peu dépendantes du débit de la rivière.

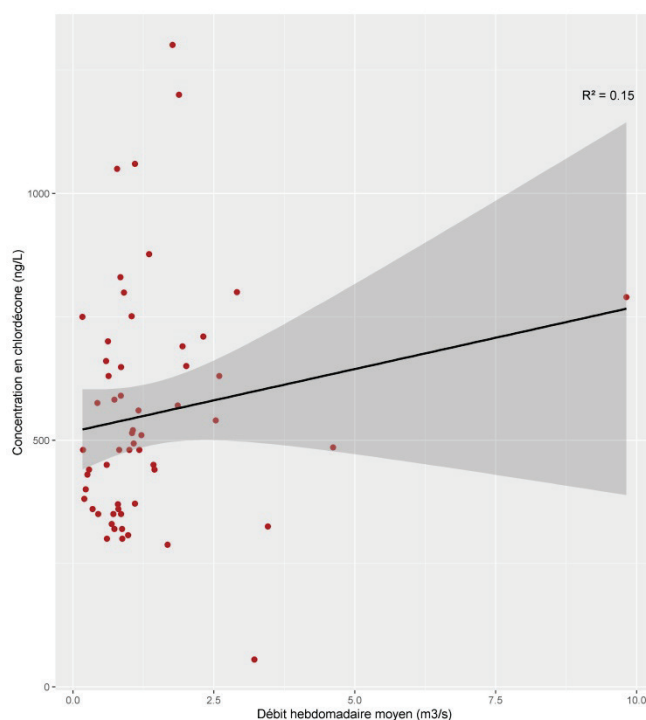


Figure 31. Relation entre le débit hebdomadaire moyen et la concentration hebdomadaire moyenne en chlordécone à l'observatoire OPALE à la rivière du Galion.

Sur la base de ce constat, nous avons estimé les flux journaliers sur toute la période de l'étude à partir des concentrations moyennes hebdomadaires (observatoire OPALE) et des débits journaliers.

L'évolution des flux exprimés en gramme de chlordécone par cette méthode est représentée sur la Figure 32.

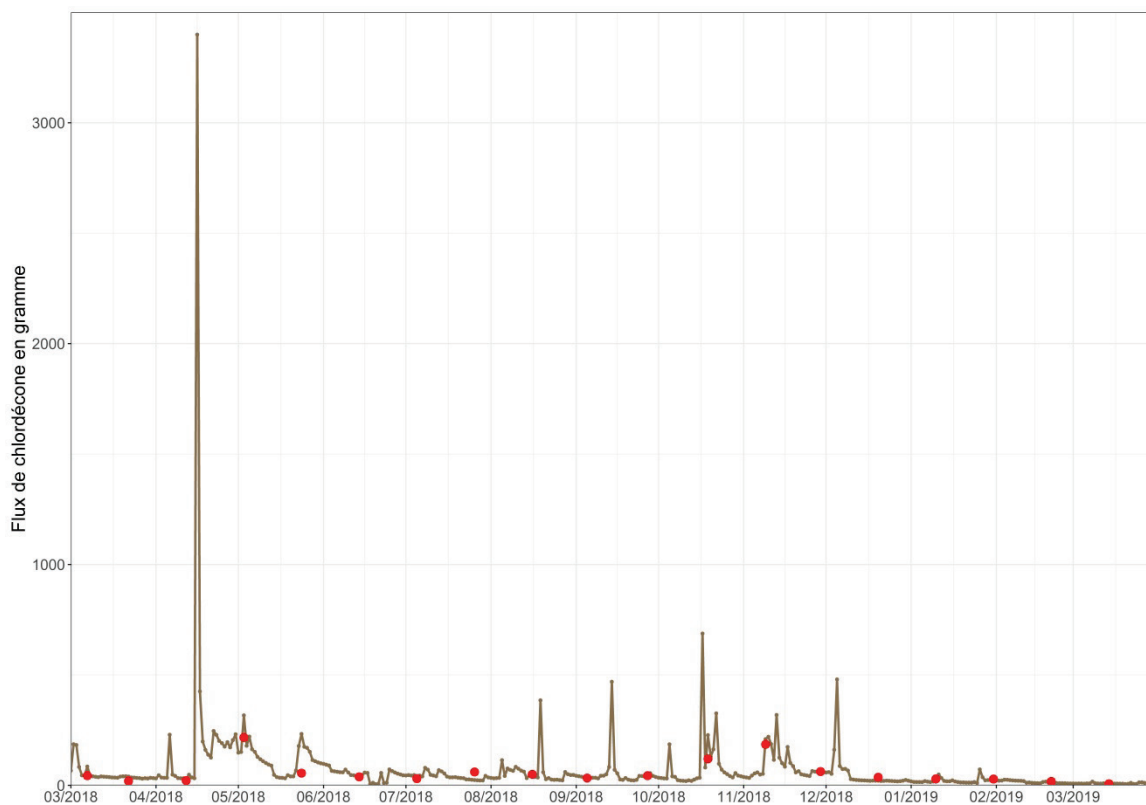


Figure 32. Flux journaliers en g/j de chlordécone en fonction du temps à la rivière du Galion. (• = valeurs ponctuelles méthode EPOC-LPTC)

Les flux estimés par cette méthode (courbe marron) sont cohérents avec les valeurs ponctuelles réalistes (ronds rouges). Ils présentent de très fortes variations, avec un minimum de 5 g et un maximum, à caractère exceptionnel, de 3,4 kg le 18 avril. Toutefois, les résultats exceptionnels doivent être utilisés avec prudence car aucune mesure ponctuelle de concentration n'a été obtenue lors des très forts débits.

Avec cette méthode, les flux totaux estimés sur la période allant du 26 janvier 2018 au 31 mars 2019 sont estimés à 27 kg de chlordécone apportés au milieu marin par le bassin versant du Galion. Ces chiffres sont cohérents avec ceux obtenus par Mottes et al. (2019) sur la période 2016-2017. Dans cette étude, les flux annuels sont estimés de 33 à 55 kg et les flux de la rivière La Digue, qui contribue également aux apports de chlordécone dans la baie du Galion, sont estimés entre 19 à 25 kg par an (Mottes et al., 2019). Notons que les apports de la rivière La Digue, également fortement contributrice aux apports de chlordécone dans la baie du Galion, ne sont pas pris en compte dans notre étude.

3.4.2. Impact des flux de chlordécone sur les concentrations marines

On observe en mer une assez bonne corrélation entre le débit de la rivière et les concentrations en chlordécone sur les stations RM1 et RM2 (R^2 respectivement de 0,57 et de 0,64) (figure 30). Les plus forts débits sont à l'origine de concentrations plus fortes en mer sur les stations mangrove et herbier. Par contre, sur la station récif la plus éloignée, la régression linéaire montre une très faible corrélation entre les deux paramètres.

Les Figures 33 et 34 ci-dessous représentent la superposition des évolutions des concentrations en chlordécone mesurées selon les méthodes EPOC-LPTC et POCIS sur les trois stations marines et le flux journalier estimé de chlordécone apporté par la rivière du Galion.

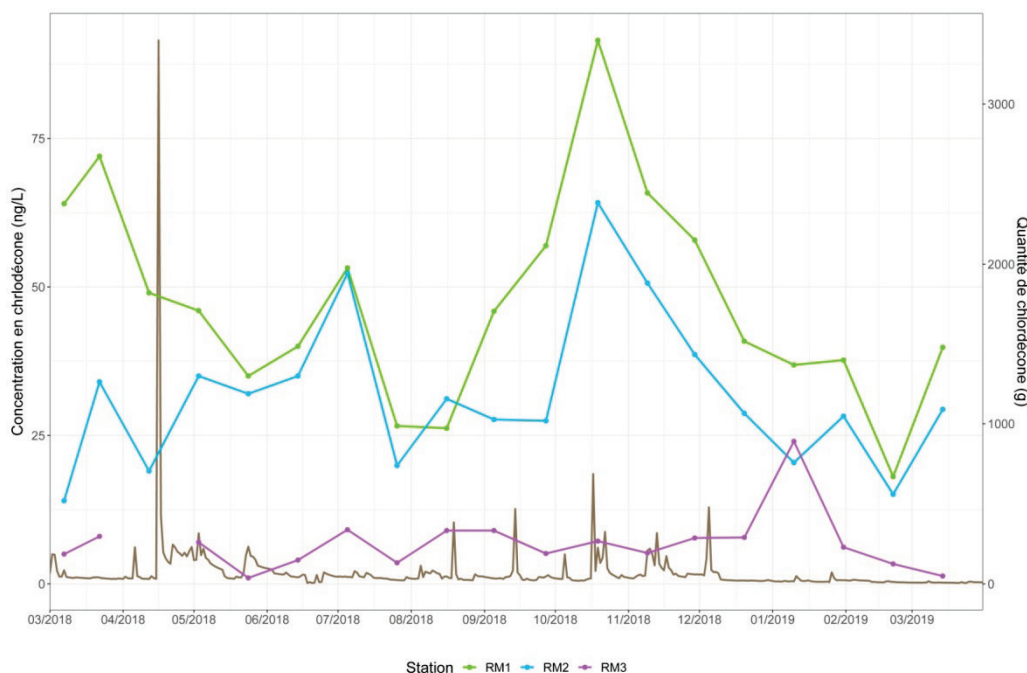


Figure 33. Comparaison des concentrations ponctuelles en chlordécone mesurées par EPOC-LPTC sur les trois stations en mer et le flux journalier de chlordécone en gramme à la rivière du Galion.

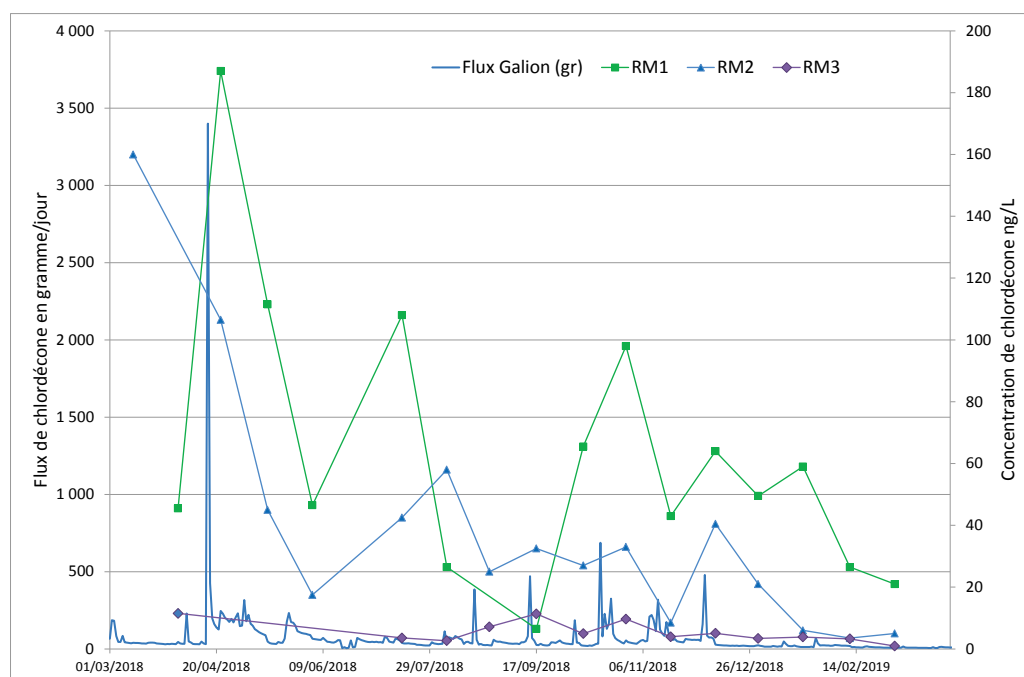


Figure 34. Comparaison des concentrations en chlordécone mesurées par les POCIS sur les trois stations en mer et le flux journalier de chlordécone en gramme à la rivière du Galion.

Le flux très élevé du 18 avril ne se retrouve pas dans les concentrations ponctuelles (méthode EPOC-LPTC) mesurées en mer deux semaines plus tard (Figure 33). Par contre, les POCIS des stations RM1 et RM2 déployés pendant cette période mettent bien en évidence cet épisode majeur, notamment sur la station RM1 qui enregistre sa concentration maximale sur le relevage du 3 mai 2018 (187 ng.L^{-1}) (Figure 34).

Les concentrations ponctuelles maximales observées sur les stations RM1 et RM2 le 19 octobre 2018 (Figure 33) font suite à une crue relativement importante observée le 17 octobre avec un débit moyen journalier de $16,4 \text{ m}^3/\text{s}$.

Le pic important de contamination du 10 janvier 2019 sur la station RM3 est par contre enregistré en période de très faible débit (24 ng.L^{-1}). Le niveau de contamination est très proche de celui de la station RM2. Ces deux stations présentent à cette date la même salinité (33,8), témoignant d'une légère dessalure homogène sur tout le plan d'eau. Les phénomènes physiques de dispersion/dilution sont donc à l'origine de la contamination observée sur la station RM3 le 10 janvier.

La salinité est un bon marqueur des apports hydriques terrestres (paramètre conservatif). Nous avons regardé si ce paramètre pouvait également être un bon marqueur de la contamination en chlordécone. La droite de régression (Figure 35) montre en effet qu'il existe une très bonne corrélation entre la salinité et les niveaux de contamination ($R^2 = -0,82$).

