

EVALUATION DE LA CONTAMINATION DES EAUX : COMPARAISON DES MESURES PAR ECHANTILLONNAGE PASSIF (DGT, POCIS, SBSE) ET DES MESURES DANS LE BIOTE

ETAT DE L'ART ET BILAN DES DONNEES DISPONIBLES

**Action n° IIB01 - 4 Développement et optimisation des
technologies innovantes de prélèvement et d'analyse**

Gonzalez J-L., Foan L.

Février 2015

**Programme scientifique et technique
Année 2012**

Rapport final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012, au titre de l'action IIB « Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse ».

Auteur (s) :

Jean-Louis Gonzalez

Jean.Louis.Gonzalez@ifremer.fr

Louise Foan

louise.foan@ifremer.fr

*Ifremer, Département "Biogéochimie et Ecotoxicologie" Centre de Méditerranée, ZP de Brégaillon
CS 20330- 83507 La Seyne/mer cedex*

Vérification du document :

Olivier Geffard et Marina Coquery

Irstea Lyon

marina.coquery@irstea.fr

olivier.geffard@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

ONEMA-DAST, Le Nadar Hall C - 5 square Nadar - 94300 Vincennes

Etablissement : Philippe Nicolas, Philippe.Nicolas@ifremer.fr

Ifremer, ODE, Centre Bretagne - ZI de la Pointe du Diable - CS 10070 - 29280 Plouzané

Référence du document : Jean-Louis Gonzalez et Louise Foan - Evaluation de la contamination des eaux : Comparaison des mesures par échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) et des mesures dans le biote - Etat de l'art et bilan des données disponibles - Rapport final AQUAREF 2015 - 76 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>France</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

I. Introduction	12
II. Rappels sur la surveillance de la qualité chimique des eaux via l'utilisation de matrices "intégratrices"	14
II. 1. Le biote	14
II. 2. Les sédiments	15
II. 3. Les échantillonneurs passifs	16
III. Présentation globale des études	18
III.1. Description des études et types d'eaux étudiés	19
III.2. Inventaire du biote utilisé	28
III.3. Échantillonneurs passifs déployés	28
III.4. Contaminants mesurés	29
III.5. Études spécifiques avec mesures par DGT/SBSE/POCIS et biote	30
III.4.1. DGT	30
III.4.2. SBSE	30
III.4.3. POCIS	31
IV. Synthèse des résultats	31
IV.1. Biodisponibilité des espèces métalliques	31
IV.1.1. Dans les eaux	31
IV.1.1.1. <i>Qu'est que la fraction DGT-labile ?</i>	31
IV.1.1.2. <i>La fraction DGT-labile représente-t-elle la fraction biodisponible ?</i>	33
IV.1.1.3. <i>Evaluation de facteurs de bioconcentration</i>	39
IV.1.1.4. <i>Quelle est l'influence des paramètres environnementaux ?</i>	40
IV.1.1.4. <i>Peut-on modéliser la bioaccumulation par le biote à partir de données DGT ?</i>	45
IV.1.2. Cas particulier des sédiments	48
IV.2. Biodisponibilité des composés organiques hydrophiles	51
IV.3. Biodisponibilité des composés organiques hydrophobes	53
V. Conclusion	56
Références	58
Liste des tableaux	74
Liste des figures	76

TITRE : *Evaluation de la contamination des eaux : Comparaison des mesures par échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) et des mesures dans le biote - Etat de l'art et bilan des données disponibles*

AUTEUR(S) : GONZALEZ J-L., FOAN L.

RESUME

Une meilleure caractérisation de la contamination des masses d'eau et de l'évaluation des tendances spatiales et temporelles pourraient être basées sur des mesures de concentrations "biodisponibles" et "intégrées" dans le temps (représentatif de l'exposition).

De nombreuses études ont été menées dans des environnements très différents (en laboratoire ou *in situ*) afin d'évaluer la contamination du milieu aquatique par le biais d'organismes vivants et d'échantillonneurs passifs. Beaucoup de ces études reposent sur l'utilisation simultanée de ces deux matrices du fait de leurs capacités "intégratrices".

Le présent rapport a pour objectif de recenser et de comparer, à travers une synthèse bibliographique, les mesures obtenues dans le cadre d'études ayant utilisé en parallèle le biote et les échantillonneurs passifs, en laboratoire ou *in situ*, dans des eaux douces ou marines, ainsi qu'au sein de sédiments fluviaux, estuariens et marins.

Des études menées en parallèle avec des DGT et des bivalves ont montré, pour certaines espèces métalliques, que l'accumulation par ces échantillonneurs passifs est significativement corrélée aux concentrations bioaccumulées. Les niveaux de contamination tendances sont influencées de manière significative par des paramètres environnementaux et des facteurs physiologiques qui peuvent être intégrés aux modèles de spéciation et biocinétiques afin d'évaluer la biodisponibilité des métaux.

Les études réalisées dans les sédiments s'avèrent plus complexes. La mobilisation des métaux est variable en fonction de la nature du sédiment et de la profondeur d'immersion dans ce dernier. La bioaccumulation des organismes benthiques est fortement influencée par les régimes alimentaires. Ainsi, l'utilisation de DGT n'est pas adaptée pour évaluer la biodisponibilité des métaux pour les espèces détritatives.

Du fait de leur métabolisation, les substances organiques hydrophiles tels que les alkylphénols et les estrogènes ne sont généralement pas bioaccumulées par les organismes aquatiques. L'utilisation de POCIS apparaît comme une bonne alternative afin d'évaluer les teneurs en composés organiques dissous dans la colonne d'eau.

La SBSE est une technique d'extraction prometteuse pour évaluer les teneurs en composés organiques hydrophobes biodisponibles dans l'eau. Toutefois, cette technique a été peu développée jusqu'à présent pour des études *in situ* à cause du fait qu'elle ne soit pas intégrative.

Mots clés (thématique et géographique) : Directive Cadre sur l'Eau (DCE), contaminants chimiques, échantillonneurs passifs, DGT, SBSE, POCIS, matrices "intégratrices", biosurveillance, biointégrateurs.

TITLE: *Assessment of the contamination of water bodies: Comparison between measurements with passive sampling devices (DGT, POCIS, SBSE) and biota: State of the art and review of available data*

AUTHOR(S): GONZALEZ J-L., FOAN L.

ABSTRACT

Better characterization of the contamination of water bodies and assessment of spatial and temporal trends could be based on the measurement of "bioavailable" and "time-integrated" concentrations (representative of the exposition).

Numerous studies were implemented in various environments (in laboratories or *in situ*) to assess the contamination level of water bodies using biota and passive sampling devices. Due to their "integrative" capacities, many studies are based on their simultaneous use.

The aim of this report is to produce a bibliographic review on the measures obtained during studies for which biota and passive samplers were used in parallel, in laboratories and *in situ*, in fresh waters, marine waters, as well as in fluvial, estuarine and marine sediments.

Studies carried out with DGTs and biota showed, for some metals, an accumulation in the passive sampling devices significantly correlated with bioaccumulated concentrations. The trends are significantly influenced by environmental parameters and physiological factors, which can be integrated to speciation and biodynamic models to assess metal bioavailability.

Sediment studies reveal more complexity. Metal mobilization is variable with sediment nature and depth. Bioaccumulation in benthic organisms is strongly influenced by their nutrition. Thus, DGTs are not adapted for assessing metal bioavailability for sediment feeding species.

Due to their metabolization, hydrophilic organic pollutants such as alkylphenols and estrogens are generally not bioaccumulated in aquatic organisms. POCIS appear as a good alternative for assessing levels of dissolved hydrophilic organic substances in the water column.

SBSE is a promising technique for assessing bioavailable hydrophobic organic pollutants in water. However, the technique has been barely used so far for *in situ* studies due to the fact that it is not integrative.

Key words (thematic and geographical area): Water Framework Directive (WFD), pollutants, passive samplers, DGT, SBSE, POCIS, "integrative" matrices, biomonitoring, bioaccumulators.

I. Introduction

En milieu aquatique, la plupart des contaminants chimiques sont présents dans la colonne d'eau, en fonction de leurs propriétés, sous forme dissoute et/ou sur la fraction particulaire. L'une des principales limites au suivi en routine et à fréquence élevée de la contamination chimique des masses d'eau est liée au fait que la plupart des composés à analyser sont présents à l'état de traces dans une matrice complexe (notamment dans le cas de l'eau de mer ou des eaux usées).

La Directive Cadre sur l'Eau ou DCE (2000/60/CE) vise à garantir, ou à restaurer, le bon état chimique des masses d'eau. Les États membres doivent veiller à la mise en place de programmes de surveillance des eaux afin de dresser un tableau cohérent et complet de l'état des eaux au sein de chaque district hydrographique. L'état chimique, au titre de la DCE, est l'appréciation de la qualité d'une eau sur la base des concentrations en polluants, appréhendé par la définition de normes de qualité environnementale (NQE). La DCE définit la NQE comme étant "la concentration d'un polluant ou d'un groupe de polluants dans l'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement". Afin de définir le bon état chimique des masses d'eau, 45 substances sont contrôlées: 21 substances "dangereuses prioritaires" et 24 substances "prioritaires" (annexe X de la DCE). Des NQE spécifiques de ces substances sont définies pour les eaux de surface continentales et les eaux littorales (de transition et côtières) dans l'annexe I. Elles s'appliquent sur eau brute (non filtrée), à l'exception des métaux pour lesquels elles se rapportent à la fraction dissoute, obtenue par filtration de l'eau brute à travers un filtre de porosité 0,45 µm ou par tout autre traitement préliminaire équivalent).

Dans ce contexte, le suivi des concentrations en micropolluants dans les eaux est généralement réalisé avec des techniques "classiques" d'échantillonnage (prélèvements ponctuels), qui reposent sur l'utilisation de techniques d'échantillonnage "ultra-propres" et qui implique dans le cas des composés à l'état de "traces", avant analyse, la mise en œuvre en laboratoire de méthodes d'extraction/concentration complexes par du personnel qualifié. Ces méthodes sont d'autant plus difficiles à mettre en œuvre dans des sites où les moyens logistiques et l'accès à des laboratoires adaptés sont limités (cas des DOM). Le choix de ce type d'échantillonnage présente également un certain nombre de difficultés analytiques et suscite des questionnements par rapport à la validité et la représentativité des résultats obtenus :

- Les techniques analytiques développées jusqu'à présent ne permettent pas de quantifier une grande majorité des substances dans les eaux marines et d'atteindre les limites de quantification requises par la DCE. Par exemple, une étude statistique des premières données acquises par l'agence Loire-Bretagne dans le cadre de la surveillance chimique pour la DCE en milieu littoral (avril 2008 - janvier 2009) a montré 221 mesures supérieures aux limites de quantification (LQ) sur 21952 mesures réalisées, soit 1% de résultats exploitables (Claisse, 2009).

- La validité des résultats obtenus est souvent discutée à cause d'éventuelles contaminations des échantillons, ainsi que de pertes ou de transformations d'analytes, lors du prélèvement, du transport et du stockage (Wolska *et al.*, 2005 ; Konieczka et Namiesnik, 2010).

- La représentativité de l'échantillon peut être discutable. En effet, l'échantillonnage ponctuel peut se révéler problématique par rapport à l'hétérogénéité spatiale et temporelle des milieux aquatiques. Cette approche est souvent insuffisante pour appréhender les niveaux de contamination, notamment dans le cas d'événements fugaces (crues, rejets ponctuels...) (Ort *et al.*, 2010).

De plus, l'analyse de la concentration "totale" (sous forme dissoute et/ou particulaire) ne donne aucune indications sur la spéciation du contaminant, responsable de son devenir, sa biodisponibilité et sa toxicité (Vrana *et al.*, 2005).

La directive fille (2008/105/CE) ouvre clairement la voie à une surveillance alternative à celle directe dans l'eau. Ce texte mentionne que les matrices intégratrices (biote, sédiments, échantillonneurs passifs) sont fortement recommandées pour appréhender les évolutions à moyen et long terme (Claisse, 2009 ; Devault *et al.*, 2012). La publication de 3 NQE biote dans la directive fille et de 8 nouvelles NQE biote dans la directive 2013 par la Commission européenne formalise la

surveillance des substances prioritaires dans le biote, au moins pour les substances susceptibles de s'y accumuler (Besse *et al.*, 2011).

Le biote permet, d'une part, grâce au phénomène de bioconcentration, de réduire les difficultés analytiques et de faciliter les opérations d'échantillonnage et de traitement, du fait de la diminution des risques de contamination. D'autre part, le biote donne la fraction biodisponible des contaminants dans les eaux, c'est-à-dire celle qui est bioaccumulable et donc potentiellement toxique. Enfin, le biote donne une mesure intégrée sur une durée d'exposition, ce qui permet d'établir des tendances spatiales et temporelles des teneurs en contaminants bioaccumulés, soit la fraction biodisponible pour un organisme donné (CE, 2010; Andral *et al.*, 2004; Rainbow, 1995). Toutefois, l'utilisation de la biosurveillance présente un certain nombre d'inconvénients. Tout d'abord, la concentration d'un contaminant dans les organismes est conditionnée par les voies préférentielles d'accumulation (phase dissoute et/ou particules) qui peuvent être très variables en fonction des contaminants et des conditions du milieu, ce qui fait qu'il est difficile de mettre en relation la concentration mesurée dans les tissus avec celle dans la masse d'eau (Casas, 2005). D'autre part, la biosurveillance ne peut être utilisée pour des études à l'échelle globale, du fait de l'absence d'espèces ubiquistes et de la variabilité inter-espèces (Lohmann et Muir, 2010). Enfin, le fait que le temps pour atteindre l'équilibre soit relativement long (2 à 3 mois pour les moules par exemple) et que les organismes intégrateurs ne peuvent pas être utilisés pendant toutes les saisons (hors période de reproduction) implique que ces techniques ne peuvent pas donner des réponses rapides et ne peuvent être utilisés que pendant certaines périodes (Gonzalez *et al.*, 2012).

L'utilisation d'échantillonneurs passifs (EP) permet, par l'extraction passive des contaminants de la matrice aqueuse, de réduire une partie des difficultés et du coût liées à l'analyse des contaminants à l'état de traces (conditionnement du matériel nécessaire, échantillonnage, filtration et traitement de l'échantillon avant analyse, réduction du poids et du volume des échantillons). On distingue deux types d'échantillonneurs passifs : les échantillonneurs intégratifs, disposés *in situ* afin d'extraire et de concentrer les contaminants directement dans le milieu étudié (DGT, POCIS, SPMD...) pendant une période de temps donnée, et les dispositifs passifs utilisés *ex situ*, tels que la SBSE (MESCO est une version *in situ* de cette technique), qui permettent d'extraire les contaminants d'échantillons ponctuels d'eau directement après leur prélèvement, ce afin d'éviter leur transport et leur stockage. Les échantillonneurs passifs permettent de mesurer des concentrations représentatives de la contamination des eaux, mais la fraction échantillonnée est variable en fonction des EP et du milieu. Par rapport aux techniques "classiques", l'échantillonnage passif permet de perturber au minimum la spéciation des contaminants échantillonnés (pas d'opération de prélèvement, de filtration...) et présente l'avantage de pouvoir être mis en œuvre rapidement par du personnel non spécialisé, mais préalablement formé pour une utilisation correcte (Gonzalez, 2012). Les opérations de mise en place et de récupération d'échantillonneurs intégratifs avec une intervention physique limitée et l'absence de besoins en sources d'énergie extérieure (pour le fonctionnement de pompes, systèmes de filtration...) en font des techniques d'échantillonnage "tout terrain". Il faut aussi noter que l'utilisation d'échantillonneurs passifs respecte les principes de la chimie verte car ces techniques permettent, dans la plupart des cas, de réduire de façon importante (voire d'éliminer) les volumes de réactifs et solvants utilisés par les méthodes classiques (Lohmann *et al.*, 2012 ; Mazzella *et al.*, 2011 ; Miège *et al.*, 2011, 2012)

Le présent rapport a pour objectif principal de recenser et de comparer, à travers une synthèse bibliographique, les mesures obtenues dans le cadre d'études ayant utilisé en parallèle le biote et les échantillonneurs passifs, en laboratoire ou *in situ*, dans des eaux douces ou marines, ainsi qu'au sein de sédiments fluviatiles, estuariens et marins. La priorité a été donnée à la réalisation d'un état de l'art et un bilan des données existantes (obtenues par Ifremer et bibliographie). Donc, le rapport porte en grande partie essentiellement priorité sur les 3 échantillonneurs (DGT, SBSE et POCIS) utilisés par l'Ifremer dans le cadre de campagnes "grande échelle" (Gonzalez *et al.*, 2015), la colonne d'eau et le milieu marin. Le sujet traité est d'actualité, la nouvelle directive (2013/39/UE) prévoyant une réorientation de la surveillance, avec la possibilité de "*nouvelles méthodes de surveillance, telles que l'échantillonnage passif et d'autres outils, semblent prometteuses et il convient dès lors de les développer*". Une des possibilités serait par exemple pour les substances organiques à caractère hydrophobe et bioaccumulables, d'une surveillance dans le biote et un suivi en tendance dans des matrices intégratrices (biote/sédiment); les substances hydrophiles, d'une surveillance dans avec les échantillonneurs passifs.

Les types de masses d'eau et les organismes étudiés, les techniques d'échantillonnage passif déployées, les contaminants mesurés, ainsi que l'échantillonnage et les particularités des différentes études seront présentés. Dans un deuxième temps, les résultats des travaux d'échantillonnage passif menés avec les techniques DGT, POCIS (techniques intégratives) et SBSE (extraction réalisée sur un échantillon ponctuel) en parallèle de mesures de bioaccumulation par le biote seront synthétisés afin d'étudier le potentiel représentativité de ces outils pour évaluer la contamination du milieu aquatique, en précisant si possible, les fractions échantillonnées (représentativité en termes de spéciation). Le travail de synthèse cherchera également à déterminer s'il existe des relations entre les quantités de contaminants bioaccumulés et les concentrations mesurées par échantillonnage passif et s'intéressera à l'influence des paramètres environnementaux sur cette relation. Les travaux les plus aboutis, ayant permis de modéliser la bioaccumulation à partir de données d'échantillonnage passif, seront présentés dans un dernier volet.

Certaines études répertoriées dans cette synthèse ont été détournées de leur objectif initial, qui ne consistait pas forcément en une comparaison de l'échantillonnage passif et la biosurveillance, et que les objectifs de cette synthèse s'étendent au-delà du cadre de l'application de la DCE.

II. Rappels sur la surveillance de la qualité chimique des eaux *via* l'utilisation de matrices "intégratrices"

II. 1. Le biote

Pour qu'un contaminant soit bioaccumulé, il faut que le flux entrant dans l'organisme (assimilation) soit supérieur au flux de sortie (excrétion ou biotransformation endogène). Le facteur de bioaccumulation (FBA) représente le rapport entre l'apport total de polluant dans l'organisme et la teneur en polluant dans le milieu. On considère qu'il y a bioconcentration lorsque la concentration dans l'organisme est supérieure à celle dans le milieu. Pour évaluer l'importance de ce processus, on peut calculer le facteur de bioconcentration (FBC), égal au rapport entre la concentration du composé chimique dans l'organisme vivant et celle dans le milieu. Le FBA représente l'apport total venant du milieu ambiant et de l'alimentation, tandis que le FBC reflète l'apport du seul milieu ambiant (Casas, 2005). Quelques exemples de FBC en milieu marin sont donnés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Exemples de facteurs de bioconcentration du mercure et des polychlorobiphényles (PCB) dans le biote marin.

	Mercure ($C_{\text{eau de mer}} = 1 \text{ ng L}^{-1}$)	PCB ($C_{\text{eau de mer}} = 0,002 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$)
Phytoplancton	5.10^4	4.10^6
Plantes	1.10^5	
Zooplancton	1.10^5	5.10^6
Invertébrés	1.10^5	4.10^6
Poissons	1.10^4	1.10^7

Source : Bliefert et Perraud (2008); Cossa et al. (1990)

Le phénomène de bioamplification correspond à des concentrations en contaminants plus élevées dans les prédateurs que dans les proies. Il est important lors de la contamination par des molécules organiques liposolubles (comme par exemple les PCB) et par le méthylmercure (CH_3Hg^+) (Bliefert et Perraud, 2008; Cossa et al., 1990).

La biodisponibilité désigne « la fraction de substance chimique présente dans le milieu environnemental qui est disponible pour être accumulée par les organismes. L'environnement peut inclure l'eau, les sédiments, les particules en suspension et la nourriture. » (Rand *et al.*, 1995). Toutefois, la notion de « fraction biodisponible » serait, d'un point de vue géochimique, biologique et analytique, spécifique au contexte (contaminant, organisme et conditions environnementales) et difficilement quantifiable (Meyer, 2002).

Les stratégies de biosurveillance existantes sont de deux types (Tilghman *et al.*, 2009) :

- la **biosurveillance passive**, qui utilise des prélèvements de populations autochtones.
- la **biosurveillance active**, qui se sert de transplants d'individus provenant d'un site de référence ou d'un élevage (*caging*).

Dans le cas de la biosurveillance active, les mesures sont optimisées par l'utilisation de populations homogènes au regard de la population d'origine, de la taille, de l'âge et de leur environnement. Cette méthodologie permet de discriminer, pour un site donné, les facteurs physiologiques et environnementaux qui interagissent sur le signal brut de contamination. Cependant, l'interprétation des données obtenues pour comparer des sites différents ou des séries temporelles, en termes quantitatifs, ne peut être faite que dans des conditions bien définies du fait que la concentration d'un contaminant sera le résultat de l'interaction de différents paramètres dont l'importance relative peut être très variable (dans l'espace et le temps). En effet, la cinétique d'accumulation des contaminants sera fonction d'un nombre important de facteurs abiotiques (capacité trophique du milieu, température, matières en suspension, hydrodynamique...) et biotiques (cycle sexuel, âge, taille, taux d'ingestion et d'élimination...) qu'il est difficile de prendre en compte simultanément pour "normaliser" les mesures afin de pouvoir comparer des sites différents ou d'interpréter une évolution temporelle (Casas, 2005 ; Gonzalez *et al.*, 2012 ; Besse *et al.*, 2012).

La mise en place d'un suivi de la contamination chimique dans le biote en milieu marin bénéficie d'un retour d'expérience important (plus de 20 ans), avec le développement de plusieurs programmes régionaux et nationaux, utilisant les capacités d'accumulation des contaminants par les bivalves (huîtres, moules), des organismes ayant l'avantage d'être sessiles et euryhalins. Leur utilisation a débuté dans les années 1970, avec majoritairement des moules, afin de mesurer les teneurs en polluants organiques persistants (POP) biodisponibles dans les eaux marines (Goldberg 1975 ; Monirith *et al.*, 2003 ; Kimbrough *et al.*, 2009). Depuis, deux approches se sont développées : analyse des contaminants sur des organismes "autochtones" (p.ex. : *Mussel Watch* aux E.U. et RNO, Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin en France) ou sur des organismes "transplantés" (p.ex. : RINBIO, Réseau d'Intégrateurs BIOlogiques).

Pour les hydrosystèmes continentaux, et plus spécifiquement pour les cours d'eau, la situation est plus complexe qu'en milieu marin en raison de la diversité des systèmes rencontrés : variabilité dans la taille et les caractéristiques physico-chimiques des hydrosystèmes (pH, dureté, température). Cette plus grande variabilité fait qu'il est plus difficile de trouver des espèces représentatives à l'échelle du territoire national, ce qui complique l'application d'une stratégie de biosurveillance à large échelle. A l'heure actuelle, dans les programmes régionaux ou nationaux, les approches les plus développées sont les approches passives, par échantillonnage d'espèces autochtones de bryophytes ou de poissons. En ce qui concerne les approches actives, leur utilisation reste anecdotique et manque à l'heure actuelle de démarches standardisées. Les approches actives sont le plus souvent utilisées sur un nombre restreint de sites, par exemple pour faire de la comparaison amont/aval d'une source de contamination ou des comparaisons de type sites pollués/sites de référence (Besse *et al.*, 2011). Une étude récente de *caging* avec des crustacés, effectuée sur 27 sites, s'est toutefois avérée robuste pour caractériser les teneurs biodisponibles de 10 métaux et 35 micropolluants organiques hydrophobes ($\log K_{ow} > 3$) dans des eaux de surface continentales (Besse *et al.*, 2013).

II. 2. Les sédiments

L'étude du compartiment sédimentaire est primordiale afin d'évaluer l'intégrité écologique des milieux aquatiques, puisque les sédiments constituent à la fois un habitat pour les organismes

benthiques et un important réservoir de polluants (Dabrin *et al.*, 2012). La contamination des sédiments se produit par l'agrégation et la sédimentation de colloïdes sur lesquels les polluants sont adsorbés (Buffle *et al.*, 1998 ; Vignati *et al.*, 2005).

Dans le cadre de la DCE, les sédiments peuvent être utilisés comme matrices « intégratrices » afin d'évaluer l'état chimique des masses d'eau. Les sédiments permettent d'évaluer la contamination du milieu aquatique sur une échelle de temps plus grande que le biote. Toutefois, afin de pouvoir comparer des zones différentes ou interpréter des variations spatiales (ou temporelles), il faut mesurer, en plus des contaminants, des paramètres descriptifs et "normalisateurs" (granulométrie, carbonates, Al, carbone organique particulaire...) (Ackerman, 1980 ; Loring, 1990 ; Hanson *et al.*, 1993 ; Dasklakis et O'Connor, 1995 ; Kersten et Smedes, 2002 ; OSPAR, 2002).

En milieu marin, le compartiment sédimentaire est utile en l'absence de biote ou lorsque les conditions ne se prêtent pas à de la biosurveillance active, ce qui est souvent le cas des stations au large. Toutefois, en zone littorale, du fait des taux de sédimentation et de mélange de la couche superficielle, on ne peut retourner sur un site donné qu'après 5 à 10 ans pour pouvoir mettre en évidence une baisse ou une augmentation de la contamination. Les sédiments de surface ne permettent donc pas une évaluation de l'évolution temporelle précise de la contamination (Valette-Silver, 1993 ; Boutier *et al.*, 2000, 2005 ; Karageorgis *et al.*, 2005 ; Marchand *et al.*, 2010). En ce qui concerne la surveillance des eaux continentales *via* le compartiment sédimentaire, la problématique est comparable à celle du milieu marin (DiToro *et al.*, 1991 ; Bervoets *et al.*, 1999 ; MacDonald *et al.*, 2000 ; Burton, 2002 ; Chapman, 2007 ; de Deckere *et al.*, 2011).