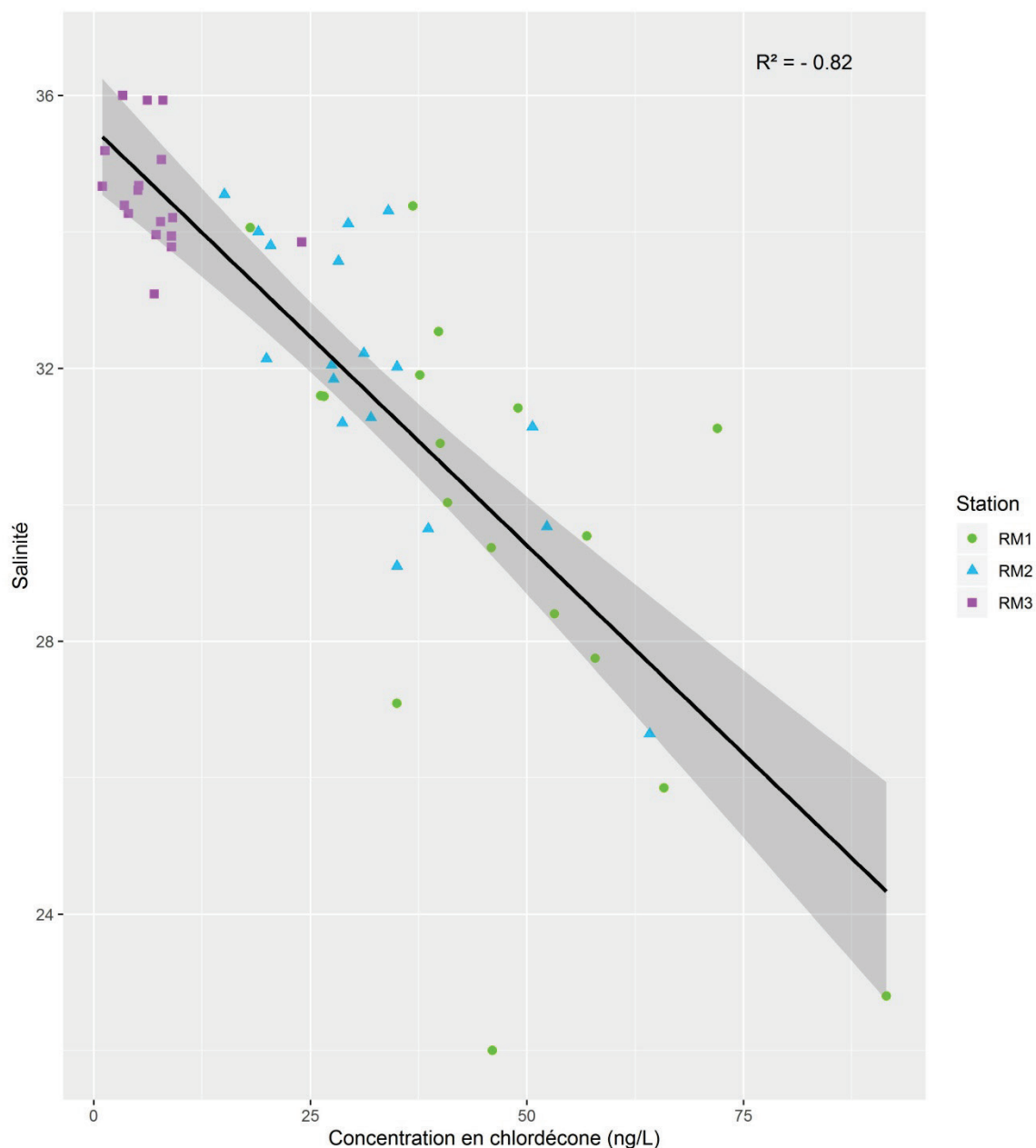


Figure 35. Régressions entre la salinité et la concentration en chlordécone mesurée par EPOC-LPTC aux stations en mer.

Les niveaux de la contamination en chlordécone dans la baie du Galion s’expliquent en grande partie par la dilution des apports en provenance de la rivière du Galion. Cette bonne corrélation tend à minimiser l’hypothèse d’une autre source de chlordécone, notamment par la remise en suspension de sédiment.

3.4.3. Conclusion sur les concentrations en chlordécone mesurées dans l’eau

La rivière du Galion contribue fortement à la contamination de la baie par le chlordécone avec, sur les 13 mois d’étude, une quantité de chlordécone estimée à 27 kg. Ces chiffres sont cohérents avec ceux obtenus par Mottes et al. (2019) sur la période 2016-2017.

Les flux de chlordécone sont très variables dans le temps. Ils dépendent en effet très fortement du débit de la rivière qui connaît des variations très rapides, même à l'échelle d'une journée (observation terrain du 07/03/2018). La baie du Galion connaît des apports en chlordécone continus mais avec des intensités très variables.

En mer, ces apports irréguliers vont se traduire par une fluctuation des concentrations, notamment sur les stations les plus côtières. Sur la station la plus au « large » RM3, les niveaux de contamination sont principalement liés aux phénomènes physiques de dilution et de dispersion, eux-mêmes fortement conditionnés par le vent (direction et intensité) et la houle océanique. Une connaissance plus fine de l'hydrodynamisme local sera nécessaire pour mieux appréhender les mécanismes de la contamination en mer et notamment l'aire d'influence des apports de la rivière du Galion sur le milieu marin à l'extérieur de la baie.

Dans le chapitre suivant, nous allons étudier l'influence de l'évolution saisonnière des apports en chlordécone sur la contamination de la faune marine.

2.5 Faune marine

3.5.1. Caractérisation de la contamination du milieu ambiant en saison humide et en saison sèche

Les prélèvements en période humide ont été réalisés entre le 28 septembre et le 2 octobre 2018. La masse de chlordécone rejetée par le bassin versant du Galion a été estimée à 3,432 kg sur la période de deux mois précédant la campagne de prélèvements (Figure 36). Les prélèvements de la période sèche ont été réalisés entre le 14 et le 20 mars 2019. La masse de chlordécone a été estimée à 0,904 kg sur la période de deux mois précédant les prélèvements (Figure 36).

Les quantités de chlordécone apportées par la rivière du Galion ont donc été significativement plus importantes en saison humide.

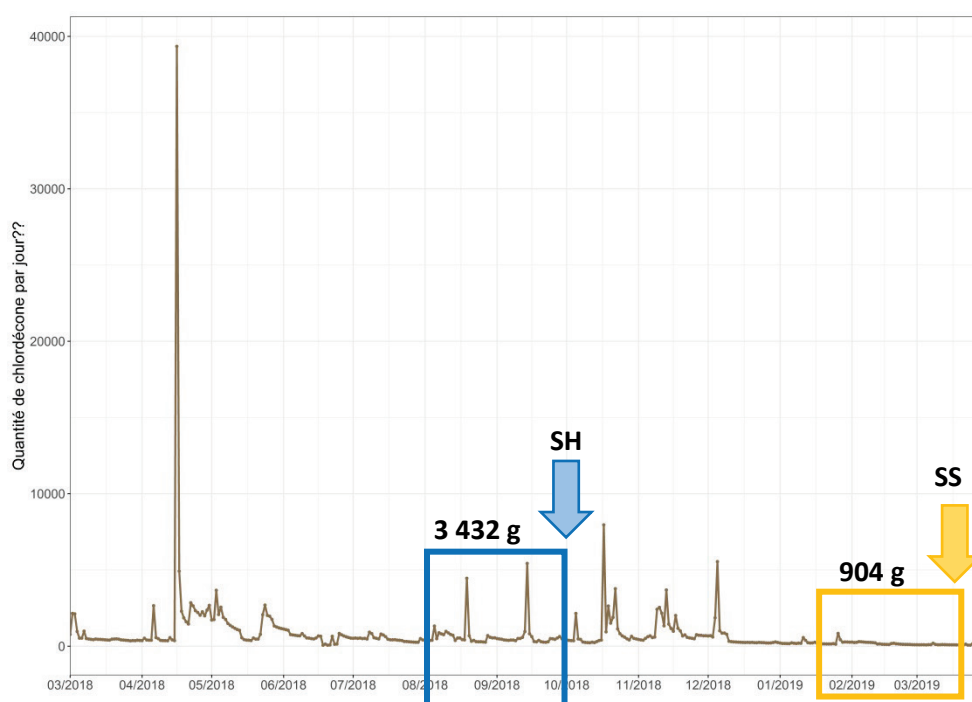


Figure 36. Estimation des flux de chlordécone avant les campagnes de prélèvement, saison humide (SH) et saison sèche (SS).

Concernant la contamination du milieu ambiant, les concentrations moyennes obtenues par les POCIS sur la période d'immersion de trois semaines précédant les prélèvements soulèvent certaines questions (Tableau 4). En effet, la concentration en mangrove en saison humide paraît anormalement faible par rapport aux autres milieux à la même période et aux résultats des prélèvements ponctuels. Un mauvais positionnement de la cage POCIS au moment de l'immersion pourrait expliquer cette plus faible contamination qui ne reflète sans-doute pas la réalité.

Tableau 4. Concentrations en chlordécone mesurées par la méthode POCIS retrouvées dans les trois semaines précédant les deux campagnes de prélèvement de la faune marine.

Date relevage POCIS	RM1	RM2	RM3
27/09	6,5 ng.L ⁻¹	32,5 ng.L ⁻¹	11,35 ng.L ⁻¹
14/03	21 ng.L ⁻¹	5 ng.L ⁻¹	0,95 ng.L ⁻¹

Les résultats ponctuels enregistrés le premier jour de la campagne donnent des concentrations plus élevées sur les trois sites, avec un gradient plus marqué entre la côte et le récif (Tableau 5). Les concentrations en chlordécone sont plus élevées en saison humide en mangrove et sur le récif mais relativement identiques sur les herbiers.

Tableau 5. Concentrations ponctuelles en chlordécone mesurées par méthode classique EPOC-LPTC le premier jour des campagnes de prélèvement de la faune marine.

Date prélèvements ponctuels	RM1	RM2	RM3
27/09	56 ng.L ⁻¹	27,5 ng.L ⁻¹	5,1 ng.L ⁻¹
14/03	39,8 ng.L ⁻¹	29,4 ng.L ⁻¹	1,3 ng.L ⁻¹

Ces résultats mettent en évidence un gradient marqué de la côte vers le large. La différence de contamination du milieu ambiant entre les saisons sèches et humides n'est pas aussi franche. Elle diffère selon les sites et suivant la méthode d'analyse retenue (POCIS intégrative sur trois semaines ou ponctuelle). Il est donc difficile avec ces résultats de dégager une tendance nette entre les deux saisons. Il faut malgré tout retenir que le flux de chlordécone arrivant en mer a été trois fois supérieur durant les deux mois précédant la période humide par rapport à la saison sèche (Figure 36).

3.5.2. Caractéristique de l'échantillonnage en saison humide et en saison sèche

Les prélèvements effectués totalisent 329 échantillons, regroupant 62 espèces animales et végétales, pour obtenir une vision globale de la transmission de la contamination dans la chaîne alimentaire. Parmi ces échantillons, 176 ont été prélevés en saison sèche et 153 en saison humide. L'objectif initial était de prélever le même nombre d'individus par espèce et les mêmes espèces au cours des deux campagnes. Cependant, les aléas du travail de terrain n'ont pas permis de respecter totalement cet objectif.

3.5.3. L'effet saisonnier sur les concentrations en chlordécone

Les concentrations moyennes en chlordécone ont été comparées, à l'aide de tests de Kruskal-Wallis, entre les deux saisons pour chaque espèce ou groupe d'espèces. Une différence

significative de concentration entre les deux saisons est mise en évidence lorsque le résultat du test indique une p-value inférieure à 0,05 (noté par le symbole « * » dans les graphiques).

Variations saisonnières en mangrove

Dans la station de mangrove, sept catégories trophiques ont été collectées en saison humide et en saison sèche, et ont ainsi été utilisées pour tester l'effet saisonnier sur la concentration en chlordécone (Figure 37).

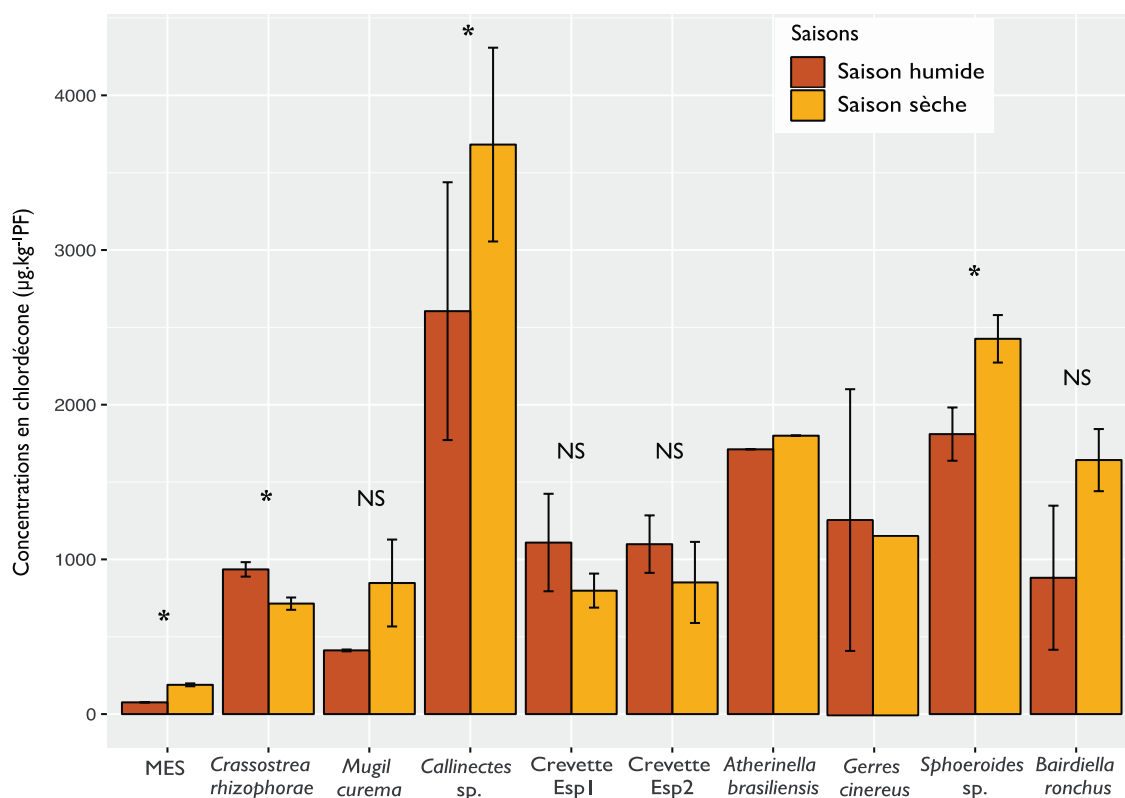


Figure 37. Comparaison des concentrations moyennes ($\mu\text{g.kg}^{-1} \pm \text{ET}$) en chlordécone pour les espèces collectées en mangrove, durant la saison humide (orange foncé) et durant la saison sèche (orange clair). MES : matière en suspension. Résultats des tests de Kruskal–Wallis : NS pas de différence significative, * différence significative ($p < 0.05$).

En mangrove, les résultats sont variables et mitigés. Certains échantillons affichent des concentrations en chlordécone statistiquement plus élevées durant la saison humide telles que les huîtres *Crassostrea rhizophorae*. D'autres échantillons affichent des concentrations plus élevées durant la saison sèche : la MES, les crabes ciriques *Callinectes sp.*, les tétraodons *Spherooides sp.* Deux espèces de poissons (le mullet *Mugil curema* et *Bairdiella ronchus*) ainsi que les deux espèces de crevettes ne présentent pas de différences significatives de leurs concentrations en chlordécone entre les deux saisons. Les concentrations moyennes mesurées à l'échelle de la chaîne alimentaire (toutes espèces confondues) sont de $1309,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ lors de la saison humide et $1518,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ au cours de la saison sèche.

Variations saisonnières en herbier

Dans la station d'herbier, 50 échantillons représentant sept genres ou espèces, ont été sélectionnés pour comparer les niveaux de contamination des organismes entre la saison sèche et la saison humide (Figure 38). Pour ces comparaisons statistiques, les différentes espèces d'Acanthuridae (*Acanthurus sp.*), de poissons-cardinaux (*Holocentrus sp.*) et de langoustes (*Panulirus sp.*) ont été regroupées afin d'obtenir un plus grand nombre d'échantillons à comparer. Ces regroupements ont été possibles du fait de la similarité du comportement et de l'écologie entre les espèces de ces trois genres.

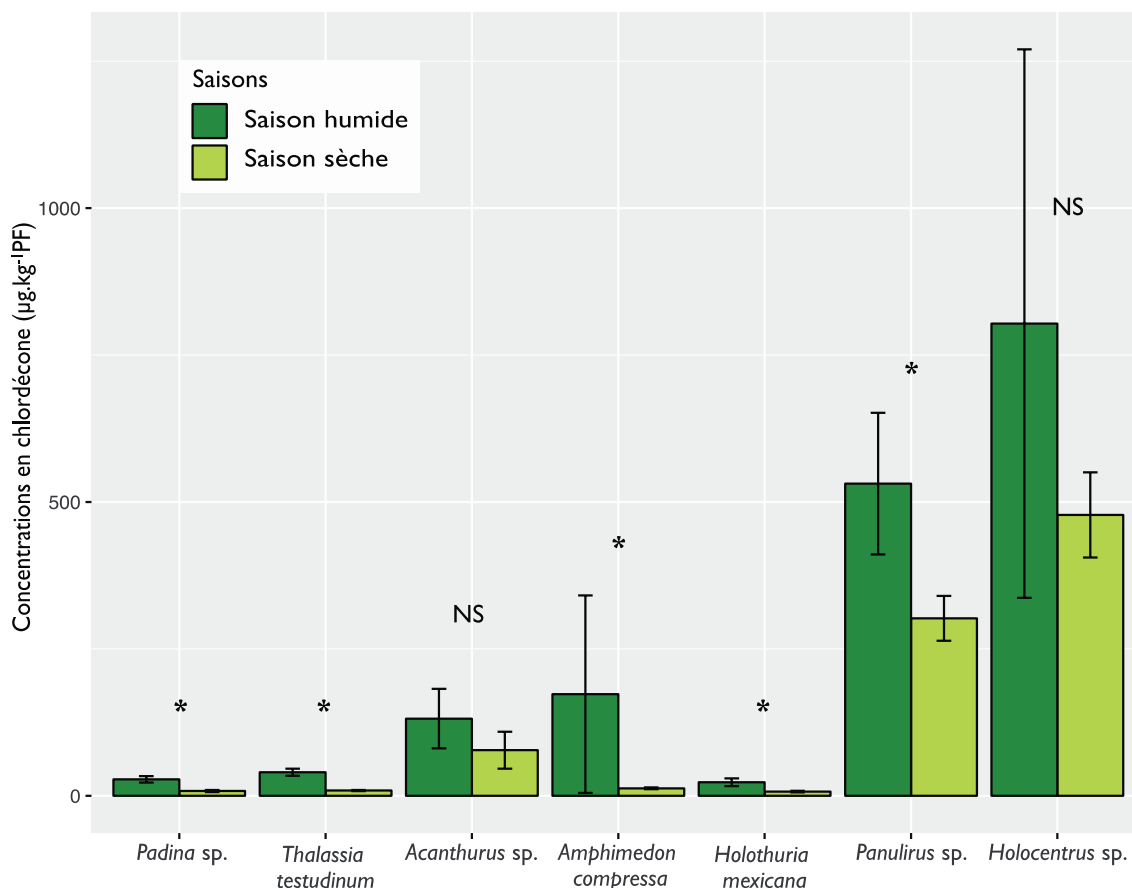


Figure 38. Comparaison des concentrations moyennes ($\mu\text{g.kg}^{-1} \pm \text{ET}$) en chl a pour les espèces collectées en herbier, durant la saison humide (vert foncé) et durant la saison sèche (vert clair). Résultats des tests de Kruskal-Wallis : NS pas de différence significative, * différence significative ($p < 0.05$).

Dans la station d'herbier, cinq genres et espèces présentent des concentrations moyennes en chl a statistiquement plus élevées durant la saison humide que durant la saison sèche. Cette tendance est également observable au niveau des concentrations moyennes de la chaîne alimentaire, plus élevées en saison humide (moyenne = $255,5 \mu\text{g.kg}^{-1}$) qu'en saison sèche (moyenne = $132,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Les organismes concernés sont des producteurs primaires, l'algue *Padina* sp. et le Magnoliophyte *Thalassia testudinum*, des consommateurs primaires (l'éponge *Amphimedon compressa* et l'holothurie *Holothuria mexicana*) et des détritivores (les langoustes *Panulirus* sp.). Chez les espèces herbivores du genre *Acanthurus* (poissons-chirurgiens) et les carnivores 1 du genre *Holocentrus* (poissons cardinaux), les concentrations moyennes des individus sont également supérieures durant la saison humide. Cependant ces résultats ne sont pas statistiquement validés. Ce fait peut être lié au faible nombre de réplicats par genre et à une plus grande variabilité des concentrations en chl a chez ces deux genres.

Variations saisonnières en récif

Dans la station de récif, 60 échantillons représentés par huit genres ou espèces, ont été sélectionnés pour comparer les niveaux de contamination des organismes entre la saison sèche et la saison humide (Figure 39).

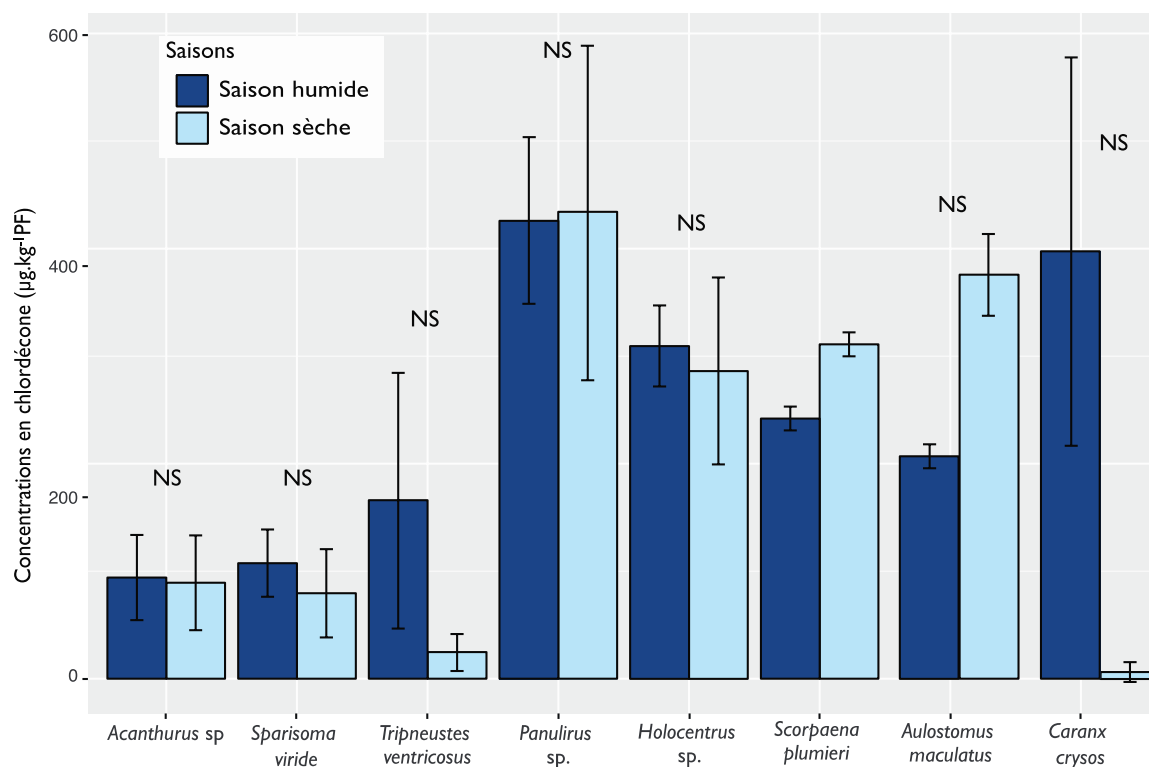


Figure 39. Comparaison des concentrations moyennes ($\mu\text{g.kg}^{-1} \pm \text{ET}$) en chlordanes pour les espèces collectées en récif, durant la saison humide (bleu foncé) et durant la saison sèche (bleu clair). Résultats des tests de Kruskal-Wallis : NS pas de différence significative, * différence significative ($p < 0.05$).

Dans la station de récif, aucune différence significative de concentration en chlordanes selon la saison n'a été mise en évidence, avec une concentration moyenne de $234,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ en saison humide et de $193,3 \mu\text{g.kg}^{-1}$ en saison sèche. Il n'y a pas de tendance générale dans ces résultats. Certains genres ou espèces affichent des concentrations plus élevées en saison humide, notamment les organismes de faible niveau trophique comme les herbivores (les poissons-chirurgiens *Acanthurus* sp., le poisson-perroquet *Sparisoma viride* et l'oursin blanc *Tripneustes ventricosus*), les carnivores 1, *Holocentrus* sp. (poissons cardinaux) ainsi qu'une espèce piscivore, la carangue *Caranx crysos*. D'autres espèces affichent une tendance inverse, avec des concentrations moyennes en chlordanes plus élevées en saison sèche, notamment le carnivore 2, *Scorpaena plumieri* (poisson scorpion) et le piscivore *Aulostomus maculatus* (poissons trompette). Cependant, ces tendances ne sont pas statistiquement significatives.

3.5.4. Influence du niveau trophique sur le niveau de contamination

Tous les échantillons collectés dans le cadre du projet ChloAnt ont été soumis aux analyses isotopiques afin d'obtenir leur « signatures » en azote et en carbone (notées respectivement $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$). Ces deux catégories de signature ont permis d'établir une représentation graphique des réseaux trophiques de chaque station étudiée et de comparer le niveau de contamination des organismes en chlordanes selon leur place dans la chaîne alimentaire. La projection des signatures en carbone et en azote sur un diagramme isotopique permet de visualiser la structure du réseau trophique. Les sources de carbone (producteurs primaires, MES, sédiment) figurent généralement en bas des diagrammes, tandis que les consommateurs tertiaires (prédateurs) apparaissent en haut des diagrammes. Les concentrations en chlordanes

ont également été représentées sur les diagrammes et sont proportionnelles au diamètre des points.