Tout comme pour les organismes, il est très difficile de mettre en relation directe la concentration mesurée dans le sédiment avec celle de la colonne d'eau. Cette difficulté est en grande partie liée au fait qu'un contaminant est souvent associé à différentes phases particulières (dont la plupart ne sont pas à l'équilibre avec le compartiment "eau") et que la concentration du contaminant dans le sédiment sera aussi fonction des processus diagénétiques (Bernier, 1980 ; Gobeil 1987 ; Petersen, 1996).

L'évaluation de la mobilité et de la biodisponibilité des polluants présents dans les sédiments est difficile à cause des interactions complexes entre leurs propriétés intrinsèques, les facteurs géochimiques et climatiques, et la biodiversité (Munkittrick et McCarty, 1995 ; Chapman *et al.*, 2003). Ainsi, la mesure de la concentration totale des contaminants dans les sédiments ne permet généralement pas de prédire les teneurs bioaccumulables (Di Toro *et al.*, 1992).

II. 3. Les échantillonneurs passifs

L'échantillonnage passif est défini par Mazzella *et al.* (2011) comme étant « une technique basée sur la diffusion (selon la première loi de Fick) de molécules présentes dans le milieu échantillonné vers une phase réceptrice après passage d'une couche de diffusion ». Parmi les échantillonneurs passifs les plus utilisés, on peut citer les DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*) pour les composés métalliques, ainsi que les SPMD (*Semi-Permeable Membrane Device*), LDPE (*Low Density PolyEthylene*), MESCO (*Membrane-Enclosed Sorptive COating*), silicone rod ou encore SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*) pour les composés organiques hydrophobes, tels que les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB) et les pesticides organochlorés (OCP). D'autres systèmes, tels que les POCIS (*Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) et les Chemcatcher®, permettant l'accès à de larges familles de composés organiques non polaires et polaires, incluant les pesticides, les produits pharmaceutiques et vétérinaires et autres polluants émergents (retardateurs de flamme, alkylphénols...), ont été développés plus récemment. Les domaines d'application de la plupart de ces dispositifs par rapport à la polarité des composés organiques sont indiqués dans la Figure 1.

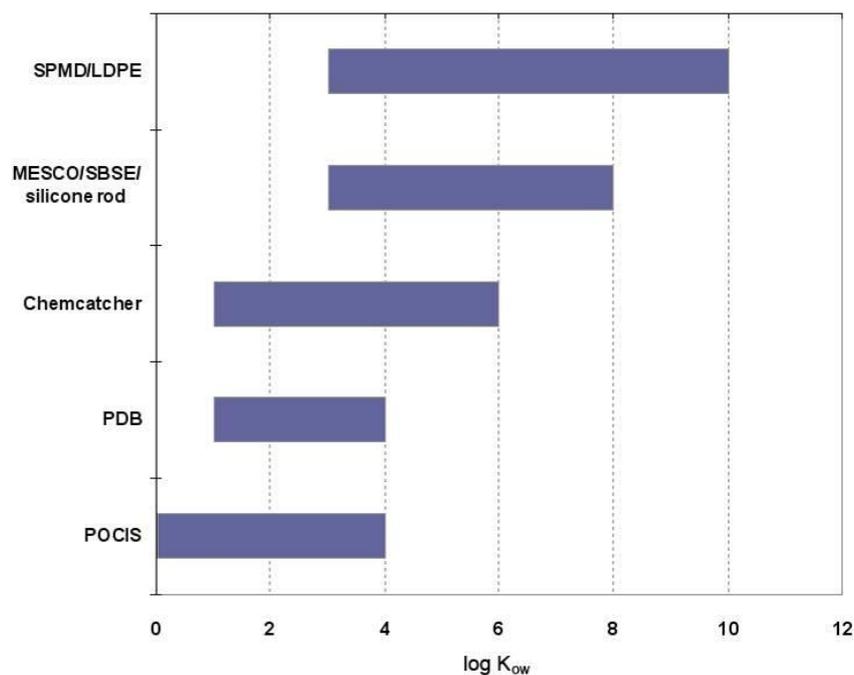


Figure 1. Domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques (Source : Mazzella et al., 2011 ; d'après Vrana et al., 2005).

L'interprétation des mesures obtenues avec les EP nécessite de connaître les fractions échantillonnées, qui dépendent des seuils de coupure de ces derniers (Figure 2). Les DGT permettent d'obtenir la concentration des métaux les plus "labiles" (ions hydratés, complexes minéraux, "petits" complexes organiques). Les POCIS et Chemcatcher® permettent de mesurer des composés organiques polaires et non polaires présents en phase dissoute et sous forme de colloïdes de petite taille, tandis que les SPMD, LDPE et MESCO II permettent d'analyser les concentrations de composés organiques hydrophobes présents en phase dissoute exclusivement.

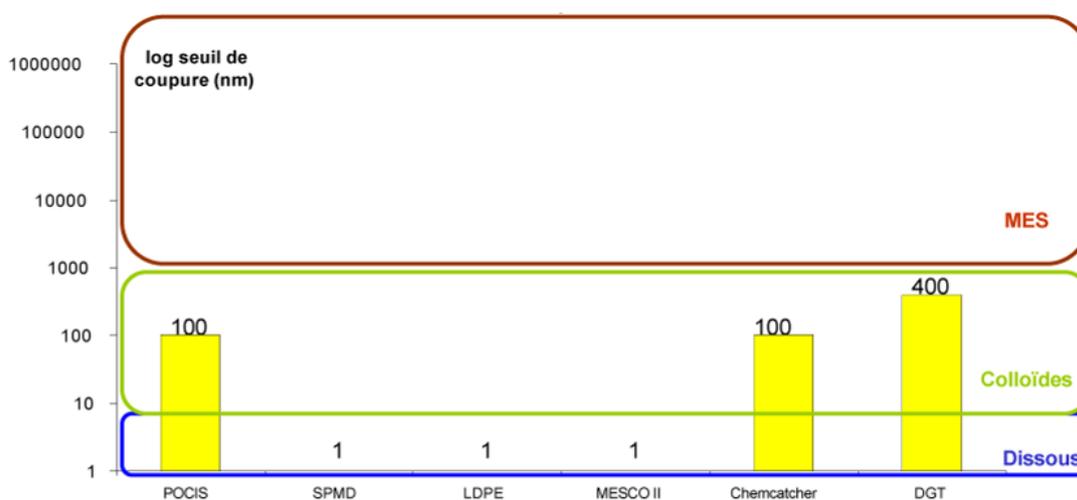


Figure 2. Seuils de coupure théoriques de différents échantillonneurs intégratifs et seuils de fractionnement des différents compartiments de l'environnement (dissous, colloïdes et matières en suspension) (Source : Mazzella et al., 2011 ; d'après Vrana et al., 2005 ; Allan et al., 2006 ; Lardy-Fontan et Lalere, 2010).

La technique SBSE peut également être utilisée afin de mesurer les polluants organiques hydrophobes (HAP, PCB et OCP). Cette technique diffère de la SPMD de par sa mise en œuvre, puisqu'elle est appliquée *ex situ*, dans des échantillons ponctuels ; c'est une technique d'extraction, non intégrative). Toutefois, son utilisation est intéressante car les mesures réalisées par SBSE dans de l'eau "non filtrée" donneraient une bonne approximation de la fraction "biodisponible" des contaminants hydrophobes sous forme dissoute et colloïdale, ainsi que de la partie la plus "labile" associée aux particules (Gonzalez *et al.*, 2012). Il est à noter que cette méthode peut être utilisée *in situ* de façon intégrative, avec la technique MESCO par exemple (Vrana *et al.*, 2001).

Les techniques d'échantillonnage passif les plus utilisés (DGT, SPMD, POCIS, SBSE, MESCO...) ont déjà fait l'objet de nombreuses études et évaluations, tant en France qu'à l'étranger. Toutes présentent des avantages et des inconvénients de mise en œuvre. Mais pour de nombreux contaminants, leur utilisation permet déjà de fournir des éléments pour contribuer au développement des stratégies qui devraient être mises en place dans le cadre de la DCE (Lohmann *et al.*, 2012 ; Mazzella *et al.*, 2011 ; Miège *et al.*, 2011, 2012).

On parle de biomimétisme pour les EP si la fraction prélevée par l'échantillonneur correspond à la fraction biodisponible. Par exemple, dans le cas des métaux, plusieurs études ont montré que les effets biologiques sont liés aux activités des métaux libres. Ainsi, la fraction échantillonnée par les DGT est souvent assimilée à la fraction biodisponible (Allen *et al.*, 1980 ; Zhang *et al.*, 2001 ; Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2004). Toutefois, la spéciation des espèces métalliques et leur assimilation par les organismes est fortement influencée par la physico-chimie du milieu étudié (Røyset *et al.*, 2005 ; Pellet *et al.*, 2009 ; Bourgeault *et al.*, 2012). D'autre part, la fraction biodisponible est spécifique du métabolisme du biote étudié. Dans le cas où les organismes possèdent plusieurs voies d'assimilation (en plus de la voie aqueuse), l'échantillonnage passif va sous-estimer les concentrations dans le biote (car il ne prend pas en compte la fraction biodisponible associée aux particules), et pour les substances qui peuvent être transformées dans les organismes, l'échantillonnage passif surestime les concentrations potentielles dans les bioaccumulateurs (Vrana *et al.*, 2005).

Les teneurs en polluants dans le biote dépendent de facteurs biotiques (âge, taille, sexe, nutrition, reproduction) ainsi que de facteurs abiotiques (carbone organique, température, pH, oxygène dissous, hydrodynamisme) (Edler et Collins, 1991 ; Boening, 1999). Ainsi, si l'on cherche à remonter aux teneurs en contaminants dans l'eau, l'utilisation d'échantillonneurs passifs présente l'avantage de s'affranchir des facteurs biotiques et devrait permettre de prédire les effets de certains facteurs abiotiques, notamment par l'utilisation de composés de performance et de référence (PRC). Toutefois, l'estimation des concentrations dans les eaux à partir des mesures effectuées avec les EP peut être biaisée. Par exemple, dans le cas des DGT, ce biais est lié à l'existence potentielle d'une couche limite de diffusion à la surface de l'échantillonneur (quand le milieu n'est pas turbulent) et à l'effet du biofouling (Davison et Zhang, 1994).

III. Présentation globale des études

Au total, 64 études datant de 1992 à 2012 ont consisté à mesurer en parallèle les teneurs en contaminants dans le biote et dans le milieu par le biais d'échantillonneurs passifs (Tableaux 2-6).

Une majorité des travaux ont pour objectif de comparer directement les résultats obtenus *via* l'échantillonnage passif et la biosurveillance (passive ou active). Généralement, il s'agit de déterminer si la bioaccumulation de contaminants peut être « comprise » et évaluée grâce à des mesures des EP. Dans d'autres cas, il s'agit de déterminer lequel des deux outils donne une meilleure « vision » de la contamination du milieu. De nombreuses publications s'intéressent à l'influence de paramètres environnementaux sur les données. Cela a permis, en particulier pour les métaux, d'élaborer des modèles de bioaccumulation qui intègrent les mesures obtenues par échantillonnage passif.

Parfois, les teneurs mesurées dans le biote n'ont pas été directement comparées avec les mesures effectuées par échantillonnage passif. Dans ce cas, les EP ont été utilisés uniquement afin d'évaluer le niveau de contamination du milieu (cas avec la technique SBSE) ou pour déterminer la spéciation des polluants, par comparaison avec les teneurs mesurées dans des échantillons ponctuels (fraction dissoute...).

Il est à noter qu'il existe des études de co-déploiement de biote et d'EP ayant pour objectif de réaliser des tests d'écotoxicité et pour lesquelles les contaminants n'ont pas été mesurés dans les organismes. Par exemple, Tusseau-Vuillemin *et al.* (2004) et Buzier *et al.* (2006) ont réalisé des tests d'écotoxicité avec *Daphnia Magna* en suivant les teneurs en métaux par le biais de DGT. Ce type d'étude ne sera pas présenté dans cette synthèse.

III.1. Description des études et types d'eaux étudiés

Les études menées en milieu naturel sont présentées dans les tableaux 2, 3 et 4. Le Tableau 2 présente les types d'eaux étudiées, ainsi que les EP et le biote utilisés. Il précise également s'il s'agit de biosurveillance passive (prélèvement d'organismes autochtones) ou active (transplantation sur le site d'étude), et si les sédiments ont été analysés en parallèle. Le Tableau 3 précise la nature des contaminants mesurés. Le Tableau 4 résume les caractéristiques principales de l'échantillonnage ainsi que les particularités des études. Ainsi, 42 études ont été menées dans le milieu naturel, dont 26% menées dans des eaux douces (lacs, fleuves, rivières, deltas...), 14% dans des eaux de transition (estuaires, lagunes...), 59% dans des masses d'eaux côtières (en particulier baies, ports et marinas) et 12% en haute mer (à proximité de plates-formes pétrolières). Toutes ont mesuré la contamination de la colonne d'eau. Seule l'étude de Best *et al.* (2009) a consisté à déployer, dans le milieu naturel, des EP et des organismes afin d'évaluer la contamination des sédiments.

Certaines études ont été menées en laboratoire afin de travailler en conditions contrôlées (Tableaux 5 et 6). Elles permettent également de se limiter à l'étude d'un seul contaminant et/ou de suivre l'influence de paramètres spécifiques. D'autre part, afin de différencier les éléments traces métalliques accumulées dans le biote du fond géochimique, des isotopes peuvent être utilisés (Bourgeault *et al.*, 2012 ; Clarisse *et al.*, 2012). Les études peuvent être dédiées à évaluer la contamination provenant des eaux (15 études) ou des sédiments (7 études). Elles se répartissent équitablement entre l'étude du milieu continental et du milieu marin. La contamination par les eaux douces est généralement étudiée par l'intermédiaire d'eaux artificielles constituées par des eaux ultra-pures, osmosées, minérales ou du robinet, dopées par les contaminants. Un ajout de matière organique naturelle ou dissoute a également été réalisé dans la majorité des cas, afin d'étudier l'influence de ce paramètre. Pellet *et al.* (2009) et Bourgeault *et al.* (2012) ont par ailleurs étudié l'influence de la présence d'EDTA et de Ca, respectivement. Seuls Røyset *et al.* (2005) ont réalisé leurs expériences avec des eaux naturelles (eaux de rivière) dont ils ont ajusté le pH. L'étude de la contamination par l'eau de mer a été réalisée avec des eaux naturelles ou des eaux reconstituées, dopées avec des contaminants ou dans lesquelles une dispersion de pétrole a été simulée. La contamination par les sédiments a été menée avec des échantillons naturels (sédiments de rivière, d'estuaire ou marins), artificiellement contaminés ou non, mis au contact d'eaux naturelles ou artificielles. Les échantillons peuvent être dopés au contact d'une solution contenant le contaminant. L'étude de Simpson *et al.* (2012) est particulière car les sédiments ont été directement contaminés avec de la peinture contenant du cuivre.

Tableau 2. Études menées dans le milieu naturel utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote.

Année	ETUDE		Type d'eaux	Echantillonneurs passifs	Biosurveillance			Sédiments analysés
	Auteur(s)	Type			Espèces	Active	Passive	
1992	Prest <i>et al.</i>	Article	Eaux douces (deltas)	SPMD	Bivalves d'eau douce (<i>Corbicula fluminea</i>)	x		
1995	Herve <i>et al.</i>	Article	Eaux douces (lacs)	SPMD	Moules d'eau douce (<i>Anodonta piscinalis</i>)	x		
1995	Prest <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		
1996	Peven <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		
1997	Hofelt et Shea	Article	Eaux portuaires	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		
1999	Axelmann <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières + Haute mer	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		
1999	Røe Utvik et Johnsen	Article	Haute mer	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		
2000	Granmo <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		x
2001	Richardson <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	SPMD	Moules (<i>Perna viridis</i>)	x		
2002	Booij <i>et al.</i>	Article	Estuaire + Eaux côtières	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		
2002	Webb et Keough	Article	Marinas + Eaux côtières	DGT	Moules (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	x		
2003	Richardson <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	SPMD	Moules (<i>Perna viridis</i>)	x		
2004	Verweij <i>et al.</i>	Article	Eaux douces de surface	SPMD	Carpes (<i>Cyprinus carpio</i>)	x		x
2005	Boehm <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	SPMD	Moules (<i>Mytilus trossulus</i>)		x	x
2005	Casas	Thèse	Eaux côtières/de transition	DGT	Moules (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	x		
2005	Vermeirssen <i>et al.</i>	Article	Eaux douces (rivière)	POCIS	Truites (<i>Salmo trutta</i> L.)	x		
2006	Stark <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	DGT	Amphipode (<i>Paramoera walkeri</i>)	x		
2006	Booij <i>et al.</i>	Article	Estuaire + Eaux côtières + Haute mer	SPMD	Moules (?)	x		
2006	Durell <i>et al.</i>	Article	Haute mer	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		
2007	Diviš <i>et al.</i>	Article	Eaux douces (rivière)	DGT	Mousses aquatiques (<i>Fontinalis antipyretica</i>)	x		
2007	Lafabrie <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	DGT	Herbier marin (<i>Posidonia oceanica</i>)		x	x
2007	Smedes	Chapitre de livre	Eaux côtières	SR	Moules (?)	x		
2008	Bass <i>et al.</i>	Rapport	Eaux douces (ruisseaux)	DGT	Bryophytes (12 espèces) ^a Insectes (6 genres) ^b		x	
2008	Jordan <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	DGT	Huîtres (<i>Saccostrea glomerata</i>)	x		
2008b	Pan et Wang	Article	Eaux côtières	DGT	Pétoncles (<i>Chlamys nobilis</i>)	x		
2008	Schintu <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	DGT	Moules (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	x		

^a Hépatiques (*Nardia compressa*, *Scapandia undulata*) ; Mousses aquatiques (*Brachythecium rivulare*, *Bryum pseudotriquetrum*, *Fontinalis antipyretica*, *Fontinalis squamosa*, *Hygrohypnum luridum*, *Hygrohypnum ochraceum*, *Hygrohypnum* sp., *Orthotricum rivulare*, *Racomitrium aciculare*, *Rhynchostegium riparioides*)

^b *Leuctra*, *Simuliidae*, *Rhithrogena*, *Nemouridae*, *Perlodidae*, *Chloroperlidae*.

Tableau 2. (suite)

Année	ETUDE		Type d'eaux	Echantillonneurs passifs	Espèces	Biosurveillance		Sédiments analysés
	Auteur(s)	Type				Active	Passive	
2009	Best <i>et al.</i>	Rapport	Eaux de transition (zone humide littorale)	DGT	Bivalves (<i>Macoma nasuta</i> , <i>Tapes japonica</i>) Bivalves (4 espèces) ^c Poissons (3 espèces) ^d	x		
2009	Casiot <i>et al.</i>	Article	Eaux de rivière	DGT	Chevesnes (<i>Leuciscus cephalus</i>)			x
2009	Liscio <i>et al.</i>	Article	Eaux de STEP (entrée + sortie)	POCIS	Moules d'eau douce (<i>Unio pictorum</i>)	x		
2009	Slaveykova <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	DGT	Microalgues (<i>Chlorella satina</i>)	En labo		
2010	David <i>et al.</i>	Article	Eaux de transition (lagunes)	SPMD	Moules (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	x		x
2010	Schintu <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	DGT	Macroalgues (18 espèces) ^e			x
2011	Bourgeault <i>et al.</i>	Article	Eaux douces (fleuve)	DGT	Moules d'eau douce (<i>Dreissena polymorpha</i>)	x		
2011	Degger <i>et al.</i> (a)	Article	Zones portuaires + zone marine protégée	SPMD	Moules (<i>Perna perna</i>)	x		
2011	Degger <i>et al.</i> (b)	Article	Zones portuaires	AM	Moules (<i>Perna perna</i>)	x		
2011	Gaul <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	SPMD	Herbier marin (<i>Halophila ovalis</i>)			x
2011	Harman <i>et al.</i>	Article	Haute mer	SPMD POCIS	Moules (<i>Mytilus edulis</i>) + Poissons (?) Poissons (?)	x x		
2011	Waltham <i>et al.</i>	Article	Habitats humides côtiers (baie, estuaires, canaux et lacs, marinas)	DGT	Poissons (3 espèces) ^f			x
2012	Brooks <i>et al.</i>	Article	Eaux côtières	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>)	x		
2012	Diviš <i>et al.</i>	Article	Eaux douces (rivière)	DGT	Mousses aquatiques (<i>Fontinalis antipyretica</i>)	x		
2012	Gonzalez <i>et al.</i>	Rapport	Eaux côtières	DGT, SBSE	Moules (<i>Mytilus galloprovincialis</i>)	x		
2012	Kovarova <i>et al.</i>	Article	Eaux douces (rivière)	POCIS	Chevesnes (<i>Leuciscus cephalus</i>)			x

^c *Macoma balthica*, *Mya arenaria*, *Potamocorbula amurensis*, *Tapes japonica*

^d *Atherinops affinis*, *Clevelandia ios*, *Menidia audens*

^e Algues vertes - *Chlorophyceae* (*Caulerpa prolifera*, *Cladophora prolifera*, *Codium* sp., *Enteromorpha* sp., *Halimeda tuna*, *Padina pavonica*, *Udotea petiola*, *Ulva rigida*)

Algues brunes - *Phaeophyceae* (*Cystoseira crinita*, *Dasycladus claviformis*, *Dictyota dichotoma*, *Halopteris scoparia*, *Padina pavonica*)

Algues rouges - *Rhodophyceae* (*Amphiroa rigida*, *Ceramium ciliatum*, *Corallina mediterranea*, *Hyphnea* sp., *Jania rubens*)

^f *Acanthopagrus australis*, *Arrhamphus sclerolepis*, *Mugil cephalus*.

Tableau 3. Contaminants mesurés lors des études menées dans le milieu naturel utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote.

ETUDE		CONTAMINANTS																								
Année	Auteur(s)	AP	CP	HAP	HCB	HE	HPN	MMHg	OCP	PBDE	PCB	PCDD/F	PFA	Al	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
1992	Prest <i>et al.</i>								x		x	x														
1995	Herve <i>et al.</i>		x		x				x		x															
1995	Prest <i>et al.</i>								x		x															
1996	Peven <i>et al.</i>			x					x		x															
1997	Hofelt et Shea								x		x															
1999	Axelman <i>et al.</i>			x																						
1999	Røe Utvik et Johnsen			x																						
2000	Granmo <i>et al.</i>		x		x						x															
2001	Richardson <i>et al.</i>								x		x															
2002	Booij <i>et al.</i>									x																
2002	Webb et Keough														x		x						x			x
2003	Richardson <i>et al.</i>			x																						
2004	Verweij <i>et al.</i>								x		x															
2005	Boehm <i>et al.</i>			x																						
2005	Casas														x		x						x			
2005	Vermeirssen <i>et al.</i>					x																				
2006	Stark <i>et al.</i>													x	x		x		x		x	x	x	x	x	x
2006	Booij <i>et al.</i>			x							x															
2006	Durell <i>et al.</i>			x																						
2007	Diviš <i>et al.</i>														x		x	x				x	x			x
2007	Lafabrie <i>et al.</i>														x	x		x				x	x			
2007	Smedes			x							x															
2008	Bass <i>et al.</i>													x	x		x					x	x			x
2008	Jordan <i>et al.</i>																x									
2008b	Pan et Wang														x											x
2008	Schintu <i>et al.</i>														x		x					x	x			

Contaminants organiques (en vert): AP : Alkylphénols ; CP : Chlorophénols ; HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques ; HCB : Hexachlorobenzène ; HE : Hormones oestrogéniques ; HPN : Produits naturels halogénés (*Halogenated Natural Products*) ; MMHg : Monométhylmercure ; OCP : Pesticides organochlorés (*organochlorine pesticides*) ; PBDE : Polybromodiphényléther ; PCB : Polychlorobiphényles ; PCDD/F : Dioxines/Furanes ; PFA : Substances perfluoroalkylées (*perfluoroalkyl substances*).

Contaminants inorganiques (en rouge): Al : Aluminium ; Cd : Cadmium ; Co : Cobalt ; Cu : Cuivre ; Cr : Chrome ; Fe : Fer ; Ni : Nickel ; Pb : Plomb ; Sb : Etain ; Sn : Antimoine ; Zn : Zinc.

Tableau 3. (suite)

ETUDE		CONTAMINANTS																								
Année	Auteur(s)	AP	CP	HAP	HCB	HE	HPN	MMHg	OCP	PBDE	PCB	PCDD/F	PFA	Al	Cd	Co	Cu	Cr	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
2009	Best <i>et al.</i>							x																		
2009	Casiot <i>et al.</i>														x		x									x
2009	Liscio <i>et al.</i>	x				x																				
2009	Slaveykova <i>et al.</i>														x		x					x	x			
2010	David <i>et al.</i>	x		x							x															
2010	Schintu <i>et al.</i>														x		x						x			x
2011	Bourgeault <i>et al.</i>														x		x	x				x				x
2011	Degger <i>et al.</i> (a)			x							x															
2011	Degger <i>et al.</i> (b)														x		x	x					x			x
2011	Gaul <i>et al.</i>							x																		
2011	Harman <i>et al.</i>	x		x																						
2011	Waltham <i>et al.</i>														x		x						x			x
2012	Brooks <i>et al.</i>			x																						
2012	Diviš <i>et al.</i>																x					x	x			x
2012	Gonzalez <i>et al.</i>			x					x		x				x	x	x			x		x	x			x
2012	Kovarova <i>et al.</i>																									x

Contaminants organiques (*en vert*): AP : Alkylphénols ; CP : Chlorophénols ; HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques ; HCB : Hexachlorobenzène ; HE : Hormones oestrogéniques ; HPN : Produits naturels halogénés (*Halogenated Natural Products*) ; MMHg : Monométhylmercure ; OCP : Pesticides organochlorés (*organochlorine pesticides*) ; PBDE : Polybromodiphényléther ; PCB : Polychlorobiphényles ; PCDD/F : Dioxines/Furanes ; PFA : Substances perfluoroalkylées (*perfluoroalkyl substances*).