Dans la station de mangrove, les signatures isotopiques en carbone varient de -26 à -13 ‰, en saison humide et en saison sèche (Figure 40). L'amplitude des signatures carbonées reste similaire entre les deux saisons, ce qui peut indiquer la présence et la consommation des mêmes sources de carbone entre les deux saisons. Dans cette même station, les signatures en azote varient de 2 à 13‰, indiquant la présence de plusieurs niveaux trophiques dans cet écosystème. Les concentrations en chlordécone mesurée en mangrove varient de 46 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour le sédiment à 4392 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pour un individu de crabe cirique *Callinectes* sp. La station de mangrove abrite des organismes dont le niveau de contamination est particulièrement élevé. Ainsi, au cours des deux saisons, aucun échantillon de mangrove ne présente de concentration en chlordécone inférieure à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, et presque la moitié des échantillons (38% en saison sèche et 48% en saison humide) affiche une concentration supérieure à 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les échantillons situés en bas de chaîne trophique présentent les concentrations en chlordécone les plus faibles, il s'agit du sédiment, de la MES et des macroalgues. Cependant, ces concentrations « les plus faibles » restent largement supérieures au seuil de 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Les échantillons situés en haut de chaîne trophique, localisés en haut du diagramme isotopique, sont représentés par des individus de l'espèce *Bairdiella ronchus* ou du gastéropode carnivore *Melongera melongera*. Les diagrammes isotopiques de la mangrove indiquent aussi de nombreux individus de niveau trophique intermédiaire (au centre du diagramme) et affichant des concentrations en chlordécone très élevées, tels que les individus des espèces *Gerres cinereus* ou *Sphoeroides testudineus*.

Dans la station d'herbier, les signatures isotopiques en carbone varient de -24 à -8,5 ‰ et cet écart de signature reste similaire entre les deux saisons. La particularité des signatures carbonées en herbier est leur enrichissement en carbone 13, dû au métabolisme des Magnoliphytes *Thalassia testudinum*, et expliquant des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ plus élevées que dans les autres stations. Les signatures en azote varient de 1,5 à 11,7 ‰. Dans cette station, les concentrations en chlordécone enregistrées affichent des disparités en fonction des saisons, comme cela peut être mis en évidence sur la Figure 40, par la différence dans le diamètre des points entre les deux saisons. Effectivement, durant la saison humide, les concentrations en chlordécone des organismes collectés dans l'herbier varient de 1 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (seuil de quantification) à 1676 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$, valeur obtenue pour les pisquettes *Anchoa lyolepis*. Durant cette saison humide, seuls six échantillons présentent des concentrations inférieures à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Il s'agit des échantillons de sédiment, MES et un échantillon d'holothurie *Holothuria mexicana* (16 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$). Certains organismes de niveau trophique intermédiaire, comme les poissons chirurgiens *Acanthurus* sp., situés au centre du diagramme (Figure 40), présentent des concentrations supérieures à 100 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Durant la saison sèche, les concentrations en chlordécone varient de 1 à 582 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ et 23 échantillons affichent des concentrations inférieures à 20 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$.

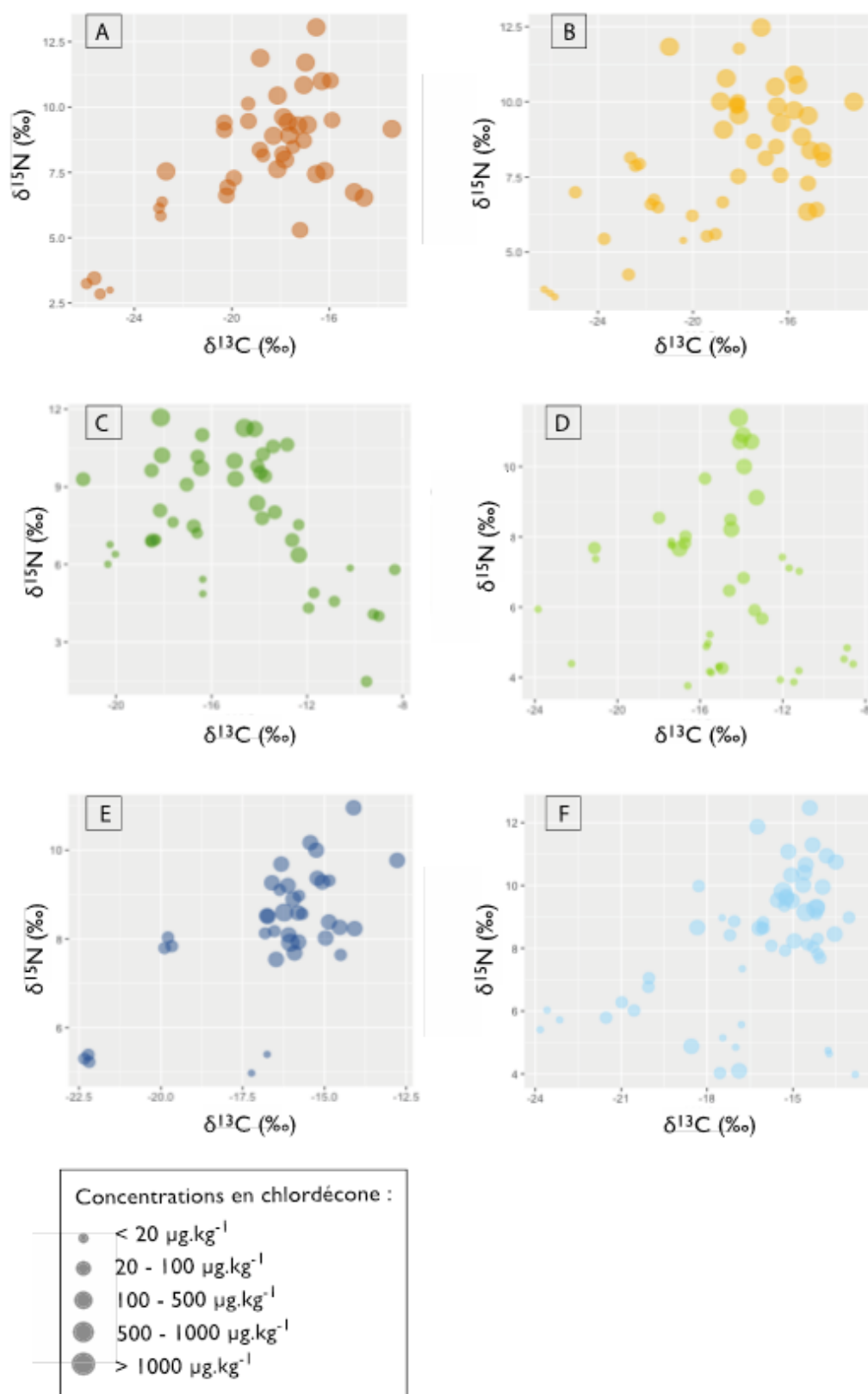


Figure 40. Diagrammes isotopiques des signatures en azote ($\delta^{15}\text{N}$ en ‰), en carbone ($\delta^{13}\text{C}$ en ‰) et concentrations en chlordécone ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) dans la station de mangrove en saison humide (A) et saison sèche (B), la station d'herbier en saison humide (C) et saison sèche (D) et dans la station de récif en saison humide (E) et saison sèche (F).

Enfin, dans la station de récif, les signatures isotopiques en carbone s'étendent de -23,8 à -12,7 ‰ (Figure 40) tandis que les valeurs $\delta^{15}\text{N}$ varient de 4,0 à 12,5‰. Les concentrations en chlordécone varient de $1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les échantillons de sédiments et de MES à $605 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour un individu de langouste *Panulirus argus*. Les diagrammes donnent le sentiment que les échantillons collectés en saison sèche sont moins contaminés, cependant il faut noter que le nombre d'échantillons collectés au cours des deux saisons est très différent (38 en saison humide et 58 en saison sèche). Le nombre d'échantillons dont la concentration dépasse $20 \mu\text{g.kg}^{-1}$ est le même en saison humide et en saison sèche.

3.5.5. Recherche des indices de bioaccumulation

Les signatures isotopiques en azote et les concentrations en chlordécone (transformées par la fonction \log_{10}) ont été projetées afin d'évaluer les relations entre ces deux paramètres. Ces deux variables ont donc fait l'objet de régressions linéaires simples pour chaque station étudiée, la mangrove (Figure 41, Tableau 6), l'herbier à Magnoliophytes marins (Figure 42, Tableau 6) et le récif corallien (Figure 43, Tableau 6).

Tableau 6. Résultats des régressions linéaires simples entre les concentrations en chlordécone et les signatures isotopiques en azote. « a » indique la valeur de la pente de la droite, « b » est la valeur de l'ordonnée à l'origine, « R² » est le coefficient de détermination, « TMF » : Trophic Magnification Factor, « p-values » indique la significativité du test statistique. SH : saison humide, SS : saison sèche.

Stations	Mangrove		Herbier		Récif	
	SH	SS	SH	SS	SH	SS
Pente « a »	0,12	0,18	0,18	0,22	0,17	0,16
Intercept « b »	1,89	1,35	0,78	-0,03	0,67	0,67
R ² (ajusté)	0,30	0,54	0,61	0,61	0,30	0,46
p-value	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001	< 0,001	< 0,0001
TMF	1,13	1,20	1,20	1,25	1,19	1,17

Les résultats statistiques des régressions linéaires indiquent l'existence d'une corrélation significative entre les deux variables testées, à savoir les concentrations en chlordécone (transformées \log_{10}) et les signatures isotopiques en azote (Tableau 6).

Les valeurs des coefficients « b » (ordonnées à l'origine) reflètent généralement le niveau ambiant de la contamination. Ainsi, les coefficients b sont élevés dans la station de mangrove (supérieur à 1), intermédiaires en herbier (0,78) et faibles en récif (0,67) (Tableau 6). Ces résultats laissent suggérer que la contamination du milieu ambiant suit un gradient décroissant de la côte vers le large, c'est-à-dire de la mangrove vers le récif. Sur les stations de mangrove et d'herbier, les coefficients b sont supérieurs en saison humide, indiquant probablement un niveau ambiant de contamination plus élevé durant cette saison d'hivernage. Dans la station de récif, les coefficients b sont égaux durant les deux saisons, suggérant un niveau ambiant de contamination stable au cours de l'année.

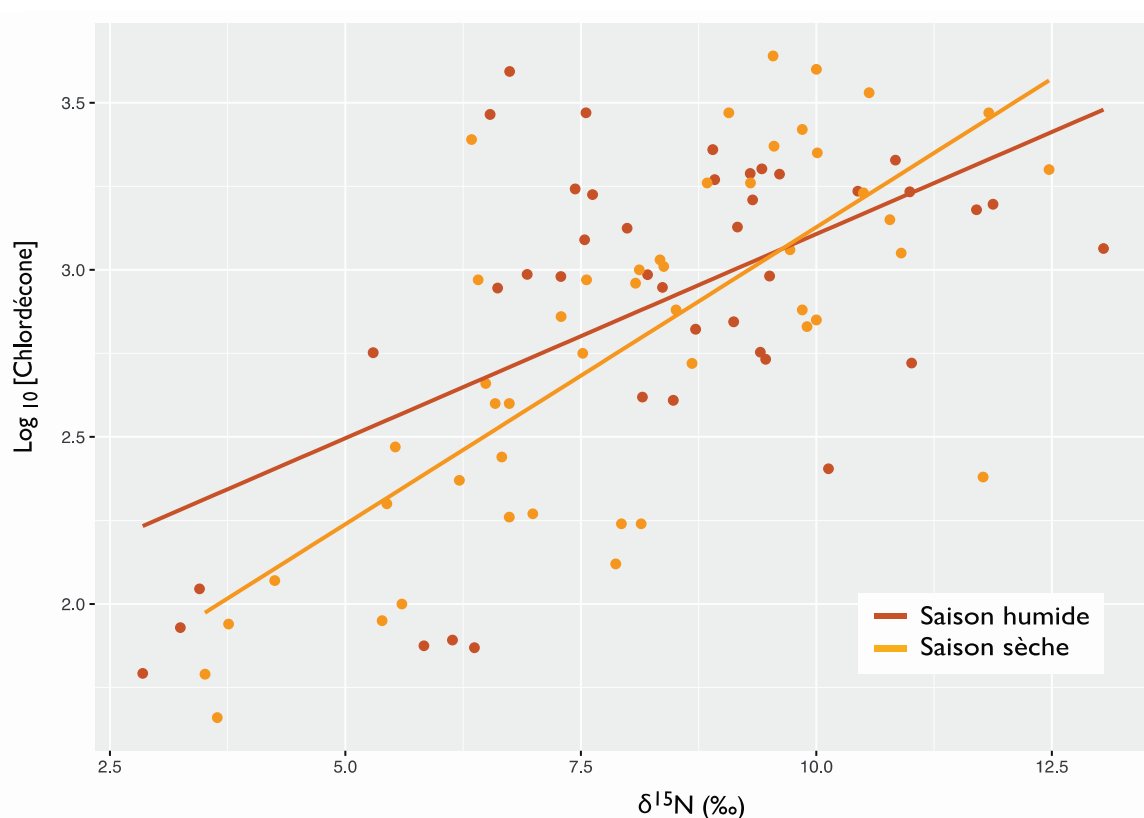


Figure 41. Régressions linéaires entre les concentrations en chlordécone (corrigees par la fonction Log_{10}) et les signatures isotopiques en azote ($\delta^{15}\text{N}$ en ‰) des organismes collectés dans la station de mangrove, durant la saison humide et la saison sèche.

Les coefficients « a », correspondant aux pentes des droites de régression, apportent des indications sur le degré de bioaccumulation dans la chaîne alimentaire et permettent de calculer l'indice de « Trophic Magnification factor » (TMF). Tous les indices TMF calculés, quelle que soit la station ou la saison, sont supérieurs à 1, ce qui atteste de l'existence d'un phénomène de bioamplification dans chacun des sites (Broman et al. 1992 ; Sun et al. 2015). Ces indices varient de 1,13 à 1,25. Il apparaît également une différence de TMF entre les deux saisons. Effectivement, dans la mangrove et en herbier, les indices sont plus élevés en saison sèche. Ces résultats peuvent suggérer une dominance du phénomène de contamination par voie trophique en saison sèche et une dominance du phénomène de contamination par « bain » durant la saison humide. Dans la station de récif, les deux indices TMF calculés en saison sèche et en saison humide sont relativement similaires (1,19 et 1,17).

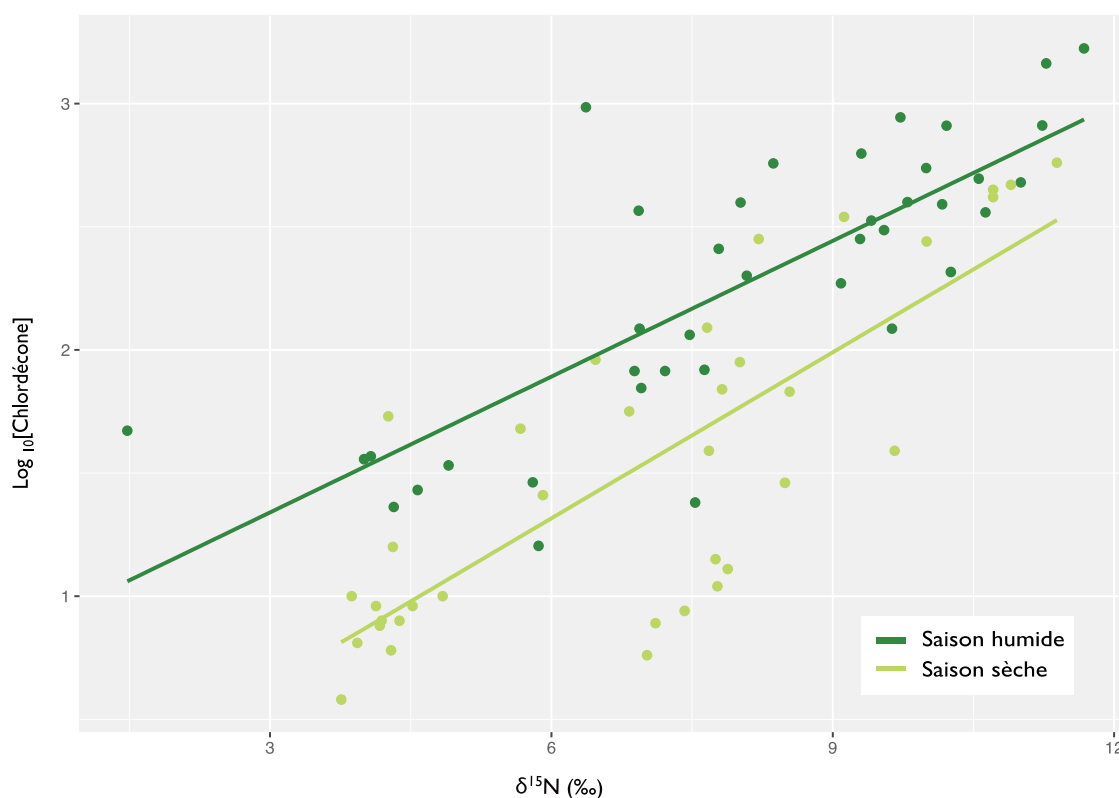


Figure 42. Régressions linéaires entre les concentrations en chlordécone (corrigées par la fonction Log_{10}) et les signatures isotopiques en azote ($\delta^{15}\text{N}$ en ‰) des organismes collectés dans la station d'herbier, durant la saison humide et la saison sèche.

Les droites issues des données collectées dans la station de récif laissent entrevoir des variations saisonnières moindres, avec des coefficients a et b relativement similaires entre les deux saisons. Rappelons ici que la station de récif est la plus éloignée de la source de pollution (embouchure du Galion) (Figure 43).

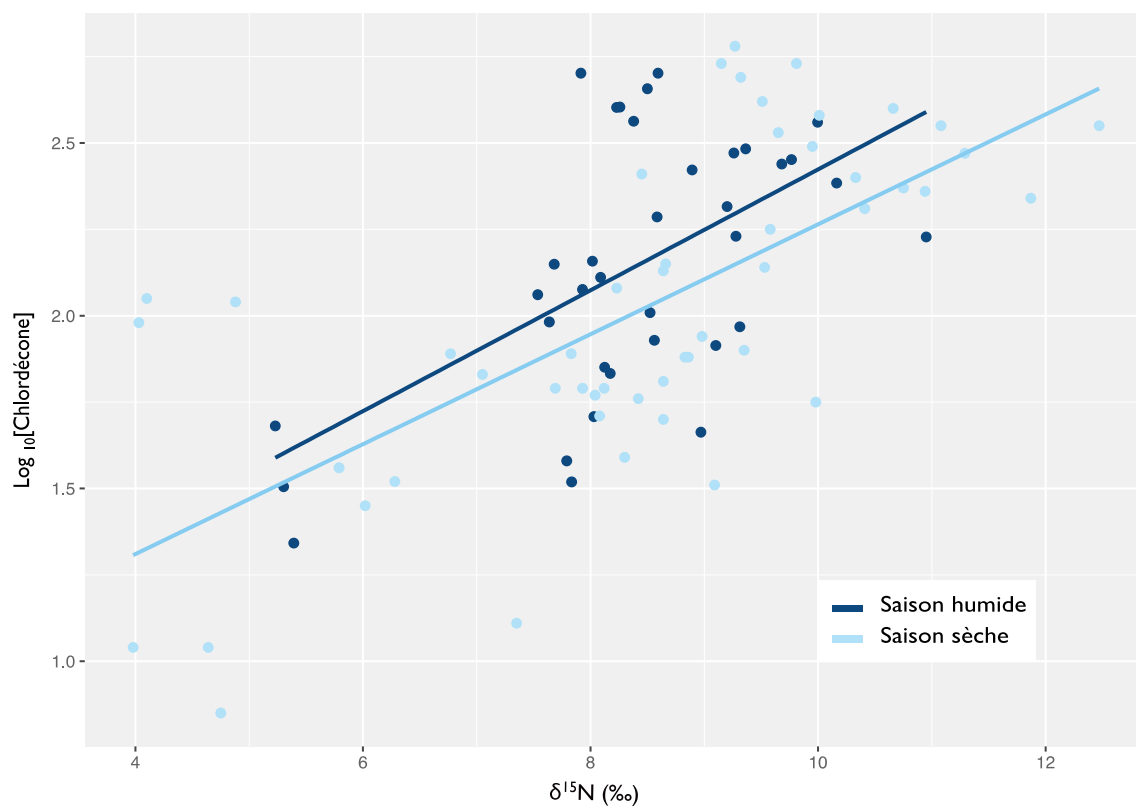


Figure 43. Régressions linéaires entre les concentrations en chlordécone (corrigées par la fonction Log_{10}) et les signatures isotopiques en azote ($\delta^{15}\text{N}$ en ‰) des organismes collectés dans la station de récif, durant la saison humide et la saison sèche.

3 Conclusion

Cette étude a permis de tester différentes méthodes pour suivre la contamination du milieu ambiant (POCIS, SBSE, méthode ponctuelle). La méthode SBSE est performante mais est vite limitée en milieu marin en raison de sa limite de quantification et des faibles concentrations présentes dans le milieu. La méthode ponctuelle EPOC-LPTC s'est révélée également très performante, avec une limite de détection relativement basse qui a permis de quantifier l'ensemble des prélèvements en mer durant cette étude. Cette méthode peut donc être recommandée pour le dosage en mer sur des sites côtiers contaminés (de l'ordre du ng.L^{-1}). La méthode POCIS développée par EPOC-LPTC offre deux avantages : elle permet d'intégrer la contamination sur la durée et ainsi mettre en évidence des épisodes fugaces de contamination et elle offre une limite de quantification plus basse que les autres méthodes, de l'ordre de la dizaine de pg.L^{-1} . Cette méthode permet donc de quantifier les échantillons présentant des niveaux de contamination largement inférieurs au ng.L^{-1} (stations DCE par exemple). Les résultats ont mis en évidence des performances différentes selon la situation des stations (rivière ou mer) qui mériteraient sans-doute d'être confirmées par un nouveau protocole expérimental. Cette étude a aussi mis en évidence qu'une immersion de trois semaines des POCIS peut entraîner une perte de précision, il est donc conseillé à l'issue de cette étude de limiter le temps d'exposition à deux semaines.

Les différentes méthodes déployées dans cette étude ont permis d'acquérir des connaissances sur les niveaux de contamination ambiants et dans les réseaux trophiques. Ces résultats apportent plusieurs réponses sur la dynamique de contamination des organismes marins par le chlordécone sur le site pilote de la baie du Galion en Martinique.

Au cours de la saison des pluies (de juillet à novembre), les averses peuvent être intenses et le débit des rivières peut augmenter considérablement. Ces caractéristiques, qui découlent de la topographie et du climat des îles tropicales, entraînent des modifications de la contamination ambiante des rivières (Coat, 2009) mais aussi des milieux côtiers. Le premier volet de cette étude a confirmé la forte variabilité de la contamination de la rivière du Galion. Il a aussi apporté des éléments de connaissance sur la très forte variabilité des quantités journalières de chlordécone arrivant en mer.

Globalement, il existe une bonne corrélation entre les flux de chlordécone et la contamination ambiante sur les stations les plus côtières. Sur la station récif, la plus au large, le niveau de contamination est plus stable dans le temps et semble plus fortement conditionné par les phénomènes physiques agissant sur le renouvellement de la masse d'eau (vent, courant, houle océanique). En effet, cette étude a mis en évidence la bonne corrélation entre la salinité et les niveaux de contamination en mer. Les phénomènes de dilution et de dispersion des eaux douces contaminées en provenance de la rivière du Galion expliquent une grande partie des niveaux de contamination observés en mer. Les stations de mangrove et d'herbier, plus proches de la source de contamination, subissent davantage l'influence de la rivière et affichent des fortes variations du niveau de contamination au cours de l'année.

Les résultats ont montré un gradient décroissant de contamination de la côte vers le large. Les méthodologies mises en œuvre ont permis d'une part de doser des concentrations très faibles en mer, de l'ordre du nanogramme par litre, et d'autre part de mettre en évidence des

épisodes de contamination fugaces majeurs non détectés par les méthodes avec des prélèvements ponctuels. Ce gradient de concentration de la côte vers le large a également été perçu au niveau des chaînes alimentaires, puisque la contamination globale des organismes marins s'est avérée élevée en mangrove, intermédiaire en herbier et relativement faible sur la station de récif.

La quantité estimée de chlordécone apportée par le bassin versant du Galion est trois fois plus importante durant la période humide de référence retenue pour l'étude de la saisonnalité que durant la saison sèche. Quelques résultats semblent attestés effectivement d'un niveau de contamination ambiant plus élevé en mangrove et sur le récif en période humide mais des résultats ponctuels donnent des résultats contradictoires dans l'herbier à Magnoliophytes marins.

Bien que l'objectif initial du projet était de collecter des espèces marines similaires au cours des deux campagnes, les aléas du terrain n'ont pas permis de respecter ce plan d'échantillonnage, la composition des communautés pouvant changer entre les saisons (Valset, 2009). L'effet saisonnier a donc été testé sur un nombre restreint d'espèces, qui ont pu être prélevées à la fois en saison sèche et en saison humide. Les comparaisons menées sur ce sous-échantillonnage de la base de données apportent tout de même des informations utiles. Alors que les organismes de récif n'affichent aucune différence de concentrations entre les deux saisons, ceux de la station d'herbier affichent clairement des concentrations significativement plus élevées lors de la saison humide. Ces résultats montrent que les organismes de récif sont peu influencés par les changements de débit et de concentrations de la rivière et que le milieu ambiant garde une concentration stable du fait de la dilution des eaux qui s'opère avec l'entrée de la houle océanique dans la baie. Ce résultat a été vérifié par les concentrations en chlordécone de l'eau de mer, stable dans le temps, indépendant des fluctuations de la rivière.

En revanche, les organismes de l'herbier paraissent être exposés à ces changements de concentrations ambiantes. Il est notamment intéressant de noter ici que l'herbier étudié est situé à proximité de la ligne de partage des eaux, entre les eaux turbides du fond de la baie et les eaux plus claires qui proviennent du large. Ainsi, les concentrations en chlordécone mesurées dans l'eau de mer sont influencées par les apports fluviaux avec des niveaux de concentrations fluctuant au cours de l'année, et percevables sur la station d'herbier.

Enfin, en mangrove, les résultats sont variables, avec des espèces présentant des concentrations plus élevées en saison humide et d'autres, des tendances inverses. Les résultats observés en mangrove peuvent être liés à plusieurs facteurs. Tout d'abord, les changements de concentrations en chlordécone dans le milieu sont rapides et des épisodes de crues modifient considérablement les concentrations de l'eau de mer d'un jour à l'autre. Ces épisodes fugaces sont probablement perçus et intégrés rapidement dans la chaîne alimentaire. Ensuite, les organismes de la mangrove sont issus de groupes trophiques (présence de détritivores) et d'embranchements plus diversifiés (poissons, crustacés, mollusques) que pour les autres stations, ce qui peut être la source de comportements physiologiques différents vis-à-vis de la molécule de chlordécone. La comparaison des concentrations dans les organismes aquatiques dulçaquicoles en fonction des saisons avait été entreprise par Coat (2009) mais n'avait jamais été réalisée sur la faune marine. Dans ses travaux, Coat (2009) avait noté une plus grande variabilité des échantillons quant à leur concentration en chlordécone durant la saison humide

du fait des conditions de l'écosystème qui fluctuent très rapidement en rivière, d'un état relativement stable à un état fort perturbé lors des pluies.