Contaminants inorganiques (*en rouge*): Al : Aluminium ; Cd : Cadmium ; Co : Cobalt ; Cu : Cuivre ; Cr : Chrome ; Fe : Fer ; Ni : Nickel ; Pb : Plomb ; Sb : Antimoine ; Sn : Etain ; Zn : Zinc.

Tableau 4. Caractéristiques de l'échantillonnage et particularités des études menées dans le milieu naturel utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote.

ETUDE		Lieu	Echantillonnage			Particularité de l'étude
Année	Auteur(s)		Année	Durée	Nombre de sites	
1992	Prest <i>et al.</i>	Etats-Unis	1991	2 mois	3	
1995	Herve <i>et al.</i>	Finlande	1992	4 sem	4	
1995	Prest <i>et al.</i>	Australie	1992	60 j	7	
1996	Peven <i>et al.</i>	Etats-Unis	1993	95 j	2	Cinétiques de contamination/décontamination
1997	Hofelt et Shea	Etats-Unis	?	30 j	5	Aussi analyses ponctuelles des eaux (filtres + XAD + PUF)
1999	Axelmann <i>et al.</i>	Norvège	1996	26-34 j	2	Etude à proximité d'une fonderie d'aluminium. Aussi analyses ponctuelles (PUF)
1999	Røe Utvik et Johnsen	Mer du Nord	1995	56 j	3	Panache de rejet d'eaux d'une plate-forme pétrolière
2000	Granmo <i>et al.</i>	Suède	?	30 j	5	Panache de rejet d'eaux de sortie de STEP
2001	Richardson <i>et al.</i>	Hong Kong	?	30 j	5	
2002	Booij <i>et al.</i>	Pays Bas	1999	42-44 j	6	Etude menée à 2 saisons différentes
2002	Webb et Keough	Australie	1997-98	1 an	4	Etude annuelle
2003	Richardson <i>et al.</i>	Hong Kong	?	30 j	5	
2004	Verweij <i>et al.</i>	Pays Bas	2000	28 j	10	Etude en milieu urbain (Amsterdam)
2005	Boehm <i>et al.</i>	Alaska	2003	30 j	4	Etude en zone intertidale avec des moules échantillonnées <i>in situ</i>
2005	Casas	France	2003	?	3	Comparaison teneurs DGT/phase dissoute (pas DGT vs moules)
2005	Vermeirssen <i>et al.</i>	Suisse	?	3 sem.	5	Etude de l'impact de la présence de STEPs sur le cours d'eau
2006	Stark <i>et al.</i>	Antarctique	2003	14 j	3	Etude à 3 saisons différentes
2006	Booij <i>et al.</i>	Pays Bas	?	38-43 j	5	Comparaison avec 9 autres études et modélisation
2006	Durell <i>et al.</i>	Mer du Nord	1997-99	28 j	25	Etude de l'impact de plates-formes pétrolières et gazifères / Comparaison avec modèle
2007	Diviš <i>et al.</i>	Rép. Tchèque	2005	6 mois		
2007	Lafabrie <i>et al.</i>	Italie+Sardaigne + Corse	2004-05	3 mois	3	Etude des corrélations avec les teneurs dans les sédiments
2007	Smedes	Pays Bas	2001-05	4 ans	8	
2008	Bass <i>et al.</i>	Royaume-Uni	2006	14 j	35	Echantillonnage passif de macroinvertébrés et de bryophytes Comparaison fraction DGT avec total, dissous et autres techniques
2008	Jordan <i>et al.</i>	Australie	2003	4 sem	14	Comparaison des cinétiques de bioaccumulation avec les teneurs mesurées par DGT. Modélisation.
2008b	Pan et Wang	Hong Kong	2007	5 mois	4	Etude biote & DGT <i>in situ</i> + évaluation de la bioaccumulation en fonction de la nutrition en laboratoire
2008	Schintu <i>et al.</i>	Sardaigne	2004-06	1 mois	4	Etude temporelle (2 saisons différentes et sur 2 ans)

Tableau 4. (suite)

Année	ETUDE		Echantillonnage			Particularité de l'étude
	Auteur(s)	Lieu	Année	Durée	Nombre de sites	
2009	Best <i>et al.</i>	Etats-Unis	2007	28 j	5	Etude avec des DGT spécifiques pour l'analyse de l'eau et des sédiments Comparaison avec de la biosurveillance active et passive
2009	Casiot <i>et al.</i>	France	2003	72 h	1	Echantillonnage passif de poissons
2009	Liscio <i>et al.</i>	Italie	?	10-14 j	2	Effluents d'entrée et de sortie pompés dans des réservoirs alimentés en continu
2009	Slaveykova <i>et al.</i>	Bulgarie	2007	6 j	7	L'accumulation dans le biote a été étudiée en laboratoire dans les eaux prélevées sur les sites des mesures par DGT
2010	David <i>et al.</i>	France	2007	1 mois	3	Etude en lagunes Alkylphénols par SPMD Bio-essais pour l'étude de l'activité oestrogénique...
2010	Schintu <i>et al.</i>	Sardaigne	2007	3 j	5	
2011	Bourgeault <i>et al.</i>	France	2008	11 mois	3	Comparaison avec un modèle
2011	Degger <i>et al.</i> (a)	Afrique du Sud	?	10 sem	5	
2011	Degger <i>et al.</i> (b)	Afrique du Sud	2009	6 sem	4	
2011	Gaul <i>et al.</i>	Australie	2003-08	21-95 j	7	<i>Halophila</i> prélevé que sur un seul site en 2003 Echantillonnage passif en 2006-2007 (pas synchrone)
2011	Harman <i>et al.</i>	Mer du Nord	2008-09	6 sem	8	Panache de rejet d'eaux d'une plate-forme pétrolière
2011	Waltham <i>et al.</i>	Australie	2007	72 h	19	Comparaison de poissons avec régimes alimentaires différents
2012	Brooks <i>et al.</i>	Norvège	?	6 sem.	6	Panache de rejet d'eaux d'une usine de traitement de gaz
2012	Diviš <i>et al.</i>	Rép. Tchèque	2007	28 j (*3)	3	Comparaison biomonitoring actif et passif (<i>caging</i> vs moules prélevées <i>in situ</i>) Etude à 3 saisons différentes
2012	Gonzalez <i>et al.</i>	France	2011	84 j	3	Etude sur 3 sites durant une même période des teneurs en métaux et PO hydrophobes dans la phase dissoute et particulaire, par échantillonnage passif et avec du biote Première étude en milieu naturel avec SBSE
2012	Kovarova <i>et al.</i>	Rép. Tchèque	2008	30 j (*2)	7	Echantillonnage passif de poissons

Tableau 5. Études menées en laboratoire utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote.

Compartiments étudiés	ETUDE			Milieu d'étude	Durée	Echantillonneurs passifs	Biosurveillance Espèces étudiées
	Année	Auteur(s)	Type				
EAUX	2001	Baussant <i>et al.</i>	Article	Eau de mer + pétrole brut	8 j	SPMD	Moules (<i>Mytilus edulis</i>) Turbots (<i>Scophthalmus maximus</i>)
	2002	Leslie <i>et al.</i>	Article	Eau du robinet + PO chlorés	800 h	SPME	Chironomidés (<i>Chironomus riparius</i>)
	2004	Luidier <i>et al.</i>	Article	Eau osmosée + MO naturelle + Cu	3 h	DGT	Truites (<i>Oncorhynchus mykiss</i>)
	2005	Gourlay <i>et al.</i>	Article	Eau minérale + MOD + HAP	3-4 h	SPMD	Daphnies (<i>Daphnia magna</i>)
	2005	Richardson <i>et al.</i>	Article	Eau de mer + HAP + OCP	20 j	SPMD	Moules (<i>Perna viridis</i>)
	2005	Røyset <i>et al.</i>	Article	Eau de rivière + Al + ajustements pH	14 j	DGT	Truites (<i>Salmo trutta</i> L.)
	2007	Wu <i>et al.</i>	Article	Eau de mer artificielle + métaux	30 j	AM	Moules (<i>Perna viridis</i>)
	2008	Ferreira <i>et al.</i>	Article	Eau minérale + MOD + Cu	48 h	DGT	Mousses aquatiques (<i>Fontinalis antipyretica</i>)
	2009	Pellet <i>et al.</i>	Article	Eau minérale + acides humiques ou EDTA + Cd	21 j	DGT	Amphipodes (<i>Gammarus pulex</i>)
	2010	Qin <i>et al.</i>	Article	Eau pure + HAP	11 j	PDMS	Oligochètes (<i>Lumbriculus variegatus</i>)
	2011	Danion <i>et al.</i>	Article	Eau de mer reconstituée + Pétrole brut	17 j	SBSE	Bars (<i>Dicentrarchus labrax</i>)
	2011	Milinkovitch <i>et al.</i>	Article	Eau de mer + pétrole brut ou solution HAP	48 h	SBSE	Mulets porcs (<i>Liza ramada</i>)
	2012	Bourgeault <i>et al.</i>	Article	Eau minérale + Ca+ Zn + MON + Ni ou ⁶² Ni	48 h	DGT	Moules d'eau douce (<i>Dreissena polymorpha</i>)
	2012	Clarisse <i>et al.</i>	Article	Eau de mer reconstituée + MM ¹⁹⁹ Hg	14-21 j	DGT	Tellines (<i>Macoma balthica</i>)
2012	Kerambrun <i>et al.</i>	Article	Eau de mer + pétrole brut	48-96 h	SBSE	Bars (<i>Dicentrarchus labrax</i>)	
SEDIMENTS	2000	Leppänen et Kukkonen	Article	Sédiments contaminés artificiellement + Eau douce artificielle	28 j	SPMD	Oligochètes (<i>Lumbriculus variegatus</i>)
	2006	Leppänen et Kukkonen	Article	Sédiments contaminés artificiellement + Eau douce artificielle	15 j	SPMD	Oligochètes (<i>Lumbriculus variegatus</i>)
	2008	Roulier <i>et al.</i>	Article	Sédiments + Eau douce échantillonnés <i>in situ</i>	7 j	DGT	Chironomidés (<i>Chironomus riparius</i>)
	2009	Friedman <i>et al.</i>	Article	Sédiments marins + Eau de mer échantillonnés <i>in situ</i>	28 j	LDPE	Polychètes (<i>Nereis virens</i>)
	2011	Yates	Article	Sédiments marins échantillonnés <i>in situ</i>	15 j	SR	Polychètes (<i>Nereis virens</i>)
	2012	Dabrin <i>et al.</i>	Article	Sédiments échantillonnés <i>in situ</i> dopés avec du Cd préparé dans de l'eau de source	6 j	DGT	Chironomidés (<i>Chironomus riparius</i>) Amphipodes (<i>Gammarus fossarum</i>) Gastéropodes (<i>Potamopyrgus antipodarum</i>)
	2012	Simpson	Article	Sédiments marins et d'estuaires + Peinture à base du Cu	30 j	DGT	Tellines (<i>Tellina deltoidalis</i>)

Tableau 6. Contaminants mesurés lors de la réalisation d'études en laboratoire utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote. Particularités de ces études.

Compartiments étudiés	ETUDE		CONTAMINANTS											Particularité de l'étude	
	Année	Auteur(s)	HAP	MMHg	PCB	PO chlorés	OCP	Al	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb		Zn
EAUX	2001	Baussant <i>et al.</i>	x												Simulation d'une fuite de pétrole
	2002	Leslie <i>et al.</i>				x									
	2004	Luidier <i>et al.</i>									x				Influence de la présence de MO naturelle
	2005	Gourlay <i>et al.</i>	x												Eau douce artificielle / Influence de la MOD
	2005	Richardson <i>et al.</i>	x				x								Cinétiques de contamination/décontamination
	2005	Røyset <i>et al.</i>						x							Etude de l'impact des pluies acides (lessivage des sols)
	2007	Wu <i>et al.</i>							x	x	x		x	x	Effets de la température et de la salinité sur les cinétiques d'assimilation et de décontamination
	2008	Ferreira <i>et al.</i>									x				Influence de la présence de MOD
	2009	Pellet <i>et al.</i>							x						Influence des teneurs en Ca ²⁺ et acides humiques
	2010	Qin <i>et al.</i>	x												HAP délivrés par un système en continu
	2011	Danion <i>et al.</i>	x												Simulation de dispersion d'hydrocarbures Comparaison après exposition et après récupération
	2011	Milinkovitch <i>et al.</i>	x												Simulation de dispersion d'hydrocarbures (différents types d'essais)
	2012	Bourgeault <i>et al.</i>										x			Influence des teneurs en Ca, Zn et MON
2012	Clarisse <i>et al.</i>		x											Etude en batch et en conditions dynamiques	
2012	Kerambrun <i>et al.</i>	x												Simulation de dispersion d'hydrocarbures	
SEDIMENTS	2000	Leppänen et Kukkonen	x												Contamination des sédiments avec HAP marqués au ¹⁴ C
	2006	Leppänen et Kukkonen	x		x										Idem + Cinétiques d'accumulation + Modélisation
	2008	Roulier <i>et al.</i>							x		x		x		
	2009	Friedman <i>et al.</i>			x										
	2011	Yates	x												Mesure EP dans eaux interstitielles réalisée <i>in situ</i>
	2012	Dabrin <i>et al.</i>							x						Circulation continue d'eau de source dans le milieu Comparaison DGT, sédiments (extractions séquentielles), eaux interstitielles et eaux à la surface des sédiments
2012	Simpson										x			Contamination des sédiments par les peintures de bateaux (contenant du Cu)	

III.2. Inventaire du biote utilisé

Les organismes vivants étudiés lors de travaux menés *in situ* et en laboratoire avec l'échantillonnage passif et le biote en parallèle sont présentés dans les Tableaux 2 et 5.

Les études concernant la contamination de la colonne d'eau ont été menées en majorité avec des bivalves (54%). Il s'agit généralement d'études de biosurveillance active, pour lesquelles le biote est disposé dans des filets ou des cages (*caging*). L'étude de Brooks *et al.* (2012) a évalué cette méthode en comparant les concentrations mesurées dans des moules *Mytilus edulis* disposées dans des cages et prélevées *in situ* (biomonitoring passif). L'espèce la plus fréquemment utilisée en milieu marin est la moule *Mytilus edulis* (15 % de l'ensemble des études). Des espèces d'eau douce ont également été utilisées pour des études déployées dans des deltas (Prest *et al.*, 1992), lacs (Herve *et al.*, 1995) et fleuves (Bourgeault *et al.*, 2011), mais également au niveau d'une station d'épuration (STEP) des eaux usées urbaines (Liscio *et al.*, 2009).

Les poissons sont utilisés dans 19 % des études de la contamination des eaux. Dans le milieu naturel, ils sont disposés dans des cages (biosurveillance active) ou directement capturés (biosurveillance passive). La pêche électrique est notamment utilisée en rivière (Kovarova *et al.*, 2012). En laboratoire, les poissons sont disposés dans des réservoirs, généralement alimentés en continu. Ce type d'organisme a l'avantage de posséder des FBC élevés car ils se situent en haut de la chaîne trophique. Toutefois, leur étude est complexe car les voies d'assimilation des contaminants sont multiples et ces derniers sont compartimentés dans les différents organes (organotropisme).

Quelques études isolées ont également consisté à coupler les EP avec des organismes benthiques :

- des crustacés, transplantés en laboratoire (Pellet *et al.*, 2009) ou *in situ* avec des mésocosmes (Stark *et al.*, 2006).
- des larves d'insectes prélevées directement dans le milieu naturel (Bass *et al.*, 2008).

On recense aussi des travaux menés avec producteurs primaires : des microalgues ont été utilisées en laboratoire (Slaveykova *et al.*, 2009), de l'herbier marin (Lafabrie *et al.*, 2007) et des macroalgues (Schintu *et al.*, 2010) ont été prélevées dans les eaux côtières, et des bryophytes ont été échantillonnées (Bass *et al.*, 2008) ou transplantées dans les cours d'eau (Diviš *et al.*, 2007, 2012).

La contamination des sédiments lacustres et marins a été étudiée en laboratoire par co-déploiement d'EP et de chironomes (Roulier *et al.*, 2008), de 3 espèces d'organismes benthiques (Dabrin *et al.*, 2012) et de bivalves (Simpson *et al.*, 2012). La contamination des eaux de transition par les sédiments a été évaluée *in situ* avec des bivalves et des poissons (Best *et al.*, 2009).

III.3. Échantillonneurs passifs déployés

Les EP déployés lors de travaux menés *in situ* et en laboratoire avec l'échantillonnage passif et le biote en parallèle sont présentés dans les Tableaux 2 et 5.

Une majorité des études (39%) ont consisté à utiliser des DGT (*Diffusive Gradient in Thin film*) et du biote afin de mesurer les teneurs en éléments traces métalliques dans le milieu aquatique. Malgré le fait que les premières études avec des DGT aient été menées au début des années 1990 (Davison et Zhang, 1994), leur utilisation en parallèle de bioaccumulateurs ne s'est développée qu'à partir des années 2000 (première étude : Webb et Keough, 2002). Il est à noter qu'une autre technique (très similaire à celle des DGT), appelée *Artificial Mussels* (AM) a été développée afin de mesurer les teneurs en métaux biodisponibles dans les eaux marines. Des études de co-déploiement avec des moules ont été réalisées en laboratoire (Wu *et al.*, 2007) et *in situ* (Degger *et al.*, 2011).

Par ailleurs, 37% des études menées avec les techniques d'échantillonnage passif et le biote en parallèle ont été réalisées avec des SPMD (*Semi-Permeable Membrane Devices*), dispositifs permettant d'échantillonner les polluants organiques hydrophobes (HAP, PCB, OCP...). 9% ont été

réalisées avec d'autres types d'échantillonneurs intégratifs permettant de doser ces mêmes molécules : LDPE (*Low Density PolyEtylene*), PDMS (*PolyDiMéthylSiloxane*) et *Silicone Rubber*.

Les contaminants hydrophobes peuvent également être analysés dans des échantillons ponctuels par SBSE (*Stir Bar Sorptive Extraction*). Dans ce cas, il ne s'agit pas d'échantillonnage intégratif mais d'une technique d'extraction. Cette technique a été utilisée pour analyser les concentrations en hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les eaux lors de trois études de dispersion artificielle d'hydrocarbures en laboratoire (Danion *et al.*, 2011 ; Milinkovitch *et al.*, 2011; Kerambrun *et al.*, 2012). L'étude de Gonzalez *et al.* (2012) est la première à avoir utilisé la SBSE pour analyser les teneurs en polluants organiques persistants dans des eaux marines au sein desquelles des organismes biologiques (moules) avaient été disposés pour mesurer la bioaccumulation.

L'échantillonnage de polluants organiques hydrophiles ($\log k_{ow} < 4$), tels que les alkylphénols, le bisphénol A, les dérivés œstrogéniques et les substances perfluoroalkylées, peut notamment être réalisé avec des POCIS (*Polar Organic Compounds Integrative Sampler*). Seulement 4 études utilisant parallèlement des POCIS et des organismes bioaccumulateurs ont été réalisées jusqu'à présent. Ceci peut s'expliquer par le fait que cette technique est assez récente. En effet, les premières publications sont apparues en 1990 pour les SPMD et en 1999 pour les POCIS (Vrana *et al.*, 2005). D'autre part, les polluants organiques hydrophiles possèdent des FBC beaucoup plus faibles que les composés hydrophobes. Leurs concentrations sont donc préférablement mesurées dans l'eau plutôt que dans le biote. Enfin, de nombreux contaminants hydrophiles étudiés sont des composés émergents, dont la mesure dans le milieu naturel est récente.

III.4. Contaminants mesurés

L'inventaire des polluants mesurés lors de travaux menés *in situ* et en laboratoire avec l'échantillonnage passif et le biote en parallèle sont présentés dans les Tableaux 3 et 6 .

Les ETM (éléments traces métalliques) généralement étudiés sont : Cu, Cd, Ni, Pb et Zn. Certains éléments n'ont été analysés que lors d'études isolées : Al, Cr, Co, Fe, Hg, Mn, Sb et Sn. L'utilisation de DGT spécifiques a également permis d'étudier les teneurs en monométhylmercure dans les eaux et les sédiments (Best *et al.*, 2009 ; Clarisse *et al.*, 2012). Ainsi, les travaux effectués se sont intéressés aux 4 métaux prioritaires de la DCE (Cd, Hg, Pb, Ni).

Les polluants organiques hydrophobes les plus étudiés sont, par ordre décroissant d'importance : les HAP, les PCB (polychlorobiphényles) et les pesticides organochlorés. Quelques études isolées ont également mesuré des chlorophénols, de l'HCB (hexachlorobenzène), des produits naturels halogénés (HPN, *halogenated natural products*), des PBDE (polybromodiphényléther) et des PCDD/F (dioxines/furanes). L'ensemble des travaux s'est intéressé aux substances prioritaires de la DCE (directive fille : HAP, pesticides, HCB, PBDE ; nouvelles substances définies en 2012 : dioxines et PCB). La majorité de ces molécules sont des polluants organiques persistants (POP), définis comme substances toxiques, persistantes dans l'environnement, bioaccumulables, capables d'être transportés à l'échelle du globe et susceptibles de causer des effets néfastes significatifs sur la santé humaine et l'environnement à proximité et loin de leur source d'émission.

Les polluants organiques hydrophiles étudiés sont des alkylphénols (nonylphénol, bisphénol A) et des hormones œstrogéniques (estrone, 17 α -éthynylestradiol, 17 β -estradiol). Ces substances sont considérées comme étant des perturbateurs endocriniens, c'est-à-dire qui produisent des effets délétères sur l'organisme ou sa descendance, à la suite d'une modification de la fonction hormonale. Des composés émergents appelés substances perfluoroalkylées ont également été étudiés lors d'une étude récente (Kovarova *et al.*, 2012). L'ensemble des substances étudiées sont considérées comme substances prioritaires par la DCE (directive fille : alkylphénols ; nouvelles substances définies en 2012 : estrogènes et substances perfluoroalkylés).

III.5. Études spécifiques avec mesures par DGT/SBSE/POCIS et biote

III.4.1. DGT

Au total, 26 études ont mesuré en parallèle les concentrations en éléments traces métalliques (ETM) dans les DGT et le biote.

En milieu marin, les études sont menées avec des bivalves, des poissons, des amphipodes, des macroalgues ou de l'herbier marin. L'étude de Lafabrie *et al.* (2007) est particulièrement intéressante car elle s'intéresse à deux organismes de niveaux trophiques différents : les moules *Mytilus galloprovincialis* et l'herbier marin *Posidonia oceanica*. Best *et al.* (2009) ont également réalisé une étude très complète afin d'évaluer la contamination de sédiments de zones humides littorales par le méthylmercure, par co-déploiement de DGT spécifiques à l'analyse de l'eau et des sédiments, de cages de bivalves et par prélèvement *in situ* de bivalves et de poissons.

Les études déployées dans les cours d'eau ont consisté en l'échantillonnage passif ou actif de poissons ou de bryophytes. Une technique intéressante de transplantation des mousses aquatiques consiste à les disposer dans des sachets, appelés *moss bags* (Diviš *et al.*, 2012). Il s'agit de l'unique technique d'échantillonnage actif de végétaux utilisée à ce jour en milieu aquatique. Bass *et al.* (2008) ont comparé les teneurs en métaux dans des bryophytes et les larves d'insectes prélevés dans un grand nombre de cours d'eau (35 sites).

Les études menées en laboratoire afin d'étudier la contamination par les eaux ciblent un contaminant métallique spécifique : le cuivre (Luider *et al.*, 2004 ; Ferreira *et al.*, 2008), l'aluminium (Røyset *et al.*, 2005), le cadmium (Pellet *et al.*, 2009) ou le nickel (Bourgeault *et al.*, 2012). La contamination par le monométhylmercure (MMHg) a été menée en laboratoire avec des DGT et des tellines *Macoma balthica* (bivalves marins) disposés dans de l'eau de mer reconstituée contaminée par du MMHg marqué avec du ⁹⁹Hg (Clarisse *et al.*, 2012).

Enfin, Roulier *et al.* (2008) ont évalué la contamination de sédiments lacustres par le cuivre, le cadmium et le plomb grâce à l'utilisation en laboratoire de larves de chironomides (*Chironomus riparius*) et de DGT spécifiques. Dabrin *et al.* (2012) et Simpson *et al.* (2012) ont mené des études similaires en laboratoire afin de quantifier respectivement la contamination des sédiments d'eaux douces par le cadmium avec des organismes benthiques (*Chironomus riparius*, *Gammarus fossarum*, *Potamopyrgus antipodarum*) et des sédiments marins par le cuivre avec des bivalves *Tellina deltoidalis*.

III.4.2. SBSE

Des analyses par SBSE ont été réalisées lors de 3 études menées en laboratoire, avec des bars (*Dicentrarchus labrax*) ou des mulots porcs (*Liza ramada*) disposés dans de l'eau de mer (prélevée *in situ* ou reconstituée) dans lequel des dispersions d'hydrocarbures ont été simulées. Seuls les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) ont été analysés (Danion *et al.*, 2011 ; Milinkovitch *et al.*, 2011 ; Kerambrun *et al.*, 2012).

Dans le cadre d'une étude du réseau RINBIO les techniques SBSE et DGT ont été utilisées pour analyser les concentrations en HAPs, PCBs, pesticides et métaux traces dans des eaux de mer (eaux de transition et côtières) dans lesquelles des études de bioaccumulation ont été menées en parallèle avec des moules *Mytilus galloprovincialis*. Ce travail est la seule étude ayant suivi la bioaccumulation des métaux et des polluants organiques en réalisant des mesures conjointes dans l'eau et les organismes. (Gonzalez *et al.*, 2012).

III.4.3. POCIS

Des POCIS ont été co-déployés avec des truites en cage dans un cours d'eau afin de mesurer les teneurs en œstrogènes issus de stations d'épuration d'eaux usées urbaines (Vermeirssen *et al.*, 2005). Une étude similaire a été menée en Mer du Nord au niveau du panache de rejet d'eaux d'une plate-forme pétrolière afin de déterminer les teneurs en alkylphénols dans le milieu (Harman *et al.*, 2011). D'autre part, des POCIS et des moules d'eau douce (*Unio pictorum*) ont été utilisés pour mesurer les teneurs en perturbateurs endocriniens (alkylphénols, bis-phénol A et œstrogènes) dans les effluents d'entrée et de sortie de la station d'épuration de la ville de Gênes en Italie (Liscio *et al.*, 2009). Pour cela, les effluents ont été déviés de façon continue dans des réservoirs contenant les EP et le biote. Enfin, une étude récente a comparé les teneurs en substances perfluoroalkylées dans des poissons prélevés par pêche électrique et celles dans les eaux mesurées par POCIS (Kovarova *et al.*, 2012).

IV. Synthèse des résultats

IV.1. Biodisponibilité des espèces métalliques

Fe, Cu, Zn, Ni, Co, V, Se, Mo, Mn, Cr, As, Ti sont des oligo-éléments qui présentent une toxicité au-delà d'un certain seuil. Hg, Pb, Cd, et Sb ne jouent pas de rôle métabolique et constituent donc uniquement des contaminants. La bioaccumulation des métaux est gouvernée par de nombreux facteurs, à l'échelle du contaminant (nature, taille, spéciation...), à l'échelle de l'organisme récepteur (propriétés membranaires, voies d'entrée et de sortie, cycle de vie, filtration, nutrition...) et à l'échelle de l'environnement (température, conditions trophiques, contamination du milieu...) (Casas, 2005). Cette partie aura pour objectif de déterminer si les mesures d'échantillonnage passif réalisées avec les techniques DGT permettent d'estimer la fraction biodisponible des contaminants métalliques pour certaines espèces et conditions du milieu. La majorité des études présentées ont été réalisées dans la colonne d'eau, mais le cas particulier du compartiment sédimentaire sera également abordé.

IV.1.1. Dans les eaux

IV.1.1.1. Qu'est que la fraction DGT-labile ?

Afin de comparer l'accumulation des contaminants par les deux matrices intégratrices étudiées, le biote et les DGT, il est tout d'abord impératif de définir la fraction "labile" prélevée par les DGT. Cette évaluation est délicate puisque les métaux présentent des spéciations différentes en fonction des espèces étudiées et du milieu aquatique environnant. A l'heure actuelle, les principales techniques utilisées afin de déterminer la spéciation des métaux sont :

- DGT : *Diffusion Gradients in Thin-films* (Davison et Zhang, 1994),
- PLM : *Permeation Liquid Membranes* (Parthasarathy *et al.*, 1997 ; Buffle *et al.*, 2000),
- DMT : *Donnan Membrane Technique* (Temminghoff *et al.*, 2000),
- CLE-SV : *Competitive Ligand-Exchange/Stripping Voltametry* (Xue et Sigg, 2002 ; Buffle et Tercier-Waeber, 2005),
- SCP : *Stripping ChronoPotentiometry* (Town et Van Leeuwen, 2002),
- GIME : *Gel Intergrated MicroElectrodes combined with a voltametric system* (Buffle et Tercier-Waeber, 2005),
- résines échangeuses d'ions (Bowles *et al.*, 2006),
- HF-PLM : *Hollow Fiber-Permeation Liquid Membrane* (Slaveykova *et al.*, 2009),
- ISE : *Ion Selective Electrode* (Luider *et al.*, 2004).

Afin d'évaluer la fraction DGT-labile, certaines études comparent les mesures des DGT avec les teneurs dissoutes et libres dans le milieu. Par exemple, Luider *et al.* (2004) ont mesuré en laboratoire les teneurs en Cu^{2+} libre labile par ISE. Cela permet d'évaluer la teneur en Cu complexé, généralement considérée comme égale à la différence entre la teneur en Cu dans la fraction dissoute et celle en cuivre libre labile Cu^{2+} mesurée par ISE (Bresnahan *et al.*, 1978).

les deux techniques étaient relativement proches, avec néanmoins ponctuellement des écarts pouvant être significatifs. Ces éléments seraient donc majoritairement présents sous forme de complexes minéraux, complexes organiques "faibles" de petite taille ou "rapidement dissociables". Pour des éléments Ag, Cr, Mn et Hg, faute de données, ces comparaisons n'ont pu être réalisées.

Il est à noter que les résultats obtenus à partir de DGT et de mesures "classiques" montraient des variations temporelles du même ordre d'amplitude. Certains "pics" de concentration observés par les mesures sur des échantillons ponctuels n'ont pas été mis en évidence par la technique DGT, ce qui est le résultat du caractère intégratif de la méthode.

Zhang et Davison (2000) ont développé des DGT de type *restricted-gel* qui exclue les solutés de taille élevée, en particulier les acides humiques et fulviques. Cet outil pourrait permettre de mieux estimer la biodisponibilité des métaux qu'avec les DGT classiques appelés *open-gel*, développés par Zhang et Davison (1994).

Pour aller plus loin dans l'évaluation des espèces métalliques prélevées par DGT, certaines études déterminent la spéciation des métaux à l'aide de modèles (MINTEQA, WHAM, Stockholm Humic Model). Par exemple, Røyset *et al.* (2005) ont évalué la spéciation de l'aluminium avec le modèle WHAM à partir d'un fractionnement réalisé avec une technique colorimétrique automatisée (Henriksen et Roegeberg, 1985) qui suit les principes de Barnes/Driscoll (Barnes, 1975 ; Driscoll, 1984). Ils ont observé que les DGT prélevaient l'aluminium provenant de la fraction inorganique Ali (fraction libre Al^{3+} et complexes inorganiques $Al(OH)_n^{(3-n)+}$, $Al(F)_n^{(3-n)+}$, $Al(SO_4)^+$), ainsi que 15-25% des complexes organiques en fonction du pH (Figure 4).

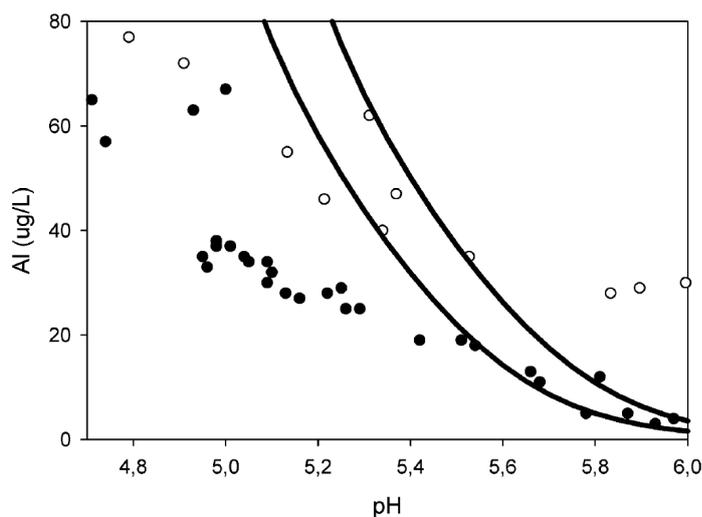


Figure 4. Concentrations en aluminium "DGT-labile" (○) et inorganique (●) en fonction du pH de l'eau. Les courbes représentent la somme des espèces dissoutes en équilibre avec la phase $Al(OH)_3$ solide ($pK = 8,3$) pour deux températures (en haut, 8 °C ; en bas, 15 °C). (Source : Røyset *et al.*, 2005).

Ainsi, la fraction DGT-labile des espèces métalliques comprend les formes libres, les complexes inorganiques, ainsi que les complexes organiques les moins stables. Elle est variable en fonction de l'espèce étudiée et des conditions du milieu qui peuvent influencer la spéciation des métaux.

IV.1.1.2. La fraction DGT-labile représente-t-elle la fraction biodisponible ?

Les métaux sont assimilés par les organismes vivants par contamination directe (voie cutanée ou respiratoire) ou par contamination trophique (voie intestinale). Les métaux peuvent être séquestrés dans les tissus (organotropisme). Les voies d'excrétion sont la défécation, la perte *via* les surfaces perméables, la désorption passive, la formation de granules d'expulsion et la production d'oocytes. Les métaux Zn, Cu, Cd, Hg intègrent dans le cytosol des protéines solubles appelés

métallothionéines. Ces dernières peuvent être expulsées sous forme de granules afin de détoxifier l'organisme (Casas, 2005).

Cinétiques d'accumulation dans les DGT et le biote

Lors d'expériences dynamiques menées en laboratoire avec de l'eau de source dopée avec du Cd ($0-9 \mu\text{g.L}^{-1}$), l'accumulation de Cd dans les DGT était linéaire durant 7 jours ($n = 3$; $r > 0,997$; $p < 0,05$), tandis que les concentrations bioaccumulées dans les amphipodes *Gammarus pulex* ($n = 3$) était linéaire pendant 48 h puis a atteint une saturation entre 2 et 7 jours (Pellet *et al.*, 2009). Le flux initial assimilé par les gammarides était corrélé de manière très significative aux teneurs en Cd dans le milieu d'exposition ($r = 0,9998$; $p < 0,05$).

Bourgeault *et al.* (2012) n'ont, quant à eux, pas observé une accumulation linéaire du Ni en fonction du temps dans les bivalves d'eau douce *Dreissena polymorpha* ($n = 20$) lors d'expériences menées en batch dans de l'eau minérale dopée exposée pendant 2 jours à des concentrations inférieures à $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Par contre, l'utilisation d'un isotope stable ^{62}Ni à des teneurs environnementales pertinentes ($0,5-8 \mu\text{g.L}^{-1}$) a montré une bioaccumulation de type linéaire en fonction du temps d'exposition ($r = [0,940 ; 0,996]$, $p < 0,01$). Le flux de ^{62}Ni assimilé par le biote était proportionnel aux teneurs en ^{62}Ni dans le milieu d'exposition :

$$\log \text{flux } ^{62}\text{Ni assimilé } (\mu\text{g.g}^{-1}.\text{d}^{-1}) = 0,0645 * \log [^{62}\text{Ni}] (\text{ng.L}^{-1}) \quad (r = 0,9996 ; p < 0,001)$$

Des expériences dynamiques réalisées en laboratoire avec de l'eau de mer artificielle (salinité 10‰) dopée avec un isotope enrichi du monométhylmercure (MM^{199}Hg) ont également montré une accumulation linéaire dans les DGT ($n = 3$; r non connu) et les bivalves *Macoma balthica* ($n = 3$; $r = 0,975$; $p < 0,05$) en fonction du temps (Clarisse *et al.*, 2012). Il est à noter que l'échantillonnage passif des espèces métalliques est généralement réalisé avec des DGT « classiques » contenant une résine Chelex-100. Cependant le mercure, présent à des teneurs très faibles dans le milieu aquatique, n'est généralement pas quantifiable. Dans cette étude, les DGT utilisés contenaient une résine fonctionnalisée avec des thiols (3-mercaptopropyl) qui permet d'échantillonner des complexes « forts » tels que le méthylmercure (Clarisse et Hintelmann, 2006).

L'étude de Jordan *et al.* (2008), menée sur des sites d'eaux côtières pendant 4 semaines, a mis en évidence, pour chaque site, une corrélation linéaire très significative entre le temps d'exposition et les masses cumulées de Cu dans les DGT ($n = 3$; $r = [0,92-0,99]$; $p < 0,001$). La bioaccumulation du Cu par les huîtres *Saccostrea glomerata* était également significativement corrélée au temps d'exposition ($n = 7$; $r = [0,89-0,95]$; $p < 0,05$) pour chaque site.

Comparaison des mesures par DGT et avec du biote

Plusieurs études menées en laboratoire ont permis de comparer les teneurs en métaux mesurés par DGT et par le biais de biote. Parfois des corrélations significatives entre les données obtenues avec les deux matrices intégratrices ont pu être mises en évidence.

Luidier *et al.* (2004), dans de l'eau douce artificielle, ont montré une corrélation significative entre les teneurs en Cu dans les branchies des truites *Oncorhynchus mykiss* et les concentrations en Cu^{2+} mesurées par ISE ($r = 0,827$, $P < 0,0001$, $n = 29$). Cette corrélation est plus importante que celle obtenue entre les mesures par DGT et dans les branchies des poissons ($r = 0,691$, $P < 0,0001$, $n = 29$). Or, les teneurs en Cu mesurées par DGT étaient environ deux fois plus élevées que celles mesurées par ISE. Ainsi, en échantillonnant du cuivre issu de la dissociation de complexes organiques, cette méthode surestime la biodisponibilité du cuivre. Toutefois, cet outil peut servir d'indicateur empirique de la bioaccumulation de Cu au niveau des branchies des poissons.

Røyset *et al.* (2005), dans de l'eau de rivière, ont montré que les teneurs en Al dans les branchies des truites *Salmo trutta* L. et dans les DGT étaient corrélées, avec des coefficients $r = [0,75-0,85]$ ($p < 0,05$) en fonction de la durée d'exposition. Les branchies des poissons sont susceptibles de relarguer de l'aluminium lors d'une chute des teneurs dans le milieu ou par sécrétion de mucus (Kroglund *et al.*, 2001 ; Verbost *et al.*, 1995). D'autre part, il y a un décalage entre la perturbation du milieu et la bioaccumulation de l'aluminium (augmentation rapide les 3 premiers jours puis stabilisation après 7 jours). Les concentrations moyennes intégrées dans le

temps mesurées par les DGT pourraient donc mieux prédire les réponses physiologiques au stress que les teneurs ponctuellement mesurées dans les poissons.

Pellet *et al.* (2009), dans de l'eau douce artificielle, ont mis en évidence, dans des milieux contenant des types et concentrations de ligands organiques variables, que le taux de Cd initialement assimilé par les amphipodes *Gammarus pulex* ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$) était fortement corrélé aux teneurs en Cd labile mesurées ($r = 0,968$) et en Cd inorganique modélisées ($r = 0,959$). Ces paramètres donnent une meilleure prédiction de la biodisponibilité que les teneurs en Cd dissous ($r = 0,920$) (Figure 5).

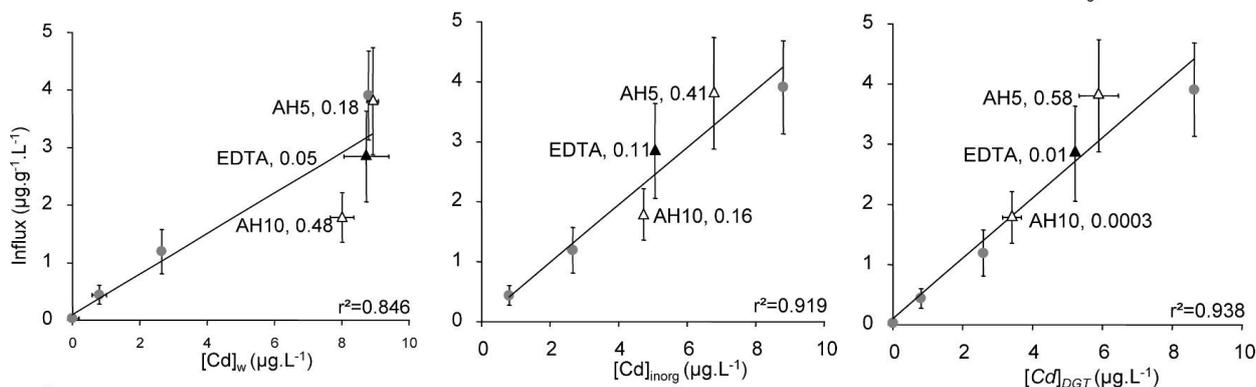


Figure 5. Variation des taux d'assimilation initiaux du Cd par *Gammarus pulex* ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}$) en fonction des concentrations en Cd dissous $[\text{Cd}]_w$, inorganique $[\text{Cd}]_{\text{inorg}}$ et DGT-labile $[\text{Cd}]_{\text{DGT}}$ dans de l'eau minérale (●) et dans des milieux d'exposition contenant des ligands organiques : acide éthylènediaminetétraacétique à $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (EDTA, ▲) et acide humique (HA, △) à 5 et $10 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Les trois types de traitements avec des ligands organiques sont étiquetés avec leur distance de Cook à la valeur mesurée dans l'eau minérale. Les barres d'erreur verticales représentent les intervalles de confiance de 95% des flux d'assimilation initiaux. Les barres d'erreur horizontales représentent 6 fois l'écart-type pour $[\text{Cd}]_w$ et $[\text{Cd}]_{\text{DGT}}$. (Source : Pellet *et al.*, 2009)

Enfin, Clarisse *et al.* (2012) ont observé en eau de mer artificielle une corrélation significative entre les masses de MM^{199}Hg mesurés dans les DGT et leur concentration dans les bivalves *Macoma balthica* :

$$m(\text{MM}^{199}\text{Hg})_{\text{DGT}} (\text{ng}) = 2,79 \times [\text{MM}^{199}\text{Hg}]_{\text{biote}} (\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}) \quad (n = 24 ; r = 0,94 ; p < 0,001)$$

Ce résultat est d'autant plus intéressant que les tests ont été réalisés en batch et en continu, avec ou sans DOM et avec des salinités variables (10 ou 30‰). De plus, une étude des incertitudes ($n = 3$) a montré une reproductibilité de 38-39% pour les bivalves, contre 7-14% pour les DGT. Ainsi, les DGT fonctionnalisés avec des thiols constituent un outil intéressant pour prédire la biodisponibilité du monométhylmercure en phase dissoute.

Des études menées *in situ* ont également comparé les teneurs DGT-labiles et leurs teneurs bioaccumulées dans le biote. Afin de donner un ordre de grandeur des niveaux mesurés avec les matrices étudiées dans le milieu naturel, les gammes de concentrations de différentes espèces métalliques mesurées dans l'eau par la techniques DGT et dans divers organismes vivants sont présentées dans le Tableau 7 (DGT) et le Tableau 8 (biote). Les concentrations maximales ont été mesurées par Bass *et al.* (2008) lors d'une étude au niveau de 34 rivières du Royaume-Uni, dont certaines fortement contaminées par d'anciennes activités minières.

Tableau 7. Concentrations en éléments métalliques « labiles » mesurées dans les eaux par DGT lors d'études *in situ* en parallèle de biosurveillance.

Publication	Concentrations ($\mu\text{g.L}^{-1}$)												
	Ag	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Zn
Webb et Keough (2002)			< 0,09			< 3,0				< 0,06			< 30
Stark <i>et al.</i> (2006)		< 1,5	0,04-0,1			< 0,55	< 2	<0,15	< 1,2	< 1,75	< 0,004	0,1-0,4	
Diviš <i>et al.</i> (2007)			0,004-0,009		0,5-0,8	0,04-0,07			0,3-1,7	0,03-0,19			2,5-4,7
Lafabrie <i>et al.</i> (2007)			0,006-0,02	0,008-0,02	0,1-0,6				0,2-1,4	0,04-0,07			
Bass <i>et al.</i> (2008)		0,08-1300	0,005-12			0,05-10			0,1-100	0,003-130			0,8-10000
Jordan <i>et al.</i> (2008)						0,1-0,5							
Pan <i>et al.</i> (2008)			0,01-0,05										0,2-0,7
Schintu <i>et al.</i> (2008)			0,001-0,03			0,005-0,08			0,03-0,12	0,004-0,15			
Best <i>et al.</i> (2009)													
Best <i>et al.</i> (2009)													
Casiot <i>et al.</i> (2009)			0,2-1,9	0,1-9		0,5-1,2		12,3-362	1,5-14				37-186
Schintu <i>et al.</i> (2010)			0,1-0,6			1,4-2,2				0,8-3			
Bourgeault <i>et al.</i> (2011)			< 0,007		< 0,1	< 0,5			< 0,8				< 4
Waltham <i>et al.</i> (2011)			0,009-0,02	0,07-0,1	0,5-1,1	0,8-2,3	6-10,0	4,1-21,9	0,3-0,5	0,02-0,04			11 -27
Diviš <i>et al.</i> (2012)						0,1-0,5			0,2-0,7	0,007-0,04			0,3-1,3
Gonzalez <i>et al.</i> (2012)	0,0005-0,002		0,005-0,01	0,007-0,02	0,05-0,2	0,06-0,7		0,16-1,03	0,2-0,3	0,013-0,15			0,2-3,1

Tableau 8. Concentrations en éléments métalliques mesurées dans le biote lors d'études *in situ* en parallèle de déploiement de DGT.

Publication	Biote	Organes	Biosurveillance		Concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, masse sèche)															
			Active	Passive	Ag	Al	As	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hg	Mn	Ni	Pb	Sb	Sn	Tl	Zn
Webb et Keough (2002)	<i>Mytilus galloprovincialis</i>		x						< 4			< 40					< 15			< 300
Stark et al. (2006)	<i>Parmaera walkeri</i>		x						< 7			< 50	< 250		< 12		< 6	< 1,1	< 2,6	< 80
Diviš et al. (2007)	<i>Fontinalis antipyretica</i>		x						16±4		310±90	480±230			250±130		170±80			4100±1700
Lafabrie et al. (2007)	<i>Posidonia oceanica</i>			x					2-5		6-12	0,2-1,3			27-60		1,4-1,8			
	<i>Mytilus galloprovincialis</i>		x						1-2		0,06-1,4	0,4-3,0			1-4		1,1-1,4			
Bass et al. (2008)	Bryophytes (14 espèces)			x					1-27			0,1-33			4-2020		1-51		13-26400	13-4825
Jordan et al. (2008)	<i>Saccostrea glomerata</i>		x												0,7-1,6					
Pan et al. (2008)	<i>Chlamys nobilis</i>		x																	100-700
Schintu et al. (2008)	<i>Mytilus galloprovincialis</i>		x						< 3			< 17			< 26		< 18			
Casiot et al. (2009)	<i>Leuciscus cephalus</i>	Muscles*		x					0,1-0,2			0,4			0,2				0,03	7-8
		Foie*		x					0,1-0,2			8-10			1,6-2,0					16-22
		Otolithes*		x					0,1		0,7-0,8		0,1-0,8		1,2-1,4	0,4-0,5				3-5
Schintu et al. (2010)	Algues (18 espèces)			x					0,3-31			1-56					3-878			28-780
	<i>Padina Pavonica</i>			x					1-6			2-19					10-273			
Bougeault et al. (2011)	<i>Dreissena polymorpha</i>		x						0,8±0,2		1,0±0,4	11±2			7±3					107±12
Waltham et al. (2011)	<i>Acanthopagrus australis</i>	Muscles		x					4-10	0,02-0,05		3-6		0,07-0,17			0,04-0,09			16-22
		Branchies		x								2-6								
	<i>Mugil cephalus</i>	Muscles		x					2-4	0,01-0,3		2-7		0,01-0,02			0,05-0,09			20-29
		Branchies		x								3-8								
<i>Arrhamphus scleropsis</i>	Muscles		x					4-6	0,03-0,2		2-4		0,01-0,06			0,04-0,09			21-40	
	Branchies		x								3-7									
Diviš et al. (2012)	<i>Fontinalis antipyretica</i>		x									27-76			15-59		4-17			392-824
Gonzalez et al. (2012)	<i>Mytilus galloprovincialis</i>		x						0,03	22-30	0,7-1,6	0,5-1,0		5-10	0,12-0,32		1-4			152-267

* Concentrations en $\mu\text{g/g}$ de masse humide

Ces études ont permis de mettre en évidence des corrélations entre les mesures effectuées *in situ* avec la DGT dans certains cas, et différentes espèces végétales ou animales.

En milieu continental, Diviš *et al.* (2007) ont montré que les concentrations en Cd, Cr, Pb et Zn mesurées par DGT dans l'eau de rivière étaient significativement corrélées aux concentrations biodisponibles calculées à partir des teneurs mesurées dans les mousses *Fontinalis antipyretica* ($r = 0,61-0,76$; $p < 0,05$). Ainsi, les DGT semblent pouvoir être utilisés pour estimer la fraction biodisponible de Cd, Cr, Pb et Zn pour les mousses aquatiques dans les eaux douces. Les teneurs en Cu mesurées par DGT étaient 15 fois inférieures aux teneurs biodisponibles évaluées et les concentrations biodisponibles calculées étaient proportionnelles aux teneurs en Cu dans la fraction dissoute ($r = 0,64$; $p < 0,05$). Cela signifie que les mousses *Fontinalis antipyretica* sont capables d'assimiler le cuivre présent dans la fraction dissoute non « labile-DGT ». Les teneurs biodisponibles de Ni n'ont pas présenté de corrélation avec les concentrations mesurées par DGT ou dans la fraction dissoute. L'absence d'accumulation du nickel peut être liée à la fraction à laquelle il est associé (complexes plus ou moins gros et stables, colloïdes), ou bien au métabolisme des mousses vis-à-vis de ce métal. Les tendances observées ont été confirmées lors d'une deuxième étude menée à une plus grande échelle spatiale (Diviš *et al.*, 2012).

En milieu marin, les DGT destinés à l'analyse de la colonne d'eau ne semblent pas adaptés pour estimer les métaux biodisponibles pour l'herbier marin. En effet, Lafabrie *et al.* (2007) ont montré que les teneurs en Cd et Pb dans *Posidonia oceanica* reflèteraient les teneurs dans la colonne d'eau, tandis que les teneurs en Co, Cr et Ni dans *P. oceanica* reflèteraient les teneurs dans les sédiments. Par contre, les DGT peuvent s'avérer intéressants pour évaluer la biodisponibilité de ces éléments pour des macroalgues. En effet, Schintu *et al.* (2010) ont observé, sur un ensemble de 5 sites, une corrélation significative entre les teneurs en Pb dans les algues *Padina pavonica* et dans les DGT ($r = 0,993$; $p < 0,05$). Une corrélation significative a également été observée pour le Cd, mais les points obtenus ne couvrent pas de façon uniforme la gamme de valeurs. Aucune conclusion n'a donc été tirée pour ce métal. Ces résultats concordent avec la littérature qui a montré qu'en l'absence de carbone organique dissous, le cadmium est présent sous forme d'espèces chlorées et le plomb sous forme de carbonates ou d'espèces chlorés, donc de complexes inorganiques (Fergusson, 1990). Aucune corrélation n'a été montrée pour le cuivre, ce qui s'explique par le fait que la spéciation du cuivre est gouvernée par la formation de complexes organiques de tailles et de stabilités variables (Twiss et Moffett, 2002).

Pour ce qui est des bivalves marins, Jordan *et al.* (2008) ont mis en évidence, sur 14 sites d'étude, des teneurs en Cu biodisponible pour les huîtres *Saccostrea glomerata* significativement corrélées avec les teneurs en Cu DGT-labile dans l'eau ($r = 0,787$, $p < 0,001$). Les teneurs biodisponibles étaient cependant 3 à 5 fois supérieures aux teneurs mesurées par DGT. Schintu *et al.* (2008) n'ont, quant à eux, pas observé de corrélation entre les teneurs en Cu et Ni DGT-labiles et bioaccumulées par les moules *Mytilus galloprovincialis*. Par contre, l'étude a montré des corrélations significatives entre les mesures par DGT et avec le biote pour le Cd ($n = 12$; $r = 0,790$; $p < 0,005$) et le Pb ($n = 12$; $r = 0,728$; $p < 0,05$).