Les droites de régression reliant le niveau trophique des individus ($\delta^{15}\text{N}$) et la concentration en chlordécone permettent de confirmer l'existence de deux phénomènes de bioaccumulation dans les trois stations. Le premier phénomène est une contamination par « bain », qui résulte des variations du niveau de contamination ambiant et qui est traduit directement par le coefficient « b » des droites. Le deuxième phénomène est une contamination par voie trophique (dite « bioamplification ») qui est illustré par les coefficients « a » des droites (Broman et al., 1992 ; Kidd et al., 2001 ; Mancinelli et Vizzini, 2015). La pente des droites a également permis de calculer l'indice TMF de chaque station, qui supérieur à 1 dans chacun des cas, indique la présence de bioamplification dans le système étudié (Sun et al., 2005). Ces deux phénomènes semblent opérer dans les trois stations mais varient en intensité selon le site et selon la saison. Des résultats similaires avaient été démontrés sur des stations étudiées en Guadeloupe (Dromard *et al.*, 2018). Ces résultats sont également en adéquation avec les résultats du premier volet. La contamination du milieu ambiant est relativement stable dans la station de récif, ce qui a été vérifié par les valeurs des coefficients b des droites de régression (de valeurs similaires entre les deux saisons) et plus variables dans les stations d'herbier et de mangrove, avec des fluctuations qui peuvent être très importantes dans cette dernière station en réponse aux épisodes fugaces de contamination.

Les concentrations observées dans le cadre du présent rapport sont radicalement différentes de celles mesurées en Guadeloupe dans le cadre du projet « ChloHal », avec des concentrations beaucoup plus élevées dans la baie du Galion. Des comparaisons plus approfondies pourront être réalisées, notamment avec des outils statistiques, mais il est déjà possible d'expliquer ces différences par la morphologie de ces deux sites d'étude. Les sites étudiés en Guadeloupe (Goyave et petit Bourg) étaient exposés directement à la houle dominante et subissaient probablement une dilution permanente de la contamination par le chlordécone. Dans la baie du Galion, qui est semi-fermée, le renouvellement des eaux semble être restreint, notamment au fond de la baie, induisant des concentrations en chlordécone très élevées.

Il apparaît dans cette étude que les organismes marins ne répondent pas tous de la même façon, en termes d'accumulation, face à la contamination du milieu. Dans la station de mangrove, où les fluctuations sont fortes, les organismes affichent des niveaux de contaminations très variables. Ces observations sont très probablement liées au temps d'intégration et au temps de renouvellement des tissus qui diffèrent selon les embranchements (Mollusque, Crustacés, Téléostéens) mais aussi des capacités de stockage ou d'élimination de la molécule dans les tissus des organismes marins. Ces questions relèvent de la physiologie et du métabolisme des plantes et animaux marins, qui pourraient être étudiées ultérieurement.

Une autre hypothèse expliquant la forte variabilité des concentrations en chlordécone des organismes marins dans la station de mangrove concerne les récents épisodes d'échouage de sargasses qui touchent les îles des petites Antilles depuis plusieurs années. Les radeaux de sargasses entrent dans la baie du Galion par l'est, c'est-à-dire par les vents et houle dominants, puis s'accumulent au fond de la baie, au niveau de la mangrove. Il est à présent connu que les sargasses adsorbent divers contaminants, dont le chlordécone. Lors de leur dégradation, les polluants sont ensuite restitués dans le milieu. Lors de l'étude de la contamination des organismes marins, la baie était indemne de sargasses durant la campagne de la saison humide,

mais touchée durant la saison sèche. Les variations observées dans la contamination des organismes marins entre les deux saisons ont ainsi pu être influencées par ces arrivées de sargasses lors des échantillonnages.

Enfin, cette étude d'ordre méthodologique et les résultats obtenus ouvrent des perspectives concernant le suivi à long-terme des apports de chlordécone dans le milieu marin et du niveau de contamination général de la terre vers la mer. Il nous semble ainsi pertinent de proposer une extension du suivi chlordécone en milieu côtier dans le cadre de l'observatoire OPALE, avec la mise en œuvre d'une station POCIS et d'une ou deux espèces témoins bien ciblées du réseau trophique en mer.

4 Bibliographie

- Anon. (2012). Arrêté préfectoral N°2010-3275 du 7 octobre 2010 réglementant la pêche et la mise sur le marché des espèces de la faune marine dans certaines zones maritimes de la Martinique en lien avec les bassins versants contaminés par la chlordécone. Préfecture, Fort de France.
- Anon. (2013). Arrêté préfectoral N°2013-057 du 26 juin 2013 réglementant la pêche et la commercialisation des espèces de la faune marine dans certaines zones maritimes de la Guadeloupe. Préfecture, Pointe-à-Pitre.
- Anon. (2014). Arrêté préfectoral N°2014-012 du 28 février 2014 portant modification de l'arrêté N°2013-057 du 26 juin 2013 réglementant la pêche et la commercialisation des espèces de la faune marine dans certaines zones maritimes de la Guadeloupe. Préfecture, Pointe-à-Pitre.
- AFSSA. Saisine n°2009-SA-0184. Avis de l'Agence française de sécurité sanitaire des aliments relatif à l'interprétation des résultats de la campagne 2008 de surveillance du chlordécone dans les produits de la pêche, 38 p.
- Belles, A., Tapie, N., Pardon, P., Budzinski, H., 2014. Development of the performance reference compound approach for the calibration of 'polar organic chemical integrative sampler' (POCIS). *Anal. Bioanal. Chem.* 406, 1131–1140.
- Bertrand JA, Abarnou A, Bocquené G, Chiffolleau JF et Reynal L (2009). Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises. Campagnes 2008 en Martinique et en Guadeloupe. Rapport Ifremer, Martinique, 136 p.
- Bertrand JA, Abarnou A et Reynal L (2010a). Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises. Campagne complémentaire 2009 en Guadeloupe. Rapport Ifremer, Martinique, 23 p.
- Bertrand JA, Abarnou A et Reynal L (2010b). Diagnostic de la contamination chimique de la faune halieutique des littoraux des Antilles françaises. Campagne complémentaire 2009 en Martinique. Rapport Ifremer, Martinique, 26 p.
- Bertrand JA, Dromer C et Reynal L (2012). Étude de la contamination de la langouste blanche *Panulirus argus* et de la langouste brésilienne *P. guttatus* par la chlordécone le long de la côte atlantique de la Martinique. Campagnes 2011. Rapport Ifremer, Martinique, 37 p.
- Bertrand JA, Guyader O et Reynal L (2013). Caractérisation de la contamination de la faune halieutique par la chlordécone autour de la Guadeloupe. Résultats des campagnes de 2008 à 2011. Rapport Ifremer, Martinique, 39 p.
- Bodiguel X, Bertrand JA, Fremery J (2011). Devenir de la chlordécone dans les réseaux trophiques des espèces marines consommées aux Antilles. Rapport Ifremer, Martinique, 54 p.
- Bouchon C et Lemoine S (2007). Contamination par les pesticides des organismes marins de la baie du Grand Cul-de-Sac Marin (île de la Guadeloupe). Rapport UAG-DIREN, Pointe-à-Pitre, Guadeloupe 39 p.
- Boucher O, Simard MN, Muckle G, Rouget F, Kadhel P, Bataille H, Chajès V, Dallaire R, Monfort C, Thomé JP, Multigner L et Cordier S (2013). Exposure to an organochlorine pesticide (chlordecone) and development of 18-month-old infants. *NeuroToxicology*, 35: 162-168.

- Broman D, Rolff C, Naëf C, Zebühr Y, Fry B et Hobbie J (1992). Using ratios of stable nitrogen isotopes to estimate bioaccumulation and flux of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in two food chains from the northern Baltic. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 11: 331-345.
- Cabana G et Rasmussen JB (1994). Modelling food chain structure and contaminant bioaccumulation using stable nitrogen isotopes. *Nature*, 372: 255±257.
- Cabidoche YM, Clermont-Dauphin C, Lafont A, Sansoulet J, Cattan P, Achard R, Caron A et Chabrier C (2006). Stockage dans les sols à charges variables et dissipation dans les eaux de zoocides organochlorés autrefois appliqués en bananeraies aux Antilles : relation avec les systèmes de culture. Rapport INRA-CIRAD, Guadeloupe, 96 p.
- Cabidoche YM, Achard R, Cattan P, Clermont-Dauphin C, Massat F et Sansoulet J (2009). Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: A simple leaching model accounts for current residue. *Environmental Pollution*, 157: 1697–1705
- Cabidoche YM (2011). Risques de contamination par la chlordécone des baies du Grand et du Petit Cul-de-Sac Marin à la Guadeloupe. Note de cadrage pour le Port Autonome de la Guadeloupe. Rapport INRA, Guadeloupe, 7 p.
- Cabidoche YM et Lesueur-Jannoyer M (2011). Pollution durable des sols par la chlordécone aux Antilles : comment la gérer ? *Innovations agronomiques*, 16 : 117-133.
- Cattan P, Barriuso E, Cabidoche YM, Charlier JB et Voltz M (2008). Quelques éléments clés sur l'origine et le mode de pollution des eaux par les produits phytosanitaires utilisés en agriculture. Les cahiers du PRAM N°7: 12-19.
- Coat S (2009). Identification du réseau trophique de rivière et étude de sa contamination par les pesticides organochlorés en Guadeloupe. Thèse de doctorat. Université des Antilles et de la Guyane, Pointe-à-Pitre, Guadeloupe, 209 p.
- Coat S, Bocquéné G et Godard E (2006). Contamination of some aquatic species with the organochlorine pesticide chlordecone in Martinique. *Aquatic Living Resources*, 19: 181-187.
- Dallaire R, Muckle G, Rouget F, Kadhel P, Bataille H, Guldner L, Seurin S, Chajès V, Monfort C, Boucher O, Thomé JP, Jacobson SW, Multigner L, Cordier S (2012). Cognitive, visual, and motor of 7-month-old Guadeloupean infants exposed to chlordecone. *Environmental research*, 118 : 79-85.
- De Niro ML et Epstein S (1981). Influence of diet on the distribution of nitrogen isotopes in animals. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45(3): 341-351.
- Dromard RC, Allenou JP, Bouchon-Navaro Y, Lemoine S, Thouard E, Reynal L, Bertrand JA et Bouchon C (2015). Consolidation des connaissances sur la contamination de la faune halieutique par la chlordécone autour de la Martinique et de la Guadeloupe (Projet « ChloHal »). Rapport UA-Ifremer-Préfecture de la Martinique, Pointe-à-Pitre, Guadeloupe, 73 p.
- Dromard RC, Bodiguel X, Lemoine S, Bouchon-Navaro Y, Reynal L, Thouard E et Bouchon C (2016). Assessment of the contamination of marine fauna by chlordecone in Guadeloupe and Martinique (Lesser Antilles). *Environmental Science and Pollution Research*, 23 :73-80.
- Dromard CR, Guéné M, Bouchon-Navaro Y, Lemoine S, Cordonnier S et Bouchon C (2017). Contamination of marine fauna by chlordecone in Guadeloupe: evidence of a seaward decreasing gradient. *Environmental Science and Pollution Research*, 25: 14294-14301.

- Dromard CR, Bouchon-Navaro Y, Cordonnier S, Guéné M, Harmelin-Vivien M et Bouchon C (2018). Different transfer pathways of an organochlorine pesticide across marine tropical food webs assessed with stable isotope analysis. *PLoS ONE*, 13(2): e0191335.
- Dufour, V., 2017. Identification des sources en pesticides en contexte urbain et développements d'échantillonneurs passifs de type POCIS. Application à la Métropole Bordelaise. Thèse en Chimie Analytique et Environnementale. Université de Bordeaux. 1-520.
- Epstein SS (1978). Kepone – Hazard evaluation. *Science of the Total Environment*, 9:1-62.
- Fry B (2006). Stable isotope ecology. Springer, New York, USA.
- Gonzalez J-L., Tapie N., Budzinski H., Guyomarch J. (2014). Evaluation de la contamination chimique des eaux martiniquaises par les techniques d'échantillonnage passif - Application et soutien à la mise en place de la Directive européenne Cadre sur l'Eau. Campagne mai-juillet 2012. Rapport de contrat Ifremer/ Deal, ODE, CACEM n° 2011/5210852. Janvier 2014, 87p.
- Gonzalez J-L., Allenou J-P., Togola A., Guyomarch J., Tapie N., Budzinski H. (2019). Synthèse des actions de développement et de validation de méthodes d'analyse opérationnelles du chlordécone dans les eaux littorales de Martinique par les techniques d'échantillonnage passif: POCIS, SBSE et membrane silicone. Livrable du contrat RSP-EIP 2018-2019-Lot E et de l'action AQUAREF 2018 G2b7. Décembre 2019, 28 p.
- Huff JE et Gerstner HB (1978). Kepone: a literature summary. *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology*, 1: 377-395.
- Kidd KA, Bootsma HA, Hesslein RH, Muir DC, Hecky RE (2001). Biomagnification of DDT through the benthic and pelagic food webs of Lake Malawi, East Africa: importance of trophic level and carbon source. *Environmental Science and Technology*, 35: 14-20.
- Layman CA, Araujo MS, Boucek R, Hammerschlag-Peyer CM, Harrison E, Jud ZR, Matich P, Rosenblatt AE, Vaudo JJ, Yeager LA, Post DM, Bearhop S (2011). Applying stable isotopes to examine food-web structure : an overview of analytical tools. *Biological Reviews*, 87 : 545-562.
- Kadhel P, Monfort C, Costet N, Rouget F, Thomé JP, Multigner L, Cordier S (2014). Chlordecone exposure, length of gestation, and risk of preterm birth. *American Journal of Epidemiology*, 179 : 536-544.
- Kermarrec A (1980) Level of contamination of trophic food chains in Guadeloupe: pesticides and heavy metals 1979-1980. Rapport INRA, Guadeloupe, 155 p.
- Mancinelli G et Vizzini S (2015). Assessing anthropogenic pressures on coastal marine ecosystems using stable CNS isotopes: State of the art, knowledge gaps, and community-scale perspectives. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 156: 195-204.
- Mazzella, N., Dubernet, J.-F., Delmas, F., 2007. Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers. *J. Chromatogr. A* 1154, 42–51.
- Mottes C, Deffontaines L, Charlier J.B, Comte I., Della Rossa P., Lesueur-Jannoyer M, Woigner T, Adele G, Tailame A.L, Arnaud L, Plet J, Rangon L, Bricquet J.P, Cattani P (2019). Spatio-temporal variability of water pollution by chlordecone at the watershed scale : what insights for the management of polluted territories ?