En ce qui concerne l'étude du MMHg (Best *et al.*, 2009), les résultats sont très variables en fonction des espèces étudiées, à cause de régimes alimentaires différents. En effet, les bivalves peuvent se nourrir de MES (*suspension feeder*) et/ou de sédiments (*deposit feeder*), voire être herbivores ou omnivores, tandis que les poissons sont carnivores, omnivores ou benthivores. Ainsi, les concentrations en MMHg mesurées par DGT dans l'eau de mer n'ont pas présenté de corrélation significative avec les teneurs mesurées dans les palourdes *Macoma nasuta* transplantées sur site. Par contre, une relation significative a été montrée pour 3 sites avec l'espèce *Tapes japonica* ($r = [0,67-0,80]$; $p < 0,05$). Cet organisme aurait donc plus tendance à assimiler le MMHg présent dans la colonne d'eau (phytoplancton, détritus). Toutefois, la relation n'est pas vérifiée pour tous les sites étudiés, la production phytoplanctonique étant faible, ce qui résulte en une nutrition détritique prédominante. Les teneurs en MMHg mesurées dans les espèces autochtones de palourdes *Macoma arenaria* étaient significativement corrélées aux teneurs DGT-labiles mesurées dans l'eau après 14 jours d'exposition ($r = 0,99$; $p < 0,001$). Cela s'explique par le fait que cette espèce se nourrit *via* les matières en suspension. Aucune relation n'a été observée pour les autres espèces de palourdes et les poissons.

Il est à noter que les tableaux 8 et 9 n'incluent pas l'étude de Best *et al.* (2009), qui a consisté à déployer des DGT spécifiques pour l'analyse du MMHg (Clarisse et Hintelamnn, 2006) dans l'eau et les sédiments d'une baie. Les mesures réalisées avec les DGT ont été comparées aux teneurs bioaccumulées dans des palourdes *Macoma nasuta* et *Tapes japonica* transplantées sur site, ainsi que dans des espèces autochtones de palourdes (*Macoma balthica*, *Mya arenaria*, *Potamocorbula amurensis*, *Tapes japonica*) et de poissons (*Atherinops affinis*, *Clevelandia ios*, *Menidia audens*).

Plusieurs études déployées en laboratoire et *in situ* ont permis de montrer que les DGT permettent dans certains cas et pour certaines espèces d'évaluer la fraction biodisponible des espèces métalliques suivantes : Al, Cd, Pb et Zn. Le cuivre étant accumulé sous forme de complexes non DGT-labiles, l'utilisation de DGT ne paraît pas adéquate pour estimer la fraction biodisponible de Cu dans la colonne d'eau. Aucune relation directe n'a pu être montrée pour le nickel. Des DGT spécifiques peuvent également être utilisés pour évaluer la biodisponibilité du méthylmercure.

IV.1.1.3. Evaluation de facteurs de bioconcentration

Dans le cadre du réseau RINBIO, l'étude menée en 2011 (Gonzalez *et al.*, 2012) avait pour objectifs principaux d'évaluer:

- le facteur de bioaccumulation *in situ* de la moule *Mytillus galloprovincialis* pour un certain nombre de contaminants chimiques métalliques et organiques hydrophobes,
- la complémentarité et la représentativité des techniques basées sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs et d'organismes biointégrateurs,
- les possibilités d'utiliser des organismes "intégrateurs" pour estimer des concentrations dans l'eau de contaminants sous forme "biodisponible".

Pour chacune des molécules quantifiées à la fois dans le biote et dans l'eau, des facteurs de bioconcentration (FBC) expérimentaux peuvent être calculés selon la formule :

$$FBC_{\text{moules}} = C_{\text{moules}} / C_{\text{environnement}}$$

avec FBC le facteur de bioconcentrations dans les moules transplantées sur les sites, C_{moules} les concentrations dans les moules (en ng/kg, masse sèche) et $C_{\text{environnement}}$ les concentrations dans l'eau (en ng/L) respectivement pour les métaux dans la fraction dissoute et particulaire (P+D) ou dans les DGT et la fraction particulaire (P+DGT).

Le FBC ainsi calculé n'est pas une valeur constante mais varie dans le temps en suivant les phénomènes de bioaccumulation, eux-mêmes résultant d'une interaction entre les facteurs physiologiques (reproduction, nutrition, accumulation), chimiques (transfert des contaminants, spéciation et biodisponibilité) et environnementaux (température, MES, chl-a, COP...). Seules les valeurs correspondant à l'état de pseudo-équilibre doivent être considérées pour comparer les concentrations en contaminants dans la moule et son environnement.

Les FBC expérimentaux obtenus lors de l'étude RINBIO ont été comparés à la littérature (Tableau 9). Les valeurs calculées sont du même ordre de grandeur que celles données par Casas (2005). Par contre, elles sont globalement plus importantes que celles fournies par Andral et Sargian (2010), calculées pour la plupart à partir des $\log K_{ow}$. Les valeurs dans la littérature ont été calculées en comparant des données dans le biote et des concentrations "totales" dans l'eau, sans prendre en compte la part de chacune des voies possibles de contamination (particulaire et dissoute) dans le processus de bioconcentration. Cette approximation masque peut-être une grande partie des résultats.

L'ensemble des données de cette étude sera intégré dans le modèle statistique développé à partir des données du réseau RINBIO (Bouchouca et Andral, 2010) afin d'essayer de déterminer des concentrations en contaminants dans l'eau à partir de mesures dans le biote quelles que soient les conditions trophiques de la zone.

Tableau 9. Facteurs de bioconcentration des métaux dans les moules *Mytilus galloprovincialis* lors de la campagne RINBIO 2011 (Gonzalez *et al.*, 2012) et comparaison avec les données de la littérature.

Contaminant	FBC moules (L.kg ⁻¹)	Références
Cadmium	50 - 150	Casas (2005)
	10	Andral et Sargian (2010)
	35 - 163 (P+D)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	82 - 320 (P+DGT)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Cobalt	21 - 156 (P+D)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	24 - 134 (P+DGT)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Cuivre	10 à 20	Casas (2005)
	6 - 50 (P+D)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	10 - 83 (P+DGT)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Mercure	100 - 200	Casas (2005)
	100	Andral et Sargian (2010)
	192 - 558 (P+D)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Nickel	0,27	Andral et Sargian (2010)
	3 - 23 (P+D)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	3 - 19 (P+DGT)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Plomb	70 - 300	Casas (2005)
	2,279	Andral et Sargian (2010)
	13 - 102 (P+D)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	14 - 73 (P+DGT)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Zinc	240 - 260	Casas (2005)
	56 - 1949 (D)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	59 - 940 (DGT)	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)

IV.1.1.4. Quelle est l'influence des paramètres environnementaux ?

Pour un organisme donné, estimer la biodisponibilité des espèces métalliques n'est pas une tâche facile, car de nombreux paramètres environnementaux peuvent influencer sur la bioaccumulation. Les études réalisées en laboratoire ont permis de mettre en évidence trois phénomènes :

- une modification de la spéciation des espèces mesurées,
- une compétition avec d'autres espèces au niveau des sites d'assimilation,
- un impact sur les paramètres physiologiques des individus étudiés.

Les agents complexants tels que la matière organique naturelle, les ions OH⁻, Cl⁻, et les carbonates se lient aux cations métalliques en solution, ce qui diminue le nombre de liaisons de ces métaux avec les branchies des poissons et par conséquent réduit leur toxicité. D'autre part, les cations Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ et H⁺ sont en compétition avec les ions métalliques lors de la liaison avec les branchies (Playle, 1998 ; McGeer *et al.*, 2000 ; Di Toro *et al.*, 2001 ; Macdonald *et al.*, 2002 ; Paquin *et al.*, 2002). Chez les crustacés, l'assimilation de Cd est inhibée par la présence de concentrations élevées en Ca (Stephenson et Mackie, 1989), du fait de l'incorporation de ces deux composés par les mêmes transporteurs actifs (Rainbow, 1997 ; Tan et Wang, 2008 ; Wright, 1980). La température accroît la bioaccumulation par les invertébrés, probablement en modifiant les constantes cinétiques métaboliques (Crotteau *et al.*, 2002 ; Van Hattum *et al.*, 1993 ; Zauke, 1982). Des études précédentes ont montré que la croissance des pétoncles (bivalves) est affectée par la température, la vitesse du courant, la profondeur de la colonne d'eau, la qualité et la disponibilité alimentaire (Viarengo *et al.*, 1993 ; Bustamante et Miramand, 2004). Les moules sont également capables de sélectionner la nourriture ingérée en fonction de sa qualité et de la quantité disponible (Arifin et Bendell-Young, 1997, 2000).

Des études menées afin de comparer les mesures par le biais de DGT et de biote ont notamment étudié des paramètres suivants :

- pH,
- température,
- salinité,
- présence de matière organique naturelle (MON) ou carbone organique dissous (COD),
- présence d'espèces compétitives (Ca, Zn),
- qualité et disponibilité alimentaires,
- hydrodynamisme.

Etude des paramètres environnementaux

La présence de ligands organiques est le paramètre le plus étudié. Par exemple, Luider *et al.* (2004) ont mis en évidence une complexation importante du Cu en présence de MON, qui résulte en une baisse de 40 à 60 % des teneurs en Cu mesurées par DGT et une bioaccumulation amoindrie par les branchies des truites *Oncorhynchus mykiss*. Ce phénomène est variable en fonction des MON étudiés. En effet, Ferreira *et al.* (2008) ont montré par l'utilisation de DGT « restreints » l'absence de fraction labile avec l'EDTA et une fraction très réduite en présence d'acides humiques par rapport aux extraits de rivière. La fraction labile mesurée est cependant supérieure à la fraction inorganique simulée par le *Stockholm Humic Model* (Gustafsson, 2001) du fait de la dissociation des complexes les plus faibles à l'interface eau-DGT.

Les DGT peuvent permettre une meilleure estimation des teneurs bioaccumulées que la fraction dissoute. En effet, Ferreira *et al.* (2008) ont montré qu'en présence de MON, il n'y a pas de corrélation entre les teneurs en Cu dissous et le taux de bioaccumulation initial du Cu dans les mousses *Fontinalis antipyretica*, alors que la corrélation est préservée avec les teneurs en Cu labile (Figure 6).

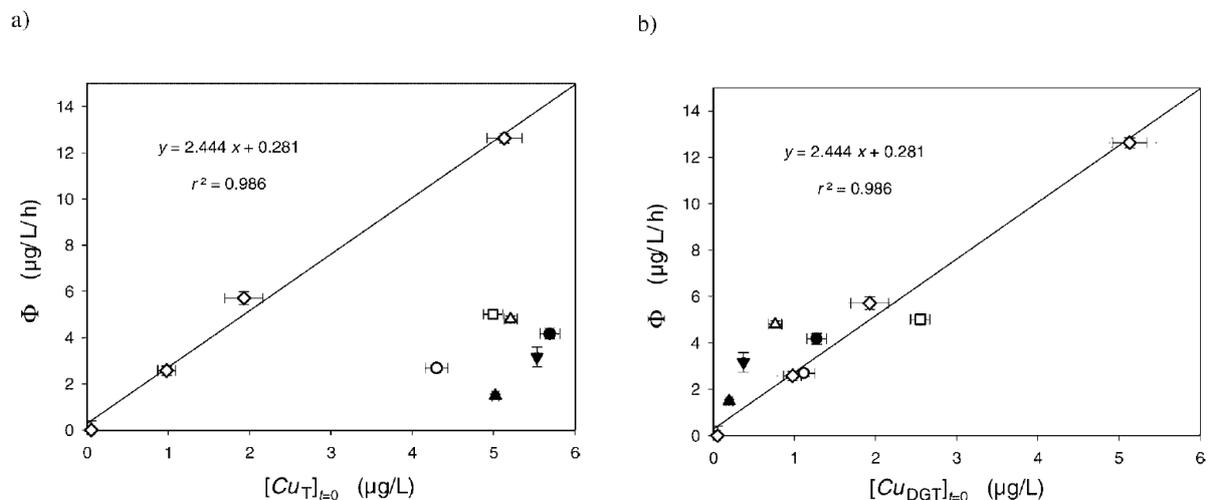


Figure 6. Taux d'assimilation initial ϕ du cuivre en fonction de (a) la concentration totale en Cu dissous et (b) la concentration en Cu « DGT-labile » dans différents milieux : \diamond = eau minérale ; \square = EDTA (50%) ; \blacktriangle = acide humique (3,6 mg.L⁻¹ de C) ; \blacktriangledown = acide humique (1,7 mg.L⁻¹ de C) ; Δ = acide humique (1 mg.L⁻¹ de C) ; \bullet = extrait de rivière - fraction transphilique (2 mg.L⁻¹ de C) \circ = extrait de rivière - fraction hydrophobe (2 mg.L⁻¹ de C). La droite de régression a été obtenue avec les données dans l'eau minérale. Les barres d'erreur représentent les écart-types (n = 3). (Source : Ferreira *et al.*, 2008)

Bass *et al.* (2008) ont montré, lors d'une étude déployée sur 34 sites de rivières, que l'écart entre les concentrations en Al, Ni, Cu et Pb dans la phase dissoute et la fraction DGT-labile est significativement anti-corrélée avec la teneur en carbone organique dissous (COD) dans le milieu (relation log-log ; $r = [-0,62 ; -0,50]$). Ce phénomène a été mis en évidence en laboratoire pour le Ni par Bourgeault *et al.* (2012) (Figure 7).

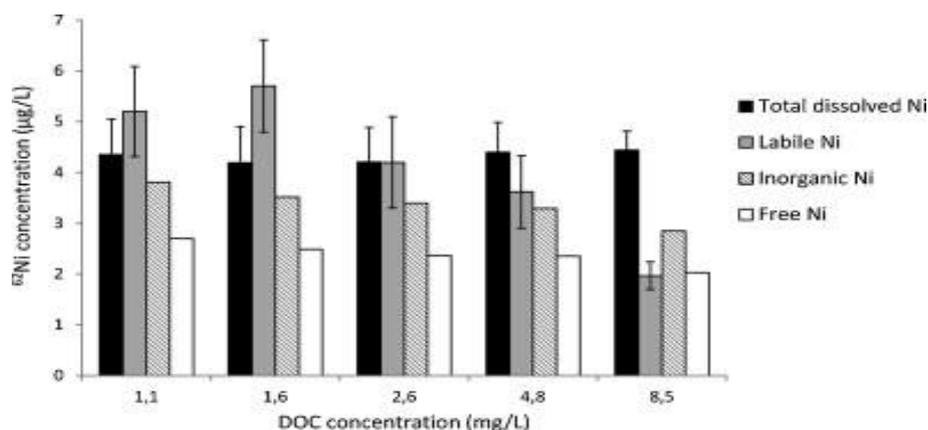


Figure 7. Concentrations en ^{62}Ni dissous, labile, inorganique et libre en fonction des teneurs en matière organique dissoute (DOC) dans le milieu d'exposition. Les teneurs en Ni dissoutes ont été mesurées durant 48 h d'exposition ($n=5$). Les teneurs en Ni labiles ont été évalués par DGT avant l'exposition ($n=3$). Les barres d'erreur représentent les écart-types. Les teneurs en Ni inorganique et libre ont été estimés à l'aide du modèle WHAM (*Windermere humic aqueous model*). (Source : Bougeault et al., 2012).

Pellet *et al.* (2009) ont modélisé la spéciation du Cd à l'équilibre avec MINTEQ 2.61. Les interactions entre les ions et la matière organique ont été prises en compte avec le modèle NICA-Donnan. Le flux assimilé initial ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$) des amphipodes *Gammarus pulex* était significativement inférieur ($p = 0,01$) en présence de $10 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ d'EDTA ou $10 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acides humiques que dans l'eau minérale, du fait d'une complexation du Cd par l'EDTA ou par les sites de complexation des acides humiques (Figure 5). Par exemple, en présence de $9 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cd et $10 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de substances humiques, l'assimilation était équivalente à celle observée dans l'eau minérale contenant $3 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cd, soit une bioaccumulation divisée par 3. En présence de $5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ d'acides humiques, aucune différence significative n'a été observée ($p = 0,26$), car le rapport métal/ligand était élevé, donc plus de sites de faible affinité participaient à la complexation du Cd (Town et Filella, 2000).

Dans des eaux de mer artificielles, la présence de MON a également eu pour effet de réduire les teneurs en MMHg accumulées par les DGT ainsi que par les bivalves *Macoma balthica* (Clarisse *et al.*, 2012). Ceci est lié à la forte affinité du MMHg pour les groupements thiols (-SH) présents à la surface de la MOD, avec lesquels il forme des complexes stables (Hintelmann *et al.*, 1997).

En eaux douces, la présence d'ions Ca^{2+} est également un paramètre important qui influence la bioaccumulation. En effet, plusieurs études menées en laboratoire ont montré que la présence de Ca^{2+} pouvait réduire fortement la bioaccumulation du cadmium (Pellet *et al.*, 2009), de l'aluminium (Røyset *et al.*, 2011) et du nickel (Bougeault *et al.*, 2012). Le taux d'assimilation ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$) du Cd chez *Gammarus pulex* a été divisé par 5 lorsque les teneurs en Ca^{2+} ont été augmentées de $3,5 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à $66 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Ensuite, en augmentant à $88 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et $174 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, aucune différence n'a été observée, ce qui montre que ces concentrations sont supérieures aux capacités maximales de liaison des transporteurs membranaires des organismes (Figure 5). Le modèle a montré qu'une inhibition de 50% du taux d'échantillonnage ($\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{j}^{-1}$) est atteinte avec une concentration en Ca^{2+} de $66 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

Dans les eaux de mer artificielles utilisées par Clarisse *et al.* (2012), une augmentation de la salinité a induit une baisse de la bioaccumulation du MMHg par les bivalves *Macoma balthica*. Il est vrai que la spéciation des métaux est fortement affectée par la salinité, puisque l'activité des ions libres est plus élevée dans un milieu peu salin (Campbell, 1995). Cependant, la spéciation du MMHg est très peu affectée par la salinité (Pan et Wang, 2004). Cela est vérifié par les mesures réalisées par DGT qui ont montré des résultats similaires dans des milieux de salinité différentes. Deux hypothèses ont donc été émises. D'une part, avec une faible salinité, la baisse des teneurs en Ca^{2+} peut favoriser l'assimilation de métaux en réduisant la compétition au niveau des sites de transport de l'épithélium branchial. D'autre part, la modification des taux de bioaccumulation pourrait être liée à des changements physiologiques. En effet, la quantité d'eau filtrée par les branchies serait fonction de la salinité (Bjerregaard et Depledge, 1994). Ainsi, dans un milieu de salinité élevée, les DGT peuvent surestimer les teneurs en MMHg biodisponibles.

La température (8-15 °C) a aussi eu une influence significative sur le taux d'échantillonnage du Cd par *Gammarus pulex* (Pellet *et al.*, 2009), mais la variation est de faible ampleur par rapport à l'effet des teneurs en Ca (variation maximale de 30%). Ainsi, mise à part dans des cas de variations extrêmes des températures, ce paramètre peut être considéré comme négligeable, étant donné que l'incertitude est de l'ordre de 10-30% (Luoma et Rainbow, 2005).

Enfin, l'acidification des milieux aquatiques peut avoir comme conséquence l'augmentation des teneurs en métaux bioaccumulés par le biote. En effet, le pH faible favorise la libération des métaux sous leur forme libre et donc favorise leur bioaccumulation. Ce phénomène a été observé chez la truite *Salmo trutta* dans des eaux acidifiées riches en Al (Røyset *et al.*, 2005).

Etude des paramètres physiologiques

Plusieurs études menées en laboratoire ont montré que la présence de matière organique naturelle ou d'ions compétitifs (tels que Ca) affecte la spéciation des métaux et donc leur accumulation par les DGT et le biote. Bourgeault *et al.* (2012) ont également évalué si ces paramètres peuvent avoir un impact sur les paramètres physiologiques des organismes étudiés. Pour cela, ils ont étudié l'influence de la présence de Ca, Zn et de MON sur l'accumulation de Ni par des bivalves d'eau douce *Dreissena Polymorpha*. Les taux de filtration ont été mesurés pour les différentes conditions opératoires afin d'évaluer l'impact de ce paramètre physiologique sur la bioaccumulation (Figure 8).

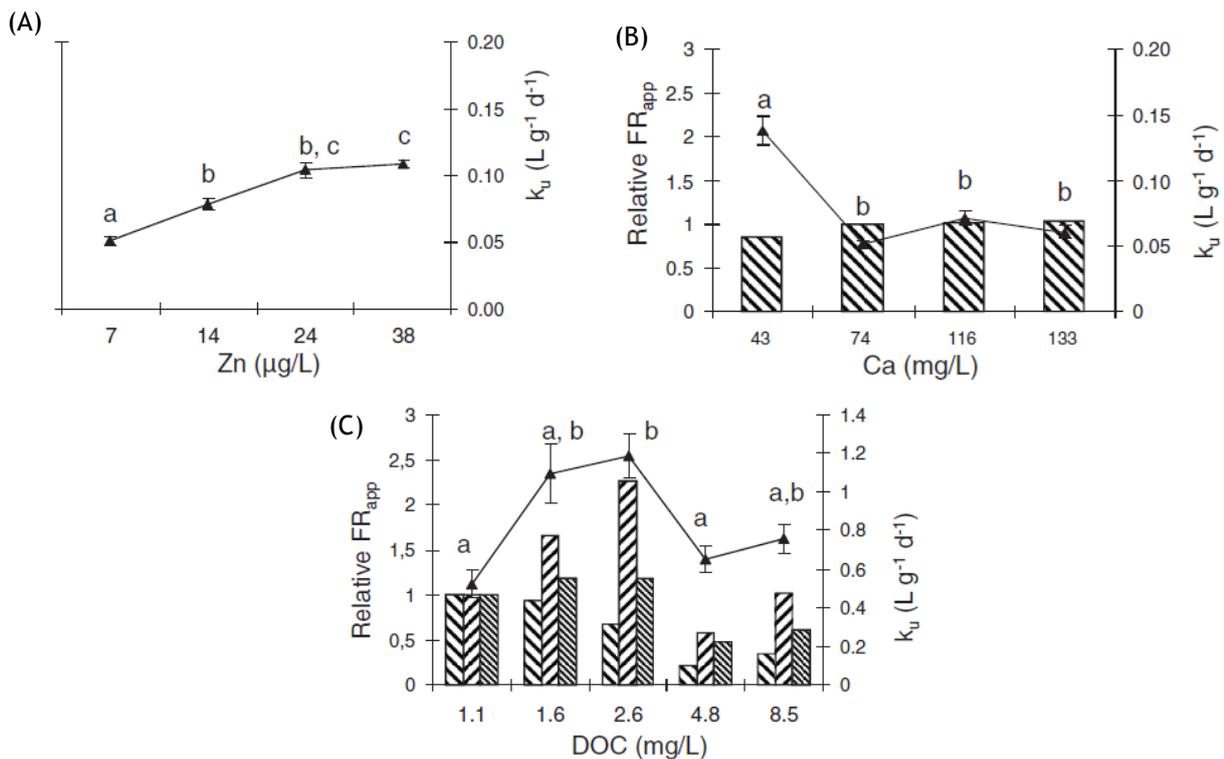


Figure 8. Influence du Zn (A), Ca (B) et du carbone organique dissous (DOC ; C) sur le taux d'assimilation du Ni (k_u) et les taux de filtration associés (FR_{app}). Les valeurs moyennes de k_u sont représentées par des triangles. Les barres d'erreur représentent les écart-types ($n=20$). Les différentes lettres (a, b, c) montrent des différences statistiques significatives (z test, $p < 0,05$). Afin de pouvoir comparer les taux de filtration, les FR_{app} ont été normalisés par le FR_{app} dans le milieu de référence. Les FR_{app} relatifs sont représentés par les histogrammes hachurés. Ils n'ont pas pu être déterminés avec Zn. Une série de mesures a été réalisée pour étudier l'influence du Ca. 3 séries ont été réalisées pour étudier l'influence du carbone organique dissous.

Le taux d'échantillonnage ($L \cdot g^{-1} \cdot d^{-1}$) a diminué d'un facteur 2,3 sur la gamme de Ca testée ($43-133 \text{ mg} \cdot L^{-1}$), en accord avec de précédentes études menées sur des invertébrés (Komjarova et Blust, 2008, 2009c). Le taux de filtration a été relativement constant (variations $< 15\%$) sur la gamme de teneurs en Ca étudiée. Ainsi l'inhibition de la bioaccumulation du Ni en présence de Ca est liée à une modification de l'accessibilité aux sites de liaison à la surface des cellules, et non à des modifications physiologiques.

Le taux d'échantillonnage a augmenté d'un facteur 1,4 sur la gamme de concentrations en Zn testée ($7-38 \text{ } \mu\text{g} \cdot L^{-1}$). Toutefois, les autres études existantes dans la littérature rapportent une inhibition en présence de Zn (Komjarova et Blust, 2009a, 2009b ; Norwood *et al.*, 2003 ; Worms et Wilkinson, 2007). L'effet synergique de Ni et Zn pourrait être liée à une activation de protéines de transport du Ni par Zn. Cette hypothèse doit être vérifiée.

En présence de COD à de faibles concentrations ($1,1-2,6 \text{ mg C} \cdot L^{-1}$), le taux d'échantillonnage du Ni est élevé, tandis que les concentrations élevées ($2,6-8,5 \text{ mg C} \cdot L^{-1}$) ont induit une baisse de ce dernier. Or, d'après la Figure 7, les teneurs en Ni inorganique et libre ont baissé progressivement lorsque les teneurs en COD ont augmenté et les teneurs en Ni DGT-labile étaient significativement plus faibles seulement pour la concentration maximale en COD ($8,5 \text{ mg C} \cdot L^{-1}$). La variation des taux d'assimilation du Ni en présence de MON ne peut donc être uniquement expliqué par sa spéciation. Le taux de filtration a fortement varié avec les différentes teneurs en COD, suivant la même tendance que le taux d'échantillonnage.

Ainsi, la bioaccumulation du Ni pour les bivalves d'eau douce (*Dreissena Polymorpha*) ne peut être prédite par l'utilisation de modèles de compétition et de complexation. L'impact de la chimie de l'eau sur la physiologie de l'organisme doit également être prise en compte.

Lors de la réalisation d'études *in situ*, l'interprétation des mesures doit tenir compte de la croissance des organismes après le déploiement. En effet, une corrélation significative ($n = 15$; $p < 0,05$) a été observée *in situ* entre l'indice de condition de moules *Mytilus galloprovincialis* et les teneurs en Cd ($r = 0,584$), Cu ($r = 0,527$) et Pb ($r = 0,599$) bioaccumulés (Schintu *et al.*, 2008). L'absence de corrélation pour le Ni suggère l'existence d'un mécanisme de régulation.

L'alimentation du biote est un facteur clé pouvant influencer sa croissance. Par exemple, les FBC dans les moules *Mytilus galloprovincialis*, calculés lors de la campagne RINBIO 2011 (Gonzalez *et al.*, 2012), ont varié significativement entre les stations, mettant en évidence l'influence des conditions trophiques sur les phénomènes de bioaccumulation.

Pan et Wang (2008b) ont réalisé une étude *in situ* ayant pour objectif d'étudier l'influence de la qualité de la nourriture, du taux d'ingestion et de la croissance des bivalves *Chlamys nobilis* sur la bioaccumulation du Cd et du Zn. L'influence de la profondeur des bivalves dans une même colonne d'eau a également été étudiée. Des études de bioaccumulation de Cd et Zn ont été réalisées durant 5 mois au niveau de 4 sites d'eaux côtières présentant des teneurs en matières en suspension, des productivités phytoplanctoniques, des profondeurs de colonnes d'eau et des hydrodynamismes différents. Les teneurs en métaux labiles ont été mesurées en parallèle par DGT (déploiement de 15 jours). L'influence de la qualité de la nourriture sur l'efficacité d'assimilation (AE, *assimilation efficiency*) des métaux a ensuite été étudié en laboratoire avec des aliments marqués par du ^{65}Zn .

La croissance des bivalves a varié fortement entre les sites, du fait de variations de la température (profondeur dans la colonne d'eau), de la disponibilité alimentaire (rapport chlorophylle α / MES) et de la turbulence du milieu. Pour chaque site, des corrélations très significatives ont été observées entre les concentrations en métaux dans le biote et la masse sèche de tissus ($p < 0,001$). Ainsi, les teneurs en métaux bioaccumulés par les pétoncles est fortement liée à leur taille.

Malgré des teneurs en métaux similaires au niveau des 4 sites, les coefficients allométriques (pentes b de la relation $\log(C_{\text{métal}}) = a + b \cdot \log(\text{masse sèche})$) varient d'un site à l'autre. Cela peut être attribué à des taux de croissance différents mais également à des taux d'ingestion variables en fonction de l'âge et des conditions environnementales. Dans cette étude, il y a une forte interaction entre ces deux processus. La dilution des métaux du fait de taux de croissance élevés peut être compensée par des taux d'ingestion plus élevés, nécessaires afin de satisfaire les besoins

énergétiques. Ainsi, des groupes de pétoncles présentant des taux de croissance plus élevés n'ont pas bioaccumulés davantage de métaux que les autres groupes. Le taux de croissance n'agit donc pas seulement sur la dilution des métaux, mais également sur d'autres paramètres physiologiques tels que le taux d'ingestion.

Les différences entre groupes sont plus notables pour le Cd que le Zn. Ainsi, cette étude soulève la question d'une potentielle régulation du Zn dans les pétoncles.

L'efficacité d'assimilation des pétoncles mesurés en laboratoire étaient plus élevés que dans d'autres bivalves telles que les moules, les huîtres et les palourdes (Lee *et al.*, 1998 ; Chong et Wang, 2001 ; Ke et Wang, 2001). D'un point de vue physiologique, cela peut être expliqué par une rétention plus longue des aliments dans l'estomac entraînant une absorption plus importante de produits digérés (Pan et Wang, 2008a). Les AE lors de l'alimentation avec des sédiments étaient plus faibles qu'avec des diatomées ou du seston. Cela explique en partie pourquoi les individus placés près du fond océanique ont moins bioaccumulé de métaux que les autres groupes : ils ont ingéré des sédiments en resuspension.

Ainsi, l'étude de Pan et Wang (2008a) a montré que la mesure directe des teneurs en métaux dans l'eau et la nourriture ne suffit pas pour comprendre leur bioaccumulation en milieu marin. Des paramètres environnementaux tels que la disponibilité alimentaire et l'hydrologie doivent être pris en compte. C'est pour raison, que les processus ont ensuite été intégrés dans un modèle biocinétique permettant de prédire la bioaccumulation des métaux et l'allométrie des bivalves.

Ainsi, les paramètres environnementaux tels que l'acidité et la présence de matière organique naturelle peuvent influencer la spéciation des métaux et donc leur accumulation par les DGT et le biote. La présence d'ions compétitifs dans le milieu (Ca^{2+} par exemple) peut également induire une baisse de la bioaccumulation par un phénomène de compétition, sans pour autant affecter la spéciation des métaux. Les paramètres environnementaux, en particulier la présence de matière organique dissoute/particulaire, peuvent également influencer les paramètres physiologiques des organismes aquatiques, et donc leur bioaccumulation. La présence de matière organique et d'ions majeurs, ainsi que la mesure de paramètres physiologiques, doivent être pris en compte afin d'estimer correctement les teneurs bioaccumulées. C'est pour cette raison que des modèles ont été développés.

IV.1.1.4. Peut-on modéliser la bioaccumulation par le biote à partir de données DGT ?

Ni les concentrations totales en métaux, ni celles en ions libres ne donnent une information adéquate pour estimer la toxicité des contaminants. Les meilleures prédictions sont obtenues en combinant (a) les concentrations en ions libres et (b) les concentrations d'autres ions qui peuvent interagir avec les métaux ou entrer en compétition avec eux lors de l'interaction avec l'organisme. Le système interprétatif le plus important développé pour le milieu aquatique est le *Biotic Ligand Model* (BLM ; Paquin *et al.*, 2000 ; Di Toro *et al.*, 2001). Les ions métalliques se fixent sur un site de liaison appelé « ligand biotique ». La démarche consiste à considérer les membranes biologiques comme un ligand pour les métaux, dont l'affinité peut être définie avec des constantes conditionnelles d'équilibre de liaison. Le taux de liaison dépend de la présence d'autres cations (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , H^+) qui entrent en compétition pour la fixation au ligand biotique et d'autres ligands (MON, OH^- , carbonates) qui interagissent avec les métaux, réduisant leur affinité pour le ligand biotique (Figure 9). Le modèle BLM a été développé à partir d'études de toxicité aiguë et chronique. Il intègre le modèle WHAM afin de tenir compte de la spéciation des métaux (Luider *et al.*, 2004 ; Bass *et al.*, 2008).

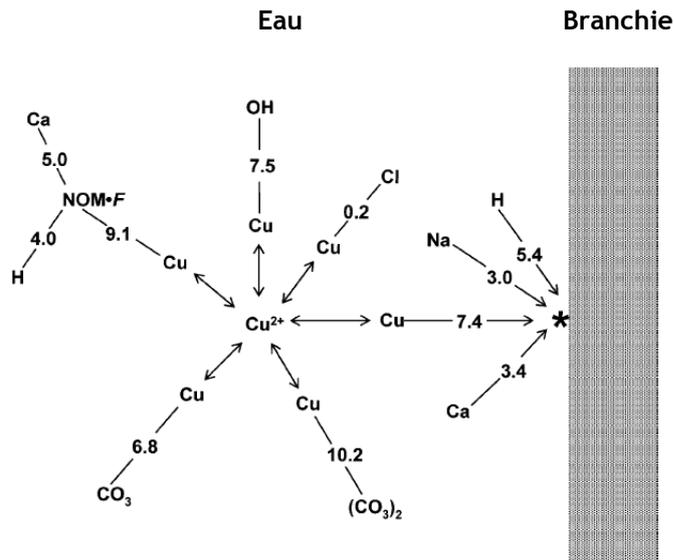


Figure 9. Diagramme schématisé du modèle de liaison entre le cuivre et une branchie de truite. Les nombres représentent les constantes conditionnelles de liaison (Source : Luider *et al.*, 2004).

Dans ce contexte, parmi les études réalisées en laboratoire et *in situ* afin de mener une mesure en parallèle de la contamination métallique de la colonne d'eau par les DGT et le biote, un certain nombre ont eu recours à une modélisation de la bioaccumulation. Par exemple, Ferreira *et al.* (2008) et Pellet *et al.* (2009) ont modélisé, à partir de données DGT obtenus en conditions contrôlées, les taux d'assimilation initiaux du Cu par des mousses aquatiques et du cadmium par des amphipodes respectivement. La modélisation de Ferreira *et al.* (2008) a montré que la prédiction de la bioaccumulation du Cu par les mousses peut s'avérer mauvaise en présence de fortes teneurs en acides humiques. L'utilisation de DGT dans des eaux de surface continentales chargées en matière organique naturelle ne paraît donc pas adéquate pour évaluer la bioaccumulation du cuivre. Cependant, ce constat ne doit pas être généralisé à toutes les eaux. En effet, Jordan *et al.* (2008) ont pu modéliser correctement la bioaccumulation du Cu dans les huîtres *Saccostrea glomerata* à partir de mesures DGT effectuées sur 14 sites d'eaux côtières.

Afin d'estimer la bioaccumulation des métaux pour un organisme, les paramètres physiologiques doivent également être pris en compte. Pour cela, des modèles biocinétiques (ou biodynamiques) ont été développés (Casas, 2005 ; Pan et Wang, 2008b ; Bourgeault *et al.*, 2011, 2012). Le modèle biodynamique basé sur la toxicocinétique est utilisé pour étudier quantitativement les processus de bioaccumulation chez les invertébrés aquatiques et afin de prédire les teneurs dans les organismes en fonction des concentrations environnementales (Casado-Martinez *et al.*, 2009 ; Cooper *et al.*, 2010; Luoma et Rainbow, 2005 ; Roditi *et al.*, 2000). La bioaccumulation dans les invertébrés est modélisée selon l'équation suivante :

$$\frac{dC_{org}}{dt} = k_u \cdot C_w + AE \cdot IR \cdot C_f - (k_e + g) \cdot C_s$$

avec C_{org} la concentration en métal dans l'organisme ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), t le temps d'exposition (j), k_u le taux d'échantillonnage de la phase dissoute ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$), C_w la concentration en métal biodisponible dans l'eau ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), AE l'efficacité d'assimilation du métal ingéré (%), IR le taux d'ingestion ($\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$), C_f la concentration du métal dans la nourriture ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$), k_e le taux d'élimination (j^{-1}) et g le taux de croissance (j^{-1}).

Le modèle de Casas (2005) est très complet. Cependant, il utilise les teneurs en métaux mesurées en phase dissoute, en non les concentrations DGT-labiles.

Le modèle biocinétique de Pan et Wang (2008b) a permis de prédire les concentrations en Cd et Zn bioaccumulées dans des pétoncles (*Chlamys nobilis*) *in situ*, en prenant comme concentration biodisponible (C_w) les teneurs DGT-labiles et en considérant des taux d'ingestion (IR) plus ou moins élevés en fonction de la qualité et de la disponibilité alimentaires. Ainsi, les concentrations élevées dans les individus situés vers le fond de la colonne d'eau ont pu être expliquées par les teneurs élevées en MES ayant probablement entraînés des taux d'ingestion élevés.

Bourgeault *et al.* (2012) ont modélisé les teneurs en ^{62}Ni dans des bivalves d'eau douce, en tenant compte de la spéciation du Ni et du taux de filtration des bivalves ($FR = IR / [MES]$). Le modèle donne de bons résultats pour les faibles concentrations en MON (1,1-2,6 mg C.L⁻¹), mais sous-estime les valeurs pour les hautes concentrations en MON (2,6-8,5 mg C.L⁻¹). Ce résultat fut expliqué dans une étude précédente concernant la bioaccumulation du Cd (Bourgeault *et al.*, 2010) : la perméabilité des membranes est modifiée en présence de concentrations élevées en MON, du fait d'une adsorption de la matière organique susceptible de faciliter le transport du métal. Cette étude a donc montré l'importance de l'évaluation de l'efficacité d'assimilation (AE), paramètre qui correspond à la fraction des particules ingérées retenue dans les tissus.

Ainsi, afin d'étudier et de modéliser l'influence de l'efficacité d'assimilation, Bourgeault *et al.* (2011) ont réalisé une étude au niveau de 3 sites d'eaux de surface continentales possédant des capacités trophiques différentes. Les concentrations en Cd, Cr, Ni et Zn mesurées dans le biote (déployé durant 11 mois) ont été comparées avec les prédictions du modèle biodynamique calculées à l'aide de données expérimentales, dont les teneurs en métaux labiles mesurées par des DGT « restreints ». Des sédiments ont été prélevés une fois par mois afin de les soumettre à des extractions séquentielles permettant de définir les différents fractions: échangeable (Ech) , réductible (Red), oxydable (Oxy) et résiduelle (Res) (Pueyo *et al.*, 2001).

Il a été choisi de réaliser l'étude *in situ*, car en laboratoire les propriétés géochimiques et la spéciation des métaux particuliers ne sont pas reproduits correctement (Griscom *et al.*, 2000 ; Wang et Fisher, 1998 ; Wang *et al.*, 2002). En effet, les métaux ajoutés au milieu pour le doper se retrouvent généralement au niveau de la fraction échangeable, tandis que les métaux natifs seraient présents dans les fractions résiduelles (Wang *et al.*, 2002).

Trois simulations ont été réalisées en utilisant comme paramètres dans le modèle :

- des valeurs de AE issues de la littérature et les concentrations en métaux particuliers dans les fractions Ech+Red.
- une valeur de AE de 100% et les concentrations en métaux particuliers dans la fraction Ech.
- des valeurs de AE optimisées à partir des données obtenues lors des 5 premiers mois d'exposition, appliquées au modèle pour les 6 derniers mois d'exposition.

Avec les données de la littérature, les concentrations simulées étaient systématiquement surestimées. En considérant que la bioaccumulation des métaux est liée à l'ensemble de la fraction échangeable, on surestime les teneurs en Cr et Ni, et on sous-estime les teneurs en Cu dans le biote. Ainsi, le chrome et le nickel de la fraction échangeable ne sont pas totalement biodisponibles et d'autres fractions que la fraction échangeable contient du cuivre biodisponible. L'utilisation des valeurs d'AE optimisées à partir des 5 premiers mois d'expériences a permis de simuler des teneurs proches des valeurs réelles lors des six derniers mois d'expériences (86% des valeurs comprises dans l'intervalle valeurs mesurées \pm valeurs mesurées/2). Les valeurs d'AE optimisées étaient trois fois plus faibles que celles de la littérature, ce qui confirme que l'assimilation de métaux est plus élevée en présence de particules fraîchement dopées qu'avec des particules naturelles.

Ainsi, grâce à l'utilisation de modèles de spéciation, de compétition et surtout de modèles biodynamiques, la bioaccumulation des métaux peut être évaluée de façon précise à partir des concentrations labiles mesurées par DGT dans la colonne d'eau, et ce même pour des études menées dans le milieu naturel. Cela a notamment permis de modéliser les teneurs en Cu et Ni biodisponibles pour certains organismes (ex pétoncles, bivalves).

IV.1.2. Cas particulier des sédiments

La contamination des sédiments par les métaux présente un risque écotoxicologique pour le compartiment aquatique. La biodisponibilité et les effets biologiques des métaux présents dans les sédiments sont fonction de deux paramètres : la désorption physico-chimique des métaux présents en phase particulaire et les processus physiologiques impliqués dans l'assimilation par les organismes, ainsi que la distribution et le transport des contaminants jusqu'aux organes cibles (Koster *et al.*, 2005). La teneur en sulfures contrôle fortement la mobilité et la toxicité des métaux dans les sédiments. En effet, leur présence dans les eaux douces et marines a pour conséquence la précipitation de nombreux métaux (Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) en sulfures inorganiques solides appelés AVS *acid-volatile sulphides* (Di Toro *et al.*, 1992 ; Ankley *et al.*, 1993, 1996 ; Burton *et al.*, 2005 ; Doig et Liber, 2006). Un modèle a été développé afin de prédire les teneurs en métaux biodisponibles en fonction des teneurs en AVS. Cependant, il n'est pas applicable aux organismes benthiques lorsque les teneurs en contaminants sont élevées (Ankley, 1996 ; Warren *et al.*, 1998 ; Lee *et al.*, 2000 ; De Jonge *et al.*, 2009). Plusieurs études ont montré que les teneurs en métaux dans l'eau interstitielle correspondent à la fraction biodisponible dans les sédiments (Di Toro *et al.*, 1992 ; Ankley *et al.*, 1993 ; Berry *et al.*, 1996). Toutefois, certains organismes benthiques peuvent ingérer la fraction particulaire (espèces détritivores). Dans ce cas, l'eau interstitielle n'est pas un bon outil pour appréhender la biodisponibilité des métaux (Bervoets *et al.*, 1997 ; Warren *et al.*, 1998).

Les DGT ont été utilisés à plusieurs reprises pour évaluer les teneurs en métaux libres et labiles dans les sédiments (Zhang *et al.*, 2002 ; Harper *et al.*, 1998 ; Wegener *et al.*, 2002 ; Leermakers *et al.*, 2005 ; Larnier *et al.*, 2006). Zhang *et al.* (2001) ont mis en évidence l'importance de la cinétique des métaux labiles présents en phase particulaire et ont montré que l'utilisation de DGT est pertinente car ce dispositif fonctionne comme le transport actif à travers les membranes cellulaires. Lorsque les DGT sont introduits dans les sédiments, les métaux présents dans les eaux interstitielles se lient rapidement à la résine de l'échantillonneur, ce qui a pour conséquence une décroissance de leurs teneurs à proximité du dispositif, perturbant l'équilibre entre le sédiment et l'eau adjacente et provoquant la libération de métaux en solution (Zhang *et al.*, 1995 ; Sochaczewski *et al.*, 2007). Si l'approvisionnement des eaux interstitielles en métaux est rapide, les concentrations en métaux labiles dans ces eaux peuvent être évaluées à partir des teneurs mesurées par DGT. Si l'approvisionnement est limité, les flux mesurés par DGT donnent une information sur le taux relatif de mobilisation des métaux entre les sédiments et les eaux interstitielles (Harper *et al.*, 1998). Ainsi, les DGT donnent une information sur les teneurs en métaux labiles dans les eaux interstitielles, sur leur transport diffusif et sur l'approvisionnement de la solution en provenance de la phase solide (Stockdale *et al.*, 2010).

Les études menées jusqu'à présent en laboratoire, avec des DGT et des organismes benthiques en parallèle, ont permis d'évaluer l'influence du type de sédiments (nature et profondeur) et le mode de vie des organismes sur la mobilité et la biodisponibilité des espèces métalliques dans le compartiment sédimentaire.

Roulier *et al.* (2008) ont comparé, pour 6 types de sédiments d'eaux douces, l'accumulation de Cu, Cd et Pb par les DGT et leur bioaccumulation par des chironomidés (*Chironomus riparius*). A partir de mesures effectuées par DGT durant les 7 jours d'exposition, l'effet de deux paramètres a été modélisé : la taille de la fraction particulaire labile (coefficient de distribution de la fraction labile en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et la cinétique de l'échange entre phase solide et phase dissoute (temps caractéristique en s). Les résultats obtenus avec les DGT ont été interprétés en tenant compte des concentrations à l'interface sédiment - gel de diffusion et du taux d'appauvrissement des eaux interstitielles R (rapport entre les concentrations mesurées par DGT et des concentrations dans les eaux interstitielles). Des valeurs de R peuvent être simulées avec le modèle DIFS (*DGT-induced fluxes in soils*) proposé par Harper *et al.*, (1998). Dans cette étude, les valeurs de R en fonction du temps ont été intégrés dans le modèle inverse (Ernstberger *et al.*, 2002 ; Nowack *et al.*, 2004) afin de calculer pour chaque métal les deux paramètres caractérisant la réponse dynamique des sédiments.

Les résultats ont montré que la mobilité des métaux diffère en fonction de la nature des espèces métalliques et des sédiments étudiés. En effet, les paramètres calculés avec le modèle DIFS sont

différents pour Cu, Pb et Cd dans un même sédiment et pour chaque métal dans plusieurs sédiments.

Les meilleures prédictions de la bioaccumulation ont été observées à partir des teneurs totales en métaux mesurées dans les sédiments (relation linéaire log-log ; $r = 0,92-0,97$; $p < 0,01$). Une relation linéaire log-log entre les teneurs en Pb dans l'eau interstitielle et dans le biote a également été observée ($r = 0,89$; $p < 0,05$). Par contre, aucune linéarité n'est apparue pour les teneurs en Cu et Cd. Ce résultat peut être dû à une incertitude élevée des teneurs en métaux dans l'eau interstitielle à cause de conditions redox variables (oxygénation en surface) ou au fait que les organismes benthiques accumulent les métaux *via* la phase dissoute et en ingérant les particules (Warren *et al.*, 1998). Les teneurs en Cu et Pb mesurées par DGT après 7 jours d'exposition étaient significativement corrélées aux teneurs bioaccumulées dans les chironomidés (relation linéaire log-log ; $r = 0,94$ et $0,93$ respectivement ; $p < 0,01$). Ce n'est pas le cas du Cd, probablement à cause de l'incertitude analytique liée aux faibles quantités de Cd retenues sur le gel (< 1 ng).

Pour un certain nombre de sédiments de niveau de contamination similaires (concentrations totales en métaux), les teneurs en métaux dans les chironomidés étaient proportionnelles aux teneurs en métaux labiles sorbés sur les sédiments (déterminés à partir du modèle). Cependant, une relation globale n'a pu être montrée, probablement à cause du fait que les chironomidés ingèrent les particules sédimentaires (cas pour les « outliers »). La technique DGT permet donc, pour des sédiments de teneurs totales similaires en métaux, de mettre en évidence les différences d'assimilation des métaux par les organismes.

L'étude de Dabrin *et al.* (2012) a consisté à évaluer dans des sédiments d'eaux douces la biodisponibilité du Cd pour trois espèces benthiques : des larves d'insectes *Chironomus riparius* qui vivent dans le sédiment, des amphipodes *Gammarus fossarum* dont l'habitat se situe à l'interface entre l'eau et les sédiments (organismes épibenthiques) et des gastéropodes *Potamopyrgus antipodarum* qui vivent à la surface ou dans les premiers millimètres de sédiments. Ce travail a été réalisé avec un même sédiment dopé avec des masses variables de Cd ($0-19,5 \mu\text{g.g}^{-1}$). Des DGT ont été insérés à 1 cm sous la surface des sédiments. La fraction prélevée par ces échantillonneurs a été évaluée par la réalisation d'extractions séquentielles des sédiments (Roulier *et al.*, 2010). Comme dans l'étude de Roulier *et al.* (2008), le rapport *R* a été calculé, afin d'évaluer l'appauvrissement à l'interface du DGT (Harper *et al.*, 2000), et les mêmes paramètres ont été déterminés grâce au modèle 2D-DIFS (Sochaczewski *et al.*, 2007).

L'étude a montré que le cadmium prélevé par les DGT provenait majoritairement des eaux interstitielles. La diminution des teneurs en Cd dans les eaux interstitielles n'a pas été compensée par un approvisionnement en provenance de la phase particulaire. Le sédiment était majoritairement constitué de silts et d'argile ($70\% < 63 \mu\text{m}$). Les extractions séquentielles ont montré que, pour les faibles concentrations, le Cd était sorbé sur les carbonates, puis pour les teneurs plus élevées, la précipitation de CdCO_3 s'est produite, augmentant la fraction de carbonates dans le sédiment. Or cette fraction est peu réactive pour contrecarrer l'épuisement de l'eau interstitielle causée par les DGT.

Les teneurs en Cd dans les chironomidés (*C. riparius*) étaient très significativement corrélées aux teneurs totales dans les sédiments (relation linéaire log-log ; $r = 0,995$; $p < 0,05$), en accord avec l'étude de Roulier *et al.* (2008). Les ligands présents dans l'estomac des détritivores ont la capacité de complexer et ainsi de mobiliser les métaux présents en phase particulaire (Chen *et al.*, 2000). Ainsi, les chironomidés sont capables d'assimiler une partie du Cd lié aux carbonates. Il en résulte que les taux d'accumulation par ces organismes sont très fortement supérieurs à ceux des DGT (2 ordres de grandeur avec une mesure après 6 jours). Les teneurs en Cd dans *G. fossarum* semblent influencées majoritairement par les eaux surnageantes, tandis que celles dans *P. antipodarum* semblent davantage influencées par les eaux interstitielles. En effet, les taux d'accumulation de la première espèce (épibenthique) sont inférieurs à ceux des DGT, alors qu'ils sont similaires pour *P. antipodarum*. Les DGT ne permettent donc d'estimer la biodisponibilité des métaux dans des sédiments très carbonatés que pour l'espèce benthique *Potamopyrgus antipodarum*.

Simpson *et al.* (2012) ont utilisé la technique DGT pour évaluer la biodisponibilité du cuivre pour les bivalves benthiques *Tellina deltoidalis* disposés dans des sédiments marins de

granulométries différentes et contaminés par des particules de peinture antifouling (0-1000 mg.kg⁻¹). Les sédiments étudiés étaient de type sableux (10% < 63 µm), sablo-argileux (30% < 63 µm) et argileux (60% < 63 µm). Les becher ont été soumis à une oxygénation durant l'ensemble des expériences afin de développer des profils redox stratifiés. Les tests de bioaccumulation (n = 10) ont été réalisés pendant 30 jours. Les DGT ont été disposés dans les mêmes béciers au niveau des eaux sus-jacentes, des eaux à l'interface eau-sédiments et profondément dans les sédiments (+4 à -4 cm de l'interface) pendant des périodes de 24 h aux 8^{ème} et 15^{ème} jours. Les teneurs totales en métaux, les teneurs en métaux extractibles à l'acide dilué et les teneurs en AVS ont été déterminés dans les sédiments.

Les profils de flux dans les DGT en fonction de la profondeur du dispositif montrent :

- des pics à l'interface sédiments-eau,
- des flux croissants avec des sédiments de contamination croissante,
- des flux plus faibles dans les sédiments argileux (sableux > argilo-sableux > argileux).

Les pics de cuivre à l'interface eau-sédiments peuvent être attribués à sa libération de la matière organique lors de son oxydation (Klinkhammer *et al.*, 1982 ; Sawlan et Murray, 1983). D'autre part, le cuivre a pu être mobilisé lors de la dissolution réductive d'oxyhydroxydes de Fe et de Mn à proximité de l'interface (Simpson et Batley, 2003).

Les faibles vitesses de libération du cuivre dans les eaux interstitielles des sédiments argileux sont liées au COT élevé et aux particules fines qui fournissent des sites de liaison du cuivre (Simpson et Batley, 2007 ; Strom *et al.*, 2011). Les profils obtenus avec les sédiments argilo-sableux (> 200 mg.kg⁻¹ de Cu) et sableux (> 100 mg.kg⁻¹ de Cu) après 15 jours de déploiement montrent des anomalies, avec un pic de flux de Cu situé dans la zone oxique/suboxique des sédiments. Ces observations peuvent être expliquées par la présence des bivalves qui perturbent et ingèrent les sédiments (fouisseurs et détritivores), ainsi que du fait de leur mortalité. En effet, la bioturbation des sédiments causée par les bivalves peut accroître le flux du cuivre à l'interface eau-sédiment et causer un épuisement des teneurs en Cu dans les eaux interstitielles situées près de l'interface, et ainsi baisser la profondeur à laquelle le flux est maximal (Simpson *et al.*, 2002 ; Atkinson *et al.*, 2007). D'autre part, la mortalité des organismes stimule l'activité microbienne. L'ensemble de ces processus peut provoquer un accroissement de la mobilisation du Cu lié à la phase organique particulaire ou diminuer sa mobilisation lors de la formation de sulfures de cuivre (Simpson et Batley, 2007 ; Stockdale *et al.*, 2010). L'absence de mouvement vertical du pic de flux de Cu dans les DGT pour les sédiments argileux s'explique par une faible toxicité de ces sédiments et du faible flux de Cu en provenance des eaux interstitielles.

Pour chaque type de sédiment, les teneurs en Cu dans le biote étaient proportionnelles aux teneurs totales dans le sédiment (*r non connus*). Toutefois, pour un même niveau de contamination, les teneurs bioaccumulées ont varié en fonction du sédiment, selon l'ordre suivant : sableux > argilo-sableux > argileux. A l'inverse, pour l'ensemble des sédiments étudiés, une corrélation très significative a été observée entre les teneurs en Cu dans les eaux surnageantes et le biote (*r* = 0,98, *p* < 0,05). Ce résultat confirme que les eaux surnageantes sont la voie principale d'assimilation du Cu chez *T. deltoidalis* (Atkinson *et al.*, 2007 ; King *et al.*, 2010). Le pic de flux de Cu DGT-labile a également présenté une forte corrélation avec les teneurs en Cu dans le biote pour l'ensemble des sédiments (*r* = 0,93, *p* < 0,05). L'utilisation de DGT serait donc plus adéquate que la mesure des teneurs totales dans les sédiments pour estimer la bioaccumulation du Cu chez les bivalves, car les teneurs mesurées sont moins influencées par la nature du sédiment.

La mortalité des bivalves a augmentée en présence de sédiments contaminés par des concentrations croissantes de Cu et s'est avérée plus importante avec des sédiments sableux qu'argileux. Les valeurs de LC50 et LC10 (LC : *lethal concentration*) ont pu être exprimées avec des flux de Cu DGT-labiles à l'interface eau-sédiment. Cette relation est très importante puisqu'elle permet d'évaluer le risque toxique en fonction des teneurs mesurées par DGT.

Best *et al.* (2009) ont également montré, lors d'une étude *in situ*, que les teneurs en méthylmercure labile varient en fonction de la profondeur du DGT dans les sédiments, avec des concentrations maximales à une profondeur de -1,5 cm. Les teneurs DGT-labiles à l'interface eau-sédiments (profondeur + 1,5 cm) étaient supérieures à celles mesurées dans l'eau surnageante, soit du fait d'une diffusion en provenance des sédiments, soit à cause de pertes de MeHg dans la colonne d'eau.

Ainsi, l'utilisation de DGT semble intéressante pour évaluer la mobilité de la fraction des métaux ayant une affinité pour la phase aqueuse (diffusion dans les eaux interstitielles). Les études menées dans des sédiments en laboratoire avec des DGT ont montré que cette mobilité varie en fonction des espèces métalliques étudiées, de la nature du sédiment et de la profondeur d'immersion dans le sédiment. Ces EP permettent également d'évaluer la fraction de métaux biodisponibles pour certaines espèces benthiques, en particulier celles qui filtrent les eaux interstitielles. Toutefois, pour les espèces détritivores, les teneurs totales en métaux dans les sédiments donnent une meilleure prédiction de la biodisponibilité des espèces métalliques présentes dans les sédiments.

IV.2. Biodisponibilité des composés organiques hydrophiles

L'ensemble des études menées avec des POCIS et du biote en parallèle ont été réalisées *in situ*, dans des effluents d'entrée et de sortie de station d'épuration (STEP), des rivières en amont et en aval de STEP, ainsi que dans des eaux de mer, afin d'évaluer la capacité de ces deux matrices intégratives à mesurer la contamination du milieu par des composés organiques hydrophiles.

Liscio *et al.* (2009) ont comparé le potentiel des POCIS et des moules d'eau douce *Unio pictorum* à mesurer les teneurs en perturbateurs endocriniens (nonylphénol, bisphénol A, estrone, 17 α -éthynylestradiol et 17 β -estradiol) en entrée et en sortie de STEP. Les effluents ont été détournés dans des réservoirs de 100 L. Les POCIS (n = 2) ont été déployés pour des périodes de 5-14 jours. Les moules (n = 10) ont été disposés dans des cages en acier inoxydable dans les mêmes réservoirs pour des durées de 10-14 jours. Des bioessais YES (*Yeast Estrogen Screen*), qui évaluent l'activité oestrogénique par le biais de levures, et des analyses ont été effectuées sur les extraits de POCIS et de biote (branchies, manteau et reste des tissus). Le 17 β -estradiol est utilisé comme standard pour l'activité oestrogénique, qui est exprimée en équivalents de 17 β -estradiol (bioEEQ). Les concentrations sont exprimées en équivalents d'estradiol (calEEQ) en multipliant les teneurs des composés par un coefficient relatif d'activité oestrogénique évalué lors de bioessais YES, puis en additionnant les teneurs équivalentes.

Les teneurs en perturbateurs endocriniens accumulés par les POCIS (en ng.POCIS⁻¹.j⁻¹) étaient plus faibles en sortie qu'en entrée de STEP. La somme des teneurs en estrogènes mesurées avec les POCIS déployées en sortie de STEP durant deux périodes successives de 1 semaine étaient équivalentes à celles mesurées durant 2 semaines. Cette équivalence n'a pas été vérifiée pour les alkylphénols. Une corrélation significative a été observée entre l'activité oestrogénique évaluée par les bioessais (bioEEQ) et celles calculées à partir des analyses chimiques (calEEQ) : $y = 0,85x$; $r = 0,82$; $n = 10$. Globalement, l'activité oestrogénique a été réduite de 80% lors du passage des eaux usées dans la STEP.

Les moules n'ont pas montré de bioaccumulation significative des alkylphénols (concentration non négligeables dans les individus témoins, variabilité des mesures dans les répliqués). Seul le 17 β -estradiol a été mesuré à des teneurs plus élevées en entrée de STEP avec les individus déployés pendant 5 jours. Toutefois, les individus déployés pendant 10 jours présentaient des teneurs en estradiol similaires aux individus témoin. Ce résultat peut être lié à la métabolisation de ce composé. En effet, l'estradiol peut être estérifié afin de former des acides gras (Janer *et al.*, 2005 ; Labadie *et al.*, 2007). D'autre part, l'estrone est présent à de très faibles teneurs dans les moules, alors que ce composé est quantifié de manière significative dans les POCIS. Ce résultat est probablement lié à une métabolisation de l'estrone en 17 β -estradiol par l'enzyme C17-HSD (*C17 β -hydroxysteroid deshydrogenase*) présent dans les gonades (De Longchamp *et al.*, 1974).

Ainsi, d'après l'étude de Liscio *et al.*, les moules ne semblent pas être de bons outils pour l'étude des teneurs en perturbateurs endocriniens dans les effluents urbains, du fait de la présence de certains composés naturellement dans ces organismes et à cause de leur système endocrinien qui semble agir sur la bioaccumulation des estrogènes. Les POCIS apparaissent comme un outil plus robuste, permettant d'évaluer le taux d'abattement des perturbateurs endocriniens au niveau des STEP. Il est à noter également que la quantification est plus simple avec ces EP, car les chromatogrammes présentent moins d'interférents matriciels. Ces outils possèdent aussi l'avantage

de pouvoir évaluer, après calibration, des concentrations moyennes en polluants dans l'eau. Cette étape reste à être réalisée et devra s'accompagner d'une comparaison des POCIS avec de l'échantillonnage actif, par exemple des prélèvements automatisés en entrée et sortie de STEP.

Des modèles permettent d'estimer les flux d'estrogènes provenant des stations d'épuration d'eaux usées urbaines (STEP) (Johnson *et al.*, 2000). Toutefois, afin de calibrer ces modèles et afin de prendre en compte le devenir des composés (sorption aux sédiments, assimilation par le biote ou biodégradation), des mesures des concentrations dans les eaux restent nécessaires. Dans l'étude de Vermeirssen *et al.* (2005), la contamination d'eaux de rivière par les estrogènes provenant de rejets de STEP a été évaluée par le biais de prélèvements ponctuels d'eau, d'échantillonnage passif avec des POCIS et par exposition de truites *Salmo trutta* transplantées sur les sites d'étude dans des cages individuelles, durant 21 jours en amont et en aval de 5 STEP. D'une part, les extraits d'eau filtrée, de POCIS et de bile de poisson ont été soumis au bioessai YES afin d'évaluer leur activité oestrogénique. D'autre part, les teneurs en estrogènes (estrone, 17 α -éthynylestradiol et 17 β -estradiol) ont été mesurées dans les extraits d'eau et de POCIS.

Les bioEEQ des échantillons ponctuels (valeurs moyennes par site en ng.L⁻¹) étaient significativement corrélés aux bioEEQ des POCIS (valeurs moyennes par site en ng.POCIS⁻¹), avec des coefficients de corrélation de Pearson de $r = 0,98$ ($p = 0,002$) en amont et de $r = 0,95$ ($p = 0,013$) en aval. Ce fut également le cas des calEEQ des échantillons ponctuels et des POCIS ($r = 0,93$, $p = 0,023$ en amont ; $r = 0,86$, $p = 0,004$). Les extraits de POCIS présentaient une activité oestrogénique (bioEEQ) trois fois plus élevée que les échantillons ponctuels. Ainsi, les POCIS permettent d'échantillonner de manière intégrative les estrogènes dans les rivières et peuvent potentiellement remplacer l'échantillonnage ponctuel. Ces dispositifs présentent l'avantage de concentrer les composés *in situ*. Toutefois, afin d'extrapoler les valeurs en ng.POCIS⁻¹ à des valeurs en ng.L⁻¹ dans l'eau, il est nécessaire de développer des expériences complémentaires afin d'évaluer les taux d'échantillonnage des POCIS en fonction de la température, du pH et des teneurs en matière organique.

Les valeurs déterminées par les bioessais (bioEEQ) et par analyse chimique (calEEQ) avec les échantillons ponctuels et les POCIS étaient significativement corrélés ($r > 0,92$; $p < 0,05$), mais les valeurs calEEQ étaient systématiquement inférieures aux bioEEQ. Ce résultat peut être lié au fait que seules trois molécules ont été prises en compte pour la détermination des calEEQ, alors qu'il est possible que d'autres composés influent sur l'activité oestrogénique des eaux.

Les bioEEQ de la bile des poissons (valeurs moyennes par site en ng.mL⁻¹) étaient significativement corrélées aux bioEEQ des POCIS ($r = 0,88$; $p = 0,048$) et des échantillons ponctuels ($r = 0,93$; $p = 0,024$). Ainsi, la biosurveillance active avec les poissons *Salmo trutta* semble pouvoir également être utilisée pour mesurer l'activité oestrogénique des eaux des rivières. L'étude des teneurs en estrogènes dans la bile des poissons devrait être menée pour conclure sur sa potentielle utilisation en biosurveillance chimique des teneurs en estrogènes dans les eaux.

Kovarova *et al.* (2012) ont, quant à eux, mesuré la contamination d'eaux de rivière situées en amont et en aval d'une métropole par des substances perfluoroalkylées (PFAS, *perfluoroalkylated substances*), des polluants organiques persistants qui ont une forte affinité avec le milieu aquatique. La démarche était différente de celle de Vermeirssen *et al.* (2005), puisque des espèces autochtones de poissons ont été utilisées pour la biosurveillance. Ainsi, des chevesnes (*Leuciscus cephalus* L.) ont été prélevés ($n = 4-5$) par pêche électrique au niveau de 7 sites où des POCIS ($n = 1$) ont été disposés pour des périodes de 30 jours. Les substances suivantes ont été analysées dans les POCIS et la plasma des poissons : perfluorohexansulfonate (PFHxS), acide 2H-perfluoro-2-octanoïque (FHUEA), acide perfluorooctanoïque (PFOA), perfluorooctane sulfonate (PFOS), perfluoro-1-octanesulfonamide (FOSA), N-méthylperfluoro-1-octanesulfonamide (N-méthyl FOSA) et acide perfluorononanoïque (PFNA). Il est à noter que le PFOS et ses dérivés sont désormais considérés, dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau, comme polluants prioritaires (EC 2013). Grâce à l'utilisation de composés de référence et de performance (PRC), des concentrations dans l'eau ont pu être évaluées.

PFHxS, FHUEA, FOSA et N-méthyl FOSA n'ont pas été quantifiés dans les POCIS ou le biote. Les composés mesurés dans l'eau par le biais de POCIS étaient majoritairement le PFOA (1,7-178 ng.mL⁻¹), suivi par le PFOS (0,6-12,3 ng.mL⁻¹) et le PFNA (0,24-8,1 ng.mL⁻¹). Le composé majoritaire

dans le plasma des poissons était le PFOS (38,9-57,8 ng.mL⁻¹), suivi par le PFNA (0,88-7,1 ng.mL⁻¹), tandis que le PFOA a été mesuré à de faibles concentrations (0,10-0,63 ng.mL⁻¹). Le PFOS est très concentré dans le biote, probablement du fait d'une biotransformation d'alcools de fluorotélomères, des produits de synthèse des PFAS. Une corrélation significative entre les teneurs en PFOA mesurées dans l'eau avec les POCIS et dans le plasma des poissons a été observée (test de Spearman, $r = 0,74$, $p < 0,05$). En revanche, les teneurs totales en PFAS dans le plasma sanguin sont significativement anti-corrélées avec celles dans l'eau (test de Spearman, $r = -0,81$, $p < 0,05$). Ainsi, la surveillance des teneurs en substances perfluoroalkylées dans les eaux de surface continentale ne peut être réalisée par le biais de poissons autochtones, du fait d'une métabolisation de ces composés.

Harman *et al.* (2011) ont déployé du biote (poissons, espèce non communiquée) et des POCIS afin d'évaluer la contamination en alkylphénols (AP) causée par le rejet d'eau produite par une plate-forme pétrolière en Mer du Nord.

Plus de 60 AP ont été analysés dans l'eau par le biais des POCIS ($n = 2$ par site) et des métabolites d'AP (2-méthyl, 3-méthyl, 3,5-diméthyl, 2,4-diméthyl, 2,4,6-triméthylphénol) ont été analysés dans la bile des poissons. Les POCIS ont accumulé davantage d'AP à proximité de la plate-forme. Les métabolites dans la bile des poissons ont présenté une relation négative avec les teneurs en AP dans l'eau. Ainsi, les poissons n'apparaissent pas comme de bons bioindicateurs de la contamination marine par les alkylphénols, tandis que l'utilisation de POCIS semble judicieuse pour évaluer l'exposition des écosystèmes marins.

Globalement, l'étude de la bioaccumulation par le biote (bile ou plasma de poissons, moules) de composés organiques plutôt hydrophiles (hormones, alkylphénols, substances perfluoroalkylés) n'a pas été concluante pour évaluer la contamination des milieux aquatiques. Ce résultat est expliqué par la métabolisation des composés dans la plupart des organismes. Au contraire, l'utilisation de POCIS semble un bon outil pour évaluer la contamination du milieu par certaines substances hydrophiles. Toutefois, des études complémentaires avec des mesures dans les POCIS et dans des échantillons ponctuels d'eau doivent être réalisées pour affirmer cela. Une alternative intéressante à l'analyse des composés recherchés consiste à mesurer l'activité oestrogénique du milieu par des bioessais YES (menés sur des extraits de biote et/ou de POCIS).

IV.3. Biodisponibilité des composés organiques hydrophobes

La SBSE repose sur l'utilisation de dispositifs (polymère qui recouvre un barreau d'agitation aimanté) qui ne présentent pas de barrière physique comme les DGT (filtre + gel de diffusion). Ils sont placés directement dans un échantillon ponctuel d'eau "brute" (phase dissoute + MES). La fraction échantillonnée par ces systèmes sera représentative des formes libres ainsi que les complexes matière organique/contaminants ayant de l'affinité pour la phase absorbante de l'échantillonneur (polydiméthylsiloxane, PDMS). Une partie plus ou moins importante (en fonction de leur K_{ow}) des molécules hydrophobes associées aux particules peut aussi être désorbée lors de l'extraction. Ce processus pourrait être d'autant plus important que les composés adsorbés sur les particules ont une affinité importante pour la phase absorbante et que la concentration en matières en suspension est importante. Les mesures réalisées par SBSE dans les eaux non filtrées sont une bonne approximation de la fraction "biodisponible" des contaminants sous forme dissoute et colloïdale, ainsi que de la partie la plus "labile" associée aux particules (Gonzalez *et al.*, 2012).

La SBSE a été utilisée afin de mesurer les teneurs en polluants organiques hydrophobes dans l'eau de réservoirs contaminés de manière artificielle par des hydrocarbures et dans lesquelles des poissons ont été déployés.

Les études de Danion *et al.* (2011) et Kerambrun *et al.* (2012) ont consisté à évaluer l'impact d'une fuite de pétrole expérimentale sur une population de bars (*Dicentrarchus labrax*). Le biote a été exposé, pendant 48-96 h dans des réservoirs de 300 L contenant de l'eau de mer recirculée, à la fraction soluble (WSF, *water soluble fraction*) d'une nappe de pétrole. La bioaccumulation de HAP dans le plasma des poissons ($n = 10$) a été comparée aux teneurs mesurées par SBSE dans des échantillons d'eau ($n = 4$).

Danion *et al.* (2011) ont montré que, malgré des concentrations inférieures aux limites de quantification dans l'eau, le benzo[b+k]fluoranthène et le benzo[a]pyrène présentaient après 48 h d'exposition des concentrations moyennes dans le plasma des poissons non négligeables, de l'ordre de 15 ng.g⁻¹ et 5 ng.g⁻¹ respectivement. En effet, ces composés, de masses moléculaires élevées, présentent des FBC importants à cause d'une affinité importante avec les lipides des membranes biologiques (coefficient de partition octanol-eau K_{ow} élevé) (Opperhuizen et Sijm, 1990). En revanche, le chrysène a été quantifié dans l'eau de mer, mais pas dans le plasma des poissons, malgré un K_{ow} élevé, car ce dernier est métabolisé dans les tissus des poissons (Varanasi *et al.*, 1989). Ainsi, afin de tenir compte de la métabolisation de certains HAP, il serait intéressant de mesurer les métabolites dans la bile des poissons. D'autre part, après 15 jours de décontamination, la teneur totale en HAP dans le biote n'a diminué que de 39% (grâce à une métabolisation et/ou excrétion) et dépassait la dose sans effet toxique observable (NOAEL, *no observable adverse effect level*) fixée par l'USEPA.

Kerambrun *et al.* (2012) ont observé que, dans l'eau de mer, comme dans le plasma des poissons, les HAP à 2-3 cycles étaient majoritaires, tandis qu'aucun HAP à 6 cycles n'a été détecté. Après 96 h d'exposition, les teneurs dans le biote étaient plus faibles qu'après 48 h. Ce résultat est expliqué par le fait que les HAP sont métabolisés rapidement par des voies spécifiques (Budzinski *et al.*, 2004). Le retour à des niveaux d'individus non contaminés après 26-28 jours s'explique également par une excrétion des HAP.

Seule l'étude RINBIO 2011 a porté sur la mesure conjointe des concentrations en polluants organiques hydrophobes (HAP, PCB, OCP) dans des eaux naturelles marines et dans la chair de moules *Mytilus galloprovincialis* (Gonzalez *et al.*, 2012). Les concentrations dans l'eau ont été analysées suite à une extraction en laboratoire des eaux non filtrées par la technique SBSE. Il est à noter que dans la plupart des cas, les concentrations mesurées dans l'eau étaient inférieures à la limite de quantification. Les facteurs de bioconcentration calculés lorsque les composés ont pu être quantifiés dans les moules et dans l'eau sont présentés dans le Tableau 10 avec d'autres valeurs recensées dans la littérature. Des valeurs similaires ont été trouvées dans la littérature pour l'anthracène, le benzo(a)anthracène et le naphthalène. Les valeurs obtenues par Casas (2007) sur des sommes de contaminants ont été reportées pour information. Compte tenu du fait que beaucoup de mesures dans les SBSE sont inférieures à la limite de détection, les sommes n'ont pas été calculées pour l'étude RINBIO 2011.

En résumé, les données disponibles indiquent que la SBSE permet d'estimer la bioaccumulation de polluants organiques hydrophobes dans un milieu contrôlé, où les concentrations sont élevées et peu variables. Par contre, du fait qu'il ne s'agit pas d'une technique intégrative, la SBSE *ex situ* n'est pas adéquate pour évaluer la biodisponibilité dans le milieu marin. Une possibilité serait d'utiliser la technique MESCO qui est une version intégrative de la SBSE. Cette technique pourrait être testée lors de futures études de co-déploiement de biote et d'échantillonneurs passifs.

Tableau 10. Facteurs de bioconcentration de composés organiques hydrophobes (HAP, PCB, organochlorés) dans les moules *Mytilus galloprovincialis* lors de la campagne RINBIO 2011 (Gonzalez *et al.*, 2012) et comparaison avec les données de la littérature.

Contaminant	FBC (kg.L ⁻¹)	Référence
Acénaphthène	7 000	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Anthracène	1 000 - 15000	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	260	Andral et Sargian (2010)
Benzo(a)anthracène	800 - 3100	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	1 – 3180	Yakan <i>et al.</i> (2011)
Benzo(a)pyrène	900 - 1100	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	12000	Andral et Sargian (2010)
Benzo(b)fluoranthène	16800	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Benzo(k)fluoranthène	1400 - 9100	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Chrysène	5100 - 11300	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Fluoranthène	1100 - 5300	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	10000	Andral et Sargian (2010)
Naphtalène	100 - 6900	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
	38	Andral et Sargian (2010)
Phénanthrène	700 - 1900	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Pyrène	1100 - 4000	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
Isodrine	7400 - 11100	Gonzalez <i>et al.</i> (2012)
ΣPCB ₇	3.10 ⁵	Casas, 2007
ΣDDT ₆	4 - 6.10 ⁵	Casas, 2007
ΣHCH ₃	1 - 3.10 ³	Casas, 2007
ΣHAP ₁₅	2 - 4.10 ⁴	Casas, 2007

V. Conclusion

L'objectif principal était de faire la synthèse des études qui ont comparé des données de contamination obtenues simultanément sur du biote et avec les 3 échantillonneurs (DGT, SBSE et POCIS) utilisés par l'Ifremer dans le cadre de campagnes "grande échelle" (Gonzalez *et al.*, 2015), avec une priorité pour les études portant sur la colonne d'eau et le milieu marin. Cette synthèse indique qu'il y a eu assez peu d'études sur le sujet, les DGT étant l'un des EP pour lequel il y a le plus de données.

Des études menées avec des DGT et du biote en parallèle ont montré, pour certaines espèces métalliques, que l'accumulation par ces échantillonneurs passifs est significativement corrélée aux concentrations bioaccumulées notamment par les bivalves en milieu marin. Les tendances sont spécifiques à chaque métal et sont influencées de manière significative par des paramètres environnementaux tels que la température, le pH, la dureté, la salinité et la teneur en matière organique dissoute. Certaines études ont également mis en évidence l'importance de la prise en compte de facteurs physiologiques lors de la réalisation d'études de biosurveillance. Un grand nombre de paramètres environnementaux ont du être intégrés aux modèles de spéciation et de biocinétiques afin d'évaluer la bioaccumulation des métaux.

Les études réalisées dans les sédiments s'avèrent plus complexes, car les métaux biodisponibles sont présents dans les eaux surnageantes, les eaux interstitielles, ainsi que dans la fraction mobile des sédiments. Des études avec des DGT spécifiques des sédiments ont montré que la mobilisation des métaux est variable en fonction de la nature du sédiment et de la profondeur d'immersion dans ce dernier. La bioaccumulation des organismes benthiques est fortement influencé par les régimes alimentaires. Ainsi, l'utilisation de DGT n'est pas adaptée pour évaluer la biodisponibilité des métaux pour les espèces détritivores.

Du fait de leur métabolisation, les substances organiques hydrophiles, tels que les alkylphénols et les estrogènes, ne sont généralement pas bioaccumulées par la plupart des organismes aquatiques. L'utilisation de POCIS apparaît comme une bonne alternative afin d'évaluer les teneurs en composés organiques hydrophiles dissous dans la colonne d'eau.

La SBSE est une technique prometteuse pour évaluer les teneurs en composés organiques hydrophobes biodisponibles dans l'eau. Toutefois, cette technique a été peu développée jusqu'à présent pour des études *in situ* à cause du fait qu'elle ne soit pas intégrative.