- Multigner L, Ndong JR, Giusti A, Romana M, Delacroix-Maillard H, Cordier S, Jégou B, Thome JP et Blanchet P (2010). Chlordecone exposure and risk of prostate cancer. *Journal of Clinical Oncology*, 28: 3457-3462.
- Multigner L, Kadhel P, Rouget F, Blanchet P et Cordier S (2016). Chlordecone exposure and adverse effects in French West Indies populations. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 : 3-8.
- Robert S (2012). Historique de la contamination des sédiments littoraux des Antilles françaises par la chlordécone, Projet ChloSed. Rapport Ifremer, 93 p.
- R Core Development (2019). <http://www.R-project.org/> (dernière consultation le 22/11/19).
- Rochette R, Andrieux P, Bonnal V et Cattan P (2017). Contamination des bassins versants de la Guadeloupe continentale par la chlordécone. Actualisation des connaissances et cartographie des zones à risque de contamination. Projet « ChlEauTerre ». Rapport final CIRAD-INRA-Préfecture de la Guadeloupe, Pointe-à-Pitre, 61pp.
- Sun YX, Zhang ZW, Xu XR, Hu YX, Luo XJ, Cai MG et Mai BX (2015). Bioaccumulation and biomagnification of halogenated organic pollutants in mangrove biota from the Pearl River Estuary, South China. *Marine Pollution Bulletin*, 99: 150-156.
- Tapie N, Devier MH, Soulier C, Creusot N, Le Menach K, Aït-Aïssa S, Vrana B, Budzinski H, 2011. Passive samplers for chemical substance monitoring and associated toxicity assessment in water. *Water Science & Technology* 63, 2418. <https://doi.org/10.2166/wst.2011.129>
- Tapie N, Risser T, Pardon P, Lauga B, Monti D, Budzinski H. (2016) Calibration d'échantillonneurs passifs de type POCIS pour le suivi de la contamination des eaux en Chlordécone. 46e congrès du Groupe Français des Pesticides, 17-19 mai 2016, BORDEAUX.
- Vaslet A (2009). Ichtyofaune des mangroves des Antilles : influence des variables du milieu et approche isotopique des réseaux trophiques. Thèse de doctorat, Université des Antilles, Pointe-à-Pire, Guadeloupe, 274 p. Vrana, B., Allan, I.J., Greenwood, R., Mills, G., Dominiak, E., Svensson, K., Knutsson, J., Morrison, G., 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends Anal. Chem.* 24, 845–868.

5 Annexes

Annexe 1 - Présentation des méthodes

SBSE

Les échantillons d'eau sont prélevés à l'aide d'une bouteille en verre (500 mL) propre (nettoyée au méthanol et rincée à l'eau "ultra pure"). Le prélèvement est conservé dans une glacière jusqu'au retour au laboratoire (Ifremer station de La Martinique) où l'échantillon est congelé en attendant l'envoi au CEDRE. Au CEDRE, l'eau ainsi prélevée est dans un premier temps utilisée pour rincer les flacons en verre de 125 mL (dans lesquels se fera l'extraction SBSE), ainsi que l'éprouvette graduée de 100 mL. Chacun des 3 flacons (extractions en triplicat) est rempli avec 100 mL d'eau auxquels sont ajoutés 10 mL de la solution d'étalons internes (concentration finale dans l'eau de 100 ng.L⁻¹).

Les barreaux SBSE sont ensuite introduits dans chaque flacon délicatement en utilisant une pince propre. Une fois tous les flacons préparés et refermés, l'agitation est lancée pour une durée de 16 heures (vitesse de rotation de 700 tours/minute) à l'abri de la lumière.

Après 16 heures d'extraction, l'agitation est arrêtée. Les flacons sont ouverts et la majeure partie de l'eau est lentement vidée. Le barreau est récupéré avec la pince et rincé au-dessus du flacon avec de l'eau osmosée. Le barreau est alors séché sur papier propre puis introduit dans un tube de désorption thermique.

Les échantillons d'eau de mer sont dopés avec les molécules cibles à des concentrations comprises entre 0 et 100 ng.L⁻¹ (0, 0.5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 et 100 ng.L⁻¹), la concentration en étalons internes étant maintenue à 100 ng.L⁻¹. Les conditions d'extraction et d'analyse sont identiques à celles des échantillons.

Les analyses par injection directe par désorption thermique, après extraction par SBSE, avaient montré une sensibilité de l'ordre de 100 ng.l⁻¹. Cette limite de quantification, élevée au regard des objectifs de l'analyse (NQE marine= 5.10⁻⁷ µg.l⁻¹), était due à la dégradation thermique de la molécule lors de l'injection. En outre, l'étalonnage interne n'était pas réalisé avec un composé suffisamment proche du chlordécone (HAP deutéré lors des premières mises au point). Aussi, il a été envisagé de combiner l'extraction SBSE avec une désorption liquide, ainsi que d'utiliser du chlordécone C₁₃, afin de réduire de façon notable la LQ.

Le protocole expérimental proposé pour cette étude est le suivant:

- à 100 mL d'eau de mer sont ajoutés 10 mL d'une solution étalon de chlordécone C13 (réalisée dans du méthanol-concentration de 10 ng.mL⁻¹);
- un barreau SBSE (20 mm de longueur, 0,5 mm d'épaisseur de film de PDMS) est introduit dans le flacon et agité pendant 2 heures;
- à l'issue de cette phase, le barreau est récupéré, séché sur papier puis extrait par 200 µL de dichlorométhane (15 minutes aux ultra-sons);
- 10 µL sont injectés dans le couplage GC-MS/MS en mode MRM. Les deux composés sont analysés sur une colonne Rxi -5MS (longueur 30 m, diamètre interne 0,25 mm et contenant une phase de 0,25 µm de diméthylpolysiloxane). La colonne est chauffée à 70°C pendant 1 minute puis jusqu'à 300 °C à un gradient de 15°C.min⁻¹. La ligne de transfert est chauffée à 300°C. La source d'ionisation en impact électronique est chauffée à 250°C.

- Pour l'analyse en mode MRM et pour chaque molécule - chlordécone et chlordécone C13 - deux fragments, dits quantifier et qualifier, sont définis. Les transitions retenues pour la quantification et la confirmation du chlordécone et chlordécone C13 sont les suivantes :

Composé	Transition MRM de quantification (énergie de collision eV)	Transition MRM de confirmation (énergie de collision eV)
Chlordécone	272-237 (15 eV)	270-235 (15 eV)
Chlordécone C13	281-246 (15eV)	279-244 (15 eV)

Les premiers essais avaient montré une bonne sensibilité de l'analyse, mais l'étape de validation a mis en évidence une variabilité des résultats dans les niveaux bas de concentration. Afin de diminuer la limite de quantification, la désorption thermique a été privilégiée à la désorption liquide. Les conditions d'analyse (phase d'injection et de séparation par chromatographie) ont été optimisées afin de réduire sensiblement la limite de quantification obtenue précédemment.

Dans ces conditions, les limites de détection et de quantification sont respectivement de 25 ng.L⁻¹ et 75 ng.L⁻¹

POCIS

Les POCIS ont tous été immergés dans l'eau pendant 21 jours et ont été réceptionnés au laboratoire d'analyse (EPOC-LPTC), où ils sont démontés, puis la phase est transférée dans des cartouches SPE en verre de 6 mL. La phase est ensuite séchée puis éluée selon le protocole appliqué en routine au laboratoire avec 2 x 5 mL de méthanol, 2 x 5 mL d'un mélange méthanol/dichlorométhane, et 2 x 5 mL de dichlorométhane (Tapie *et al.*, 2011; Belles *et al.*, 2014; Dufour, 2017). L'extrait obtenu est récupéré dans un flacon de 60 mL contenant l'étalon interne pour la quantification (chlordécone C13). L'extrait est ensuite concentré, puis repris dans l'acétonitrile avant injection en chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (Agilent LC Infinity / 6460 Triple quadripôle).

La cinétique d'accumulation théorique des échantillonneurs de type POCIS est caractérisée par une phase d'accumulation linéaire durant laquelle l'échantillonneur est intégratif (Vrana *et al.*, 2005), suivi d'une deuxième phase où l'échantillonneur arrive à l'équilibre avec le milieu et où il n'est plus intégratif. Durant la phase de régime intégratif, la quantité de composé accumulée dans le POCIS est proportionnelle à la concentration dans l'eau. Le taux d'échantillonnage (**Rs**) doit être défini en conditions contrôlées pour chaque molécule cible.

Afin d'optimiser l'aspect quantitatif des outils POCIS, des composés traceurs, la DIA d5 (déisopropyl-atrazine d5), la caféine C13 et le Salbutamol D3 ont été introduits en tant que PRC (Performance Reference Compound) dans la phase OASIS HLB (Mazzella *et al.*, 2007, Belles *et al.*, 2014). Les PRC sont des molécules non interférentes, isotopiquement substituées dont la désorption durant la période d'exposition permet de calculer un taux d'échantillonnage in situ (**Rs in situ**). La désorption de ces composés durant la période d'exposition va permettre le calcul d'une constante de désorption du PRC (**ke**) qui suit une cinétique d'ordre 1 dans le cas d'échange isotrope :

$$\frac{d C_{\text{POCIS}}}{dt} = -k_e C_{\text{POCIS}}$$

Cette constante de désorption (**ke**) est directement corrélée au **Rs** et varie en fonction des conditions du milieu. En effet plus le **ke** est faible plus le **Rs** sera faible, et inversement. L'obtention de cette constante dans les conditions environnementales permet ensuite par comparaison aux **Rs** et aux **ke** obtenus durant les calibrations en laboratoire de déterminer un **Rs in situ** :

$$Rs \text{ in situ} = (ke \text{ in situ} / ke \text{ calibration}) \times Rs \text{ calibration}$$

Rs in situ : Taux d'échantillonnage calculé in situ dans les conditions environnementales

ke in situ : Constante de dépurabilité déterminée in situ dans les conditions environnementales

ke calibration : Constante de dépurabilité déterminée en laboratoire en conditions contrôlées

Rs calibration : Taux d'échantillonnage déterminé en laboratoire en conditions contrôlées

Ce **Rs in situ** déterminé dans les conditions d'exposition sur le terrain va permettre de déterminer la concentration des composés ciblés dans le milieu exprimé en ng.L-1.

Dans le cadre de ce travail, les 3 traceurs PRC ont été testés afin de déterminer le plus adapté pour la correction des **Rs in situ** du chlordécone. Les transformations en ng.L-1 ont été réalisées à partir des couples **Rs/Ke** obtenus pour chaque PRC dans le cadre de calibrations en Guadeloupe dans le cadre de l'ANR CHLORINDIC (ANR-11-CESA-0019) (Tapie et al, 2016). En résumé, trois couples **RS/Ke** issus de ces travaux ont été utilisés pour la transformation:

- Calibration laboratoire : Couples **Rs/ke** obtenus à partir d'une calibration conduite en laboratoire en conditions contrôlées avec des **Rs** calculés grâce à un modèle linéaire (Dufour, 2017),
- Calibration terrain modélisé : Couples **Rs/ke** obtenus à partir d'une calibration réalisée in situ en rivière en Guadeloupe avec des **Rs** calculés grâce à un modèle exponentiel (Dufour, 2017),
- Calibration terrain temps optimal: Couples **Rs/ke** obtenus à partir d'une calibration réalisée *in situ* en rivière en Guadeloupe avec des **Rs** calculés grâce à un modèle linéaire sur le temps d'exposition optimal (Dufour, 2017).

Les résultats de ces différentes calibrations ont été comparés avec ceux de la méthode d'analyse directe par LC-MS/MS EPOC-LPTC dite « méthode de référence ».

La figure 1 représente la dispersion des valeurs autour de la médiane pour l'ensemble des méthodes sur la station rivière du Galion.