Peu de travaux ont été consacrés à ce sujet et les données disponibles montrent qu'il n'y pas de tendance marquée en ce qui concerne d'éventuelles relations EP/biote. Généralement, il sera difficile de prévoir les concentrations de contaminants dans le biote à partir de données d'échantillonnage passif. Par exemple, dans le cas des composés hydrophobes, les données d'échantillonnage passif peuvent au mieux prévoir les concentrations qu'il pourrait y avoir dans une partie du biote (lipides) si l'organisme était à "l'équilibre" avec le milieu, ce qui est rarement le cas du fait de la variabilité (temporelle et spatiale) des processus responsables de l'accumulation des contaminants dans le biote.

Cependant, les échantillonneurs passifs donnent une bonne indication des niveaux de contamination du milieu dans lequel les organismes se développent. Ainsi, certaines études montrent des tendances comparables dans les données biote et EP (notamment dans le cas de bivalves). Les concentrations mesurées par EP sont essentiellement contrôlées par les niveaux de contaminants dans le milieu et leur spéciation, tandis que dans le cas du biote elles sont aussi soumises à la variabilité des conditions trophiques et métaboliques.

Il est à noter que le sujet traité dans le présent rapport est d'actualité. En effet, la nouvelle directive 2013/39/UE prévoit une réorientation de la surveillance, avec la possibilité d'une surveillance dans le biote et les échantillonneurs passifs. Dans ce contexte, suite au séminaire NORMAN sur l'utilisation des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE (Brno, juillet 2013) il a été proposé l'organisation d'une étude pilote dans laquelle des échantillonneurs passifs seraient exposés (dans différents sites européens) conjointement à du biote, notamment afin de mettre en évidence s'il existe une relation entre les données obtenues par ces deux types de matrices et comprendre les facteurs qui contrôlent la biodisponibilité des contaminants.

Références

Textes réglementaires et normes

Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. JORF n° 46 du 24/02/2010, p. 3429.

Commission Européenne (CE), 2010. Guidance on Surface Water Chemical Monitoring under the Water Framework Directive. Guidance Document no 25. Technical Report 210.3991. Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive, CE, Bruxelles, Belgique.

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. JOUE n° L 327 du 22/12/2000, p. 1-73.

Directive 2008/105/CE du Parlement européen et du Conseil du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau, modifiant et abrogeant les directives du Conseil 82/176/CEE, 83/513/CEE, 84/156/CEE, 84/491/CEE, 86/280/CEE et modifiant la directive 2000/60/CE. JOUE n° L 348 du 24/12/2008, p. 84-97.

Directive 2013/39/UE du Parlement européen et du conseil du 12 août 2013 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. JOUE n° L226 du 24/08/2013, p. 1-17.

Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy. COM(2011) 876 final, 2011/0429 (COD), 31/01/2012, 35 p.

Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the outcome of the review of Annex X to the Directive 2000/60/EC of the European Parliament and the Council on priority substances in the field of water policy. COM(2011) 875 final, 31/01/2012, 6 p.

Publications, rapports et conférences

Ackerman F., 1980. A procedure for correcting grain size effect in heavy metal analysis of estuaries and coastal sediments. *Environment Technology Letters* 1, 518-527.

Alberti G., Biesuz R., D'Agostino G., Scarponi G., Pesavento M., 2007. Strong copper(II) species in estuarine and sea waters investigated by a method with high detection window. *Talanta* 71, 706-714.

Allan I.J., Vrana B., Greenwood R., Mills G.A., Roig B., Gonzalez C., 2006. A "toolbox" for biological and chemical monitoring requirements for the European Union's Water Framework Directive. *Talanta* 69, 302-322.

Allen H.E., Hall R.H., Brisbin T., 1980. Metal speciation. Effects on Aquatic Ecotoxicity. *Environmental Science and Technology* 14 (4), 441-443.

Andral B., Sargian P., 2010. Directive Cadre Eau - District « Rhône et Côtiers méditerranéens » Contrôles de surveillance/opérationnel (campagne DCE 2009). RST.DOPLER/PAC/10-19, décembre 2010.

Andral B., Stanisiere J.Y., 1999. Réseaux Intégrateurs Biologiques. RINBIO. Evaluation de la qualité des eaux basée sur l'utilisation de stations artificielles de moules en Méditerranée: résultats de la campagne 1998. IFREMER, Toulon, France.

Andral B., Stanisiere J.Y., Sauzade D., Damier E., Thebault H., Galgani F., Boissery P., 2004. Monitoring chemical contamination levels in the Mediterranean based on the use of mussel caging. *Marine Pollution Bulletin* 49 (9-10), 704-712.

Ankley G.T., 1996. Evaluation of metal/acid-volatile sulfide relationships in the prediction of metal bioaccumulation by benthic macroinvertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 2138-2146.

- Ankley G.T., Mattson V.R., Leonard E.N., West C.W., Bennett J.L., 1993. Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: evaluation of the role of acid-volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry* 12, 315-20.
- Arifin Z., Bendell-Young L.I., 1997. Feeding response and carbon assimilation by the blue mussel *Mytilus trossulus* exposed to environmentally relevant seston matrices. *Marine Ecology Progress Series* 160, 241-253.
- Arifin Z., Bendell-Young L.I., 2000. Influence of a selective feeding behaviour by the blue mussel *Mytilus trossulus* on the assimilation of ¹⁰⁹Cd from environmentally relevant seston matrices. *Marine Ecology Progress Series* 192, 181-193
- Atkinson C.A., Jolley D.F., Simpson S.L., 2007. Effect of overlying water pH, dissolved oxygen, salinity and sediment disturbances on metal release and sequestration from metal contaminated marine sediments. *Chemosphere* 69, 1428-1437.
- Axelman J., Næs K., Näf C., Broman D., 1999. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in semipermeable membrane devices and caged mussels (*Mytilus Edulis* L.) in relation to water column phase distribution. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18 (11), 2454-2461.
- Barnes R.A., 1975. The determination of specific forms of aluminium in near neutral waters. *Chemical Geology* 15, 177-191.
- Bass J.A.B., Blust R., Clarke R.T., Corbin T.A., Davison W., de Schamphelaere K.A.C., Janssen C.R., Kalis E.J.J., Kelly M.G., Kneebone N.T., Lawlor A.J., Lofts S., Temminghoff E.J.M., Thacker S.A., Tipping E., Vincent C.D., Warnken K.W., H. Zhang H., 2008. Environmental Quality Standards for trace metals in the aquatic environment. Science Report - SC030194. Environment Agency, Bristol, UK, 177 p.
- Baussant T., Sanni S., Jonsson G., Skadsheim A., Børseth J.F., 2001. Bioaccumulation of polycyclic aromatic compounds: 1. Bioconcentration in two marine species and in semipermeable membrane devices during chronic exposure to dispersed crude oil. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20 (6), 1175-1184.
- Berner R.A., 1980. Early diagenesis: a theoretical approach. NJ: Princeton University Press, 241 p.
- Berry W.J., Hansen D.J., Mahony J.D., Robson D.L., Di Toro D.M., Shipley B.P., Rogers B., Corbin J.M., Boothman W.S., 1996. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15, 2067-2079.
- Bervoets L., Blust R., De Wit M., Verheyen R., 1997. Relationships between river sediment characteristics and trace metal concentrations in tubificid worms and chironomid larvae. *Environmental Pollution* 95, 345-356.
- Bervoets L., De Wit M., De Cooman W., Seuntjens P., Verheyen R., 1999. Spatial variability in characteristics and trace metal levels in sediments from watercourses. *Toxicological and Environmental Chemistry* 68, 233-246.
- Best E.P.H., Hintelmann H., Clarisse O., Dimock B., Lotufo G.R., Furey J.S., 2009. Pre-construction biogeochemical analysis of mercury in wetlands bordering the Hamilton Army Airfield (HAAF) wetlands restoration site. Part 3. ER/EL TR-09-21. Vicksburg, MS: U.S. Army Engineer Research and Development Center.
- Best E.P.H., Hintelmann H., Clarisse O., Furey J.S., Greenfield B., Dimock B., 2009. Comparison of DGT sentinels and bioassays for long-term mercury TMDL monitoring under San Francisco Bay field conditions. Final report ERDC/EL TR-09-22. U.S. Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, MS, USA, 37 p.
- Besse J.P., Coquery M., Lopes C., Chaumont A., Budzinski H., Labadie P., Geffard O., 2013. Caged *Gammarus fossarum* (crustacea) as a robust tool for the characterization of bioavailable contamination levels in continental waters. Toward the determination of threshold values. *Water Research* 47, 650-660.
- Besse J.P., Geffard O., Coquery M., 2011. Développement d'une méthodologie pour l'amélioration du suivi chimique des eaux continentales. Etat de l'art sur les approches de biosurveillance et application dans le cadre de la DCE. Rapport de synthèse Irstea-Onema, 99 p.

- Besse J.P., Geffard O., Coquery M., 2012. Relevance and applicability of active biomonitoring in continental waters under the Water Framework Directive. *Trends in Analytical Chemistry* 36, 113-127.
- Bjerregaard P., Depledge M.H., 1994. Cadmium accumulation in *Littorina littorea*, *Mytilus edulis* and *Carcinus maenas*: the influence of salinity and calcium ion concentrations. *Marine Biology* 119, 385-95.
- Bliefert C., Perraud R., 2008. Chimie de l'environnement. Air, Eau, Sols, Déchets. De Boeck, Paris, 478 p.
- Boehm P.D., Page D.S., Brown J.S., Neff J.M., Bence A.E., 2005. Comparison of mussels and semi-permeable membrane devices as intertidal monitors of polycyclic aromatic hydrocarbons at oil spill sites. *Marine Pollution Bulletin* 50 (7), 740-750.
- Boening, D.W., 1999. An evaluation of bivalves as biomonitors of heavy metal pollution in marine waters. *Environmental Monitoring and Assessment* 55, 459-470.
- Booij K., Smedes F., Van Weerlee E.M., Honkoop P.J.C., 2006. Environmental monitoring of hydrophobic organic contaminants: The case of mussels versus semipermeable membrane devices. *Environmental Science and Technology*, 40 (12), 3893-3900.
- Booij K., Zegers B.N., Boon J.P., 2002. Levels of some polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants along the Dutch coast as derived from their accumulation in SPMDs and blue mussels (*Mytilus edulis*). *Chemosphere* 46 (5), 683-688.
- Bouchoucha M., Andral B., 2010. RINBIO 2010 : Surveillance de la contamination chimique en Méditerranée basée sur les capacités accumulatrices de la moule - détermination d'une réponse universelle de capteur. RST.DOPLER/PAC/10-14, septembre 2010.
- Bourgeault A., Gourlay-Francé C., Ayrault S., Tusseau-Vuillemin M.-H., 2012. Bioaccumulation of waterborne Ni in *Dreissena Polymorpha*: A stable isotope experiment to assess the effect of zinc, calcium, and dissolved matter. *Environmental Toxicology and Chemistry* 31 (4), 819-827.
- Bourgeault A., Gourlay-Francé C., Priadi C., Ayrault S., Tusseau-Vuillemin M.-H., 2011. Bioavailability of particulate metal to zebra mussels: Biodynamic modelling shows that assimilation efficiencies are site-specific. *Environmental Pollution* 159 (12), 3381-3389.
- Bourgeault A., Gourlay-Francé C., Tusseau-Vuillemin M.H., 2010. Modelling the effect of water chemistry on the bioaccumulation of waterborne Cd in zebra mussels. *Environmental Toxicology and Chemistry* 29, 2182-2189.
- Boutier B., Chiffolleau J.F., Gonzalez J.L., Lazure P., Auger D., Truquet I., 2000. Influence of the Gironde estuary outputs on cadmium concentrations in the coastal waters: Consequences on the Marennes Oléron bay (France), *Oceanologica Acta* 23, 745-755.
- Boutier B., Claisse D., Auger D., Rozuel E., Breteau J., Truquet I., 2005. Les métaux dans les sédiments du Golfe de Gascogne. In: RNO 2005. Surveillance du Milieu Marin. Travaux du RNO. Edition 2005. Ifremer et Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable. ISSN 1620-1124.
- Bowles K.C., Apte S.C., Batley G.E., Hales L.T., Rogers N.J., 2006. A rapid Chelex column method for the determination of metal speciation in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 558, 237-245.
- Bresnahan W.T., Grant C.L., Weber J.H., 1978. Stability constants for the complexation of Cu ions with water and soil fulvic acids measured by an ion selective electrode. *Analytical Chemistry* 50, 1675-1679.
- Brooks S., Harman C., Soto M., Cancio I., Glette T., Marigómez I., 2012. Integrated coastal monitoring of a gas processing plant using native and caged mussels. *Science of The Total Environment* 426, 375-386.
- Budzinski H., Mazeas O., Tronczynski J., Desaunay Y., Bocquene G., Claireaux G., 2004. Link between exposure of fish (*Solea solea*) to PAHs and metabolites: application to the "Erika" oil spill. *Aquatic Living Resources* 17, 329-334.
- Buffle J., Parthasarathy N., Djane N., Matthiasson L., 2000. Permeation liquid membrane for field analysis and speciation of trace compounds in waters. In: Buffle J., Horvai G., Eds. *In-situ*

monitoring of aquatic systems: chemical analysis and speciation. IUPAC series on analytical and physical chemistry of environmental systems. Wiley, Chichester, pp 403-493.

Buffle J., Tercier-Waeber M.L., 2005. Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: From laboratory to in situ measurements. *Trends in Analytical Chemistry* 24, 172-191.

Buffle J., Wilkinson K.J., Stoll S., Filella M., Zhang J., 1998. A generalized description of aquatic colloidal interactions: the three-colloidal component approach. *Environmental Science and Technology* 32, 2887-2899.

Burton J.G.A., 2002. Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology* 3 (2), 65-76.

Burton E.D., Phillips I.R., Hawker D.W., 2005. Reactive sulfide relationships with trace metal extractability in sediments from southern Moreton Bay, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 50, 589-595.

Bustamante P., Miramand P., 2004. Interspecific and geographical variations of trace element concentrations in Pectinidae from European waters. *Chemosphere* 57, 1355-1362.

Buzier R., Tusseau-Vuillemin M.-H., Mouchel J.-M., 2006. Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. *Science of The Total Environment* 358 (1-3), 277-285.

Campbell P.G.C., 1995. Interaction between trace metals and organisms: a critique of the free ion model. In: Tessier A., Turner D.R., Eds. *Metal speciation and aquatic systems*. John Wiley & Sons Ltd., New York, p. 45-102.

Casado-Martinez M.C., Smith B.D., DelValls T.A., Luoma S.N., Rainbow P.S., 2009. Biodynamic modelling and the prediction of accumulated trace metal concentrations in the polychaete *Arenicola marina*. *Environmental Pollution* 157, 2743-2750.

Casas S., 2005. Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu, Zn) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse de l'Université du Sud Toulon Var, 301 p.

Casas S., 2007. Modélisation de la bioaccumulation des contaminants organiques (PCB, DDT et HAP) chez la moule, *Mytilus galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Rapport Ifremer RST/IER/PAC/07-14, 241 p.

Casas S., Bacher C., 2006. Modelling trace metal (Hg and Pb) bioaccumulation in the Mediterranean mussel, *Mytilus galloprovincialis*, applied to environmental monitoring. *Journal of Sea Research* 56 (2), 168-181.

Casas S., Gonzalez J.-L., Andral B., Cossa D., 2008. Relation between metal concentration in water and metal content of marine mussels (*Mytilus Galloprovincialis*): Impact of physiology. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (7), 1543-1552.

Casiot C., Egal M., Elbaz-Poulichet F., Bruneel O., Bancon-Montigny C., Cordier M.-A., Gomez E., Aliaume C., 2009. Hydrological and geochemical control of metals and arsenic in a Mediterranean river contaminated by acid mine drainage (the Amous River, France); preliminary assessment of impacts on fish (*Leuciscus cephalus*). *Applied Geochemistry* 24 (5), 787-799.

Chapman A.S., Foster I.D.L., Lees J.A., Hodgkinson R.J., Jackson R.H., 2003. Sediment and phosphorus delivery from field to river via land drains in England and Wales. A risk assessment using field and national databases. *Soil Use and Management* 19, 347-355.

Chapman P.M., 2007. Determining when contamination is pollution - Weight of evidence determinations for sediments and effluents. *Environment International* 33 (4), 492-501.

Chen Z., Mayer L.M., Quétel C., Donard O.F.X., Self R.F.L., Jumars P.A., Weston D.P., 2000. High concentrations of complexed metals in the guts of deposit feeders. *Limnology and Oceanography* 45, 1358-1367.

Chong K., Wang W.-X., 2001. Comparative studies on the biokinetics of Cd, Cr, and Zn in the green mussel *Perna viridis* and the Manila clam *Ruditapes philippinarum*. *Environmental Pollution* 115 (1), 107-121.

Claisse D., 2009. Adaptation de la surveillance chimique pour la DCE conformément à la directive fille 2008/105/CE. Propositions pour l'élaboration de stratégies - Convention 2009 - Action 13. Onema, Ref. R.INT.DCN-BE/2009.05 Convention Onema / Ifremer 2009 (Action n° 13), 32 p.

- Clarisse O., Hintelmann H., 2006. Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film. *Journal of Environmental Monitoring* 8, 1242-1247.
- Clarisse O., Lotufo G.R., Hintelmann H., Best E.P.H., 2012. Biomonitoring and assessment of monomethylmercury exposure in aqueous systems using the DGT technique. *Science of The Total Environment* 416, 449-454.
- Cooper S., Hare L., Campbell P.G.C., 2010. Modeling cadmium uptake from water and food by the freshwater bivalve *Pyganodon grandis*. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences* 67, 1874-1888.
- Cossa D., Thibaud Y., Romeo M., Gnassi-Barelli M., 1990. Le mercure en milieu marin : biogéochimie et écotoxicologie. Éd. Ifremer, Rapp. Sci. Techn., 19, 130 p.
- Croteau M.N., Hare L., Tessier A., 2002. Influence of temperature on Cd accumulation by species of the biomonitor *Chaoborus*. *Limnology and Oceanography* 47, 505-514.
- Dabrin A., Durand C.L., Garric J., Geffard O., Ferrari B.J.D., Coquery M., 2012. Coupling geochemical and biological approaches to assess the availability of cadmium in freshwater sediment. *Science of the Total Environment* 424, 308-315.
- Danion M., Le Floch S., Lamour F., Guyomarch J., Quentel C., 2011. Bioconcentration and immunotoxicity of an experimental oil spill in European seabass (*Dicentrarchus labrax* L.). *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74 (8), 2167-2174.
- Dasklakis K.D., O'Connor T.P., 1995. Normalization and elemental sediment contamination in the coastal United States. *Environmental Science and Technology* 29, 470-477.
- David A., Gomez E., Aït-Aïssa S., Bachelot M., Rosain D., Casellas C., Fenet H., 2010. Monitoring organic contaminants in small French coastal lagoons: Comparison of levels in mussel, passive sampler and sediment. *Journal of Environmental Monitoring* 12 (7), 1471-1481.
- Davison, W., Zhang, H., 1994. In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin film gels. *Nature* 367, 546-548.
- de Deckere E., De Cooman W., Leloup V., Meire P., Schmitt C., von der Ohe P.C., 2011. Development of sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Journal of Soils and Sediments* 11 (3), 504-517.
- Degger N., Wepener V., Richardson B.J., Wu R.S.S., 2011b. Brown mussels (*Perna perna*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) as indicators of organic pollutants in the South African marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 63 (5-12), 91-97.
- Degger N., Wepener V., Richardson B.J., Wu R.S.S., 2011b. Application of artificial mussels (AMs) under South African marine conditions: A validation study. *Marine Pollution Bulletin* 63 (5-12), 108-118.
- De Jonge M., Dreesen F., De Paepe J., Blust R., Bervoets L., 2009. Do acid volatile sulfides (AVS) influence the accumulation of sediment-bound metals to benthic invertebrates under natural field conditions? *Environmental Science & Technology* 43, 4510-4516.
- Devault D., Isabelle A., Trut G., Duval M., D'Amico F., Kantin R., 2012. Valorisation des données de la surveillance DCE - Synthèse des données des suivis chimiques « Biote » (2008-2010), « Sédiment » (2008) et « Eau » (2009) - Masses d'eau côtières et de transition du district Adour-Garonne. Agence de l'eau, Ref. RST/LER/AR/12-005, 106 p.
- Di Toro D.M., Allen H.E., Bergman H.L., Meyer J.S., Paquin P.R., Santore R.C., 2001. A biotic ligand model of the acute toxicity of metals. I. Technical basis. *Environmental Toxicology & Chemistry* 20, 2383-2396.
- Di Toro D.M., Mahony J.D., Hansen D.J., Scott K.J., Carlson A.R., Ankley G.T., 1992. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology* 26, 96-101.
- DiToro, D.M., Zarba C.S., Hansen D.J., Berry W.J., Swartz R.C., Cowan C.E., Pavlou S.P., Allen H.E., Thomas N.A., Paquin P.R., 1991. Technical basis for establishing sediment quality criteria for nonionic organic chemicals using equilibrium partitioning. *Environmental Toxicology and Chemistry* 10 (12), 1541-1583.

- Diviš P., Dočekalová H., Brulík L., Pavliš M., Hekera P., 2007. Use of the diffusive gradients in thin films technique to evaluate (bio)available trace metal concentrations in river water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 387 (6), 2239-2244.
- Diviš P., Machát J., Szkandera R., Dočekalova H., 2012. In situ measurement of bioavailable metal concentrations at the downstream on the Morava river using transplanted mosses and DGT technique. *International Journal of Environmental Research* 6 (1), 87-94.
- Doig L.E., Liber K., 2006. Nickel partitioning in formulated and natural freshwater sediments. *Chemosphere* 62, 968-979.
- Driscoll C.T., 1984. A procedure for the fractionation of aqueous aluminum in dilute acidic waters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 16 (4), 267-283.
- Dunn R.J.K., Teasdale P.R., Warnken J., Schleich R.R., 2003. Evaluation of the diffusive gradient in a thin film technique for monitoring trace metal concentrations in estuarine waters. *Environmental Science & Technology* 37, 2794-2800.
- Durell G., Røe Utvik T., Johnsen S., Frost T., Neff J., 2006. Oil well produced water discharges to the North Sea. Part I: Comparison of deployed mussels (*Mytilus edulis*), semi-permeable membrane devices, and the DREAM model predictions to estimate the dispersion of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Marine Environmental Research* 62 (3), 194-223.
- Edler, J.F., Collins, J.J., 1991. Freshwater molluscs as indicators of bioavailability and toxicity of metals in surface-water systems. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 122, 37-79.
- Ernstberger H., Davison W., Zhang H., Tye A., Young S., 2002. Measurement and dynamic modeling of trace metal mobilization in soils using DGT and DIFS. *Environmental Science & Technology* 36, 349-354.
- Fergusson J. E., 1990. *Heavy elements, chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon, Oxford, UK.
- Ferreira D., Tousset N., Ridame C., Tusseau-Vuillemin M.-H., 2008. More than inorganic copper is bioavailable to aquatic mosses at environmentally relevant concentrations. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27 (10), 2108-2116.
- Friedman C.L., Burgess R.M., Perron M.M., Cantwell M.G., Ho K.Y., Lohmann R., 2009. Comparing polychaete and polyethylene uptake to assess sediment resuspension effects on PCB bioavailability. *Environmental Science and Technology* 43 (8), 2865-2870.
- Garofalo E., Ceradini S., Winter M., 2004. The use of diffusive gradients in thin films (DGT) passive samplers for the measure of bioavailable metals in river water. *Annali di Chimica* 94, 515-520.
- Gaul S., Bendig P., Olbrich D., Rosenfelder N., Ruff P., Gaus C., Mueller J.F., Vetter W., 2011. Identification of the natural product 2,3,4,5-tetrabromo-1-methylpyrrole in Pacific biota, passive samplers and seagrass from Queensland, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 62 (11), 2463-2468.
- Gimpel J., Zhang H., Davison W., 2003. In-situ trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis and filtration. *Environmental Science & Technology* 37, 138-146.
- Gobeil C., Silverberg N., Sundby B., Cossa D., 1987. Cadmium diagenesis in the Laurentian trough sediments, *Geochimica Cosmochimica Acta* 51, 589-596.
- Goldberg E.D., 1975. The mussel watch - A first step in global marine monitoring. *Marine Pollution Bulletin* 6 (7), 111.
- Gonzalez J-L., 2012. Formation à l'utilisation des techniques d'échantillonnage passif (DGT, POCIS, SBSE) en milieu marin : journées de formation et guide terrain. Rapport final Convention Ifremer/AQUAREF 2011. 31p.
- Gonzalez J.-L., Bouchoucha M., Chiffolleau J.-F., Andral B., 2012. Expérimentation RINBIO 2011. Suivi de la contamination chimique de moules (*Mytilus galloprovincialis*) : Synthèse des mesures de contaminants chimiques dans l'eau. Rapport IFREMER, 87 p.
- Gonzalez J-L., Foan L., Togola A., Uher E., Guyomarch J., Munaron D., Tapie N. et Budzinski H., 2015. Bilan des opérations "grande échelle" (utilisation des échantillonneurs passifs DGT, POCIS, SPMD, SBSE) : substances DCE et pharmaceutiques. Rapport final AQUAREF 2015, 96 p.

- Gourlay G., Miège C., Noir A., Ravelet C., Garric J., Mouchel J.-M., 2005. How accurately do semi-permeable membrane devices measure the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* 61 (11), 1734-1739.
- Granmo Å., Ekelund R., Berggren M., Brorström-Lundén E., Bergqvist P.-A., 2000. Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentrations in mussels, semipermeable membrane devices, and sediment. *Environmental Science and Technology* 34 (16), 3323-3329.
- Griscom S.B., Fisher N.S., Luoma S.N., 2000. Geochemical influences on assimilation of sediment-bound metals in clams and mussels. *Environmental Science and Technology* 34, 91-99.
- Gustafsson J.P., 2001. Modeling the acid-base properties and metal complexation of humic substances with the Stockholm Humic Model. *Journal of Colloid and Interface Science* 244, 102-112.
- Hanson P., Evans D.W., Colby D.R., 1993. Assessment of elemental contamination in estuarine and coastal environments based on geochemical and statistical modeling of sediments. *Marine Environmental Research* 36, 237-266.
- Harman C., Brooks S., Sundt R.C., Meier S., Grung M., 2011. Field comparison of passive sampling and biological approaches for measuring exposure to PAH and alkylphenols from offshore produced water discharges. *Marine Pollution Bulletin* 63 (5-12), 141-148.
- Harper M.P., Davison W., Tych W., 2000. DIFS – a modelling and simulation tool