- Les calibrations « terrain modélisé » donnent des concentrations plus élevées que la méthode de référence.
- Les calibrations « terrain temps optimal » donnent des concentrations plus faibles que la méthode de référence mais semble la plus proche de la méthode de référence. Dans ce cas précis, les conditions d'exposition sont similaires à la calibration en rivière dans les Antilles et la désorption des PRC sur ce site est bonne, comprise entre 20 et 80 %, ce qui explique la bonne adéquation des données obtenues avec cette calibration.
- Les calibrations « labo » donnent des concentrations très variables suivant le traceur.

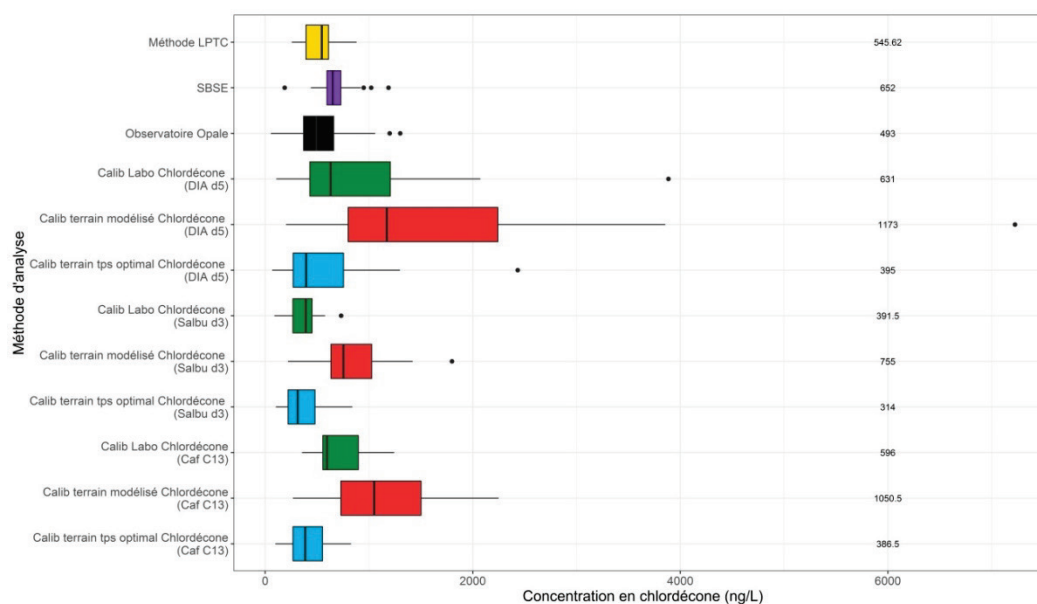


Figure1. Boxplots des concentrations en chlordécone mesurées par différentes méthodes à la rivière du Galion.

La Figure 2 représente la dispersion des valeurs autour de la médiane pour l'ensemble des méthodes sur la station en mer RM1.

- Les calibrations « terrain modélisé » se rapprochent le plus de celles obtenues par la méthode de référence
- Les calibrations « terrain temps optimal » donnent des concentrations beaucoup plus faibles que la méthode de référence.
- Les calibrations « labo » donnent des concentrations très variables suivant le traceur et globalement plus faibles que la méthode de référence.

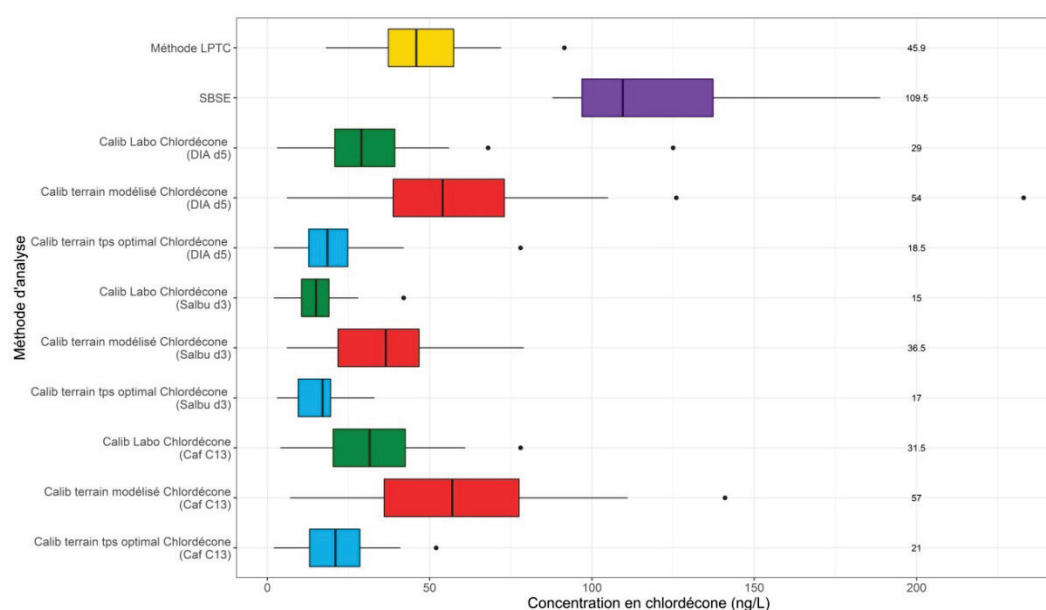


Figure 2. Boxplots des concentrations en chlordécone mesurées par différentes méthodes en mer à la station RM1.

La figure 3 représente la dispersion des valeurs autour de la médiane pour l'ensemble des méthodes sur la station en mer RM2.

- **Les calibrations « terrain modélisé » se rapprochent le plus de celles obtenues par la méthode de référence, notamment pour les deux traceurs DIA d5 et Caf C 13**
- Les calibrations « terrain temps optimal » donnent des concentrations beaucoup plus faibles que la méthode de référence.
- Les calibrations « labo » donnent des concentrations plus faibles que la méthode de référence.

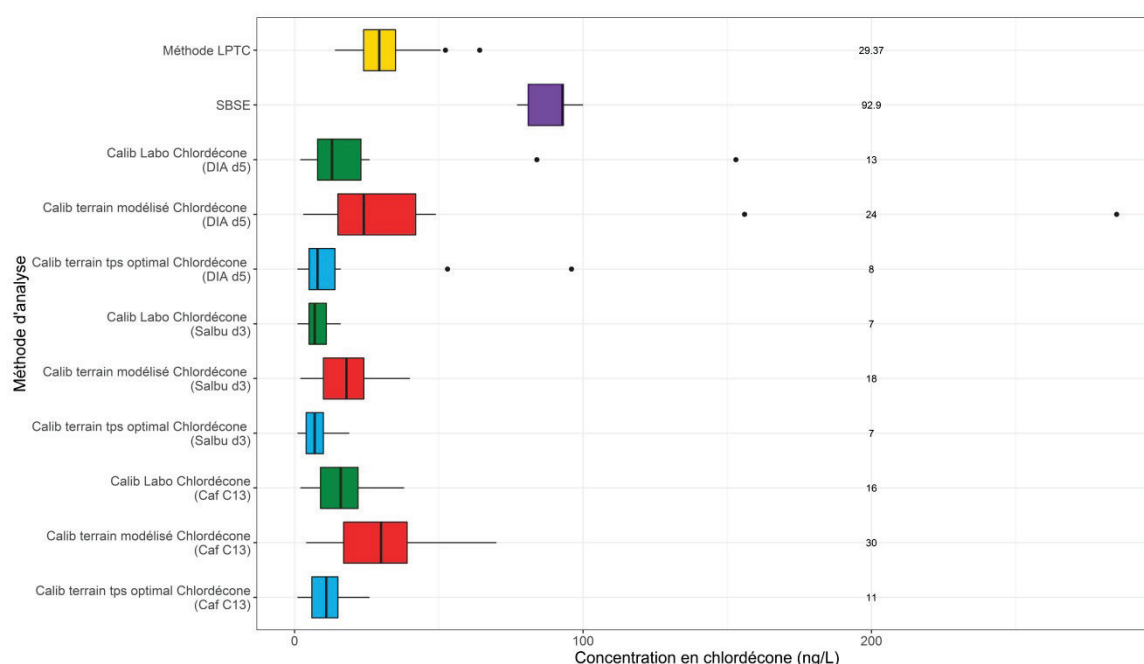


Figure 3. Boxplots des concentrations en chlorthaloxone mesurées par différentes méthodes en mer à la station RM2.

La figure 4 représente la dispersion des valeurs autour de la médiane pour l'ensemble des méthodes sur la station en mer RM3.

- Toutes les calibrations donnent des concentrations médianes inférieures à la méthode de référence.
- **Les calibrations « terrain modélisé » se rapprochent le plus de celles obtenues par la méthode de référence, notamment pour les deux traceurs DIA d5 et Caf C 13.**
- Les calibrations « terrain temps optimal » donnent des concentrations beaucoup plus faibles que la méthode de référence.
- Les calibrations « labo » donnent des concentrations plus faibles que la méthode de référence.

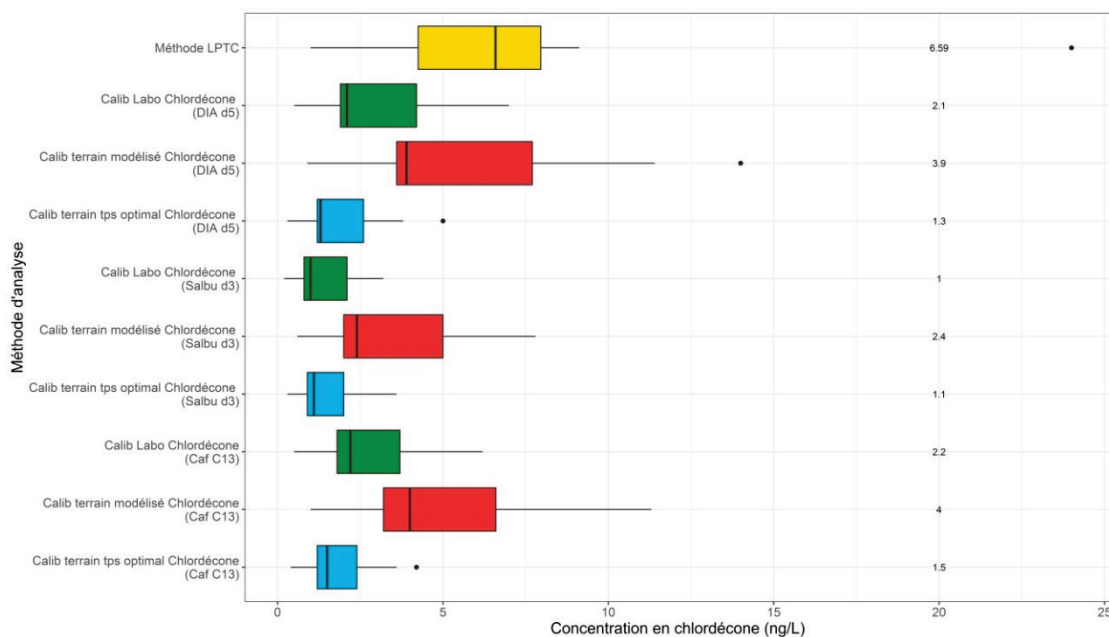


Figure 4. Boxplots des concentrations en chlordécone mesurées par différentes méthodes en mer à la station RM3.

Pour tous les sites marins le taux de désorption des PRC est supérieur à 80 %, ce qui indique que les POCIS sont proches ou en phase d'équilibre, ce qui peut entraîner une imprécision dans le calcul et une sous-estimation de la concentration moyenne (Belles 2012, Dufour 2017). Dans les conditions du suivi, le temps d'exposition de 21 jours a donc été sans doute un peu trop long. Il faudrait le descendre à 14 jours pour les prochaines campagnes.

De fait, le Rs terrain modélisé, qui prend en compte toute la phase d'accumulation du chlordécone dans le POCIS (y compris une partie de la phase d'équilibre) donne des résultats plus proches des échantillons ponctuels.

Conclusions :

Cette analyse des différents couples calibrations/traceur sur les quatre stations met en évidence :

1. des différences de performance des calibrations en fonction des stations selon qu'elles soient situées en rivière ou en mer,
2. que la calibration «Terrain temps optimal» avec les traceurs caféine C 3 et DIA d15 est plus performante pour la station rivière, en cohérence avec les conclusions du rapport de l'étude Aquaref «*Synthèse des actions de développement et de validation de méthodes d'analyse opérationnelles du chlordécone dans les eaux littorales de Martinique par les techniques d'échantillonnage passif: POCIS, SBSE et membrane silicone*» (Gonzalez et al., 2019),
3. que la calibration « Terrain modélisé » se révèle être plus performante pour les trois stations marines.

En accord avec les chercheurs EPOC-LPTC il a donc été décidé de retenir les résultats de la calibration «Terrain temps optimal» pour la station rivière et ceux de la calibration « Terrain

modélisé » pour les trois stations marines. Les résultats exprimés sont les résultats moyens des deux traceurs caféine C13 et DIA d5.

Tableau 1 : calibrations et traceurs retenus pour le rapport pour les résultats de la méthode POCIS

	Station rivière	Stations marines
Calibration	Terrain temps optimal	Terrain modélisé
Traceurs	Caféine C 3 et DIA d15	Caféine C 3 et DIA d15

Méthode EPOC-LPTC: dosage chlordécone dans l'eau

Les échantillons d'eau ont été décongelés, filtrés sur coton en fibre de verre et reconditionnés dans des flacons d'injections par aliquote de 1 mL. Après ajout d'étalon interne pour la quantification (chlordécone C¹³), l'analyse des échantillons d'eau filtrée a été réalisée par injection directe en LC-MS/MS selon la même méthode analytique que les POCIS. La limite de quantification obtenue est de 1,5 ng.L⁻¹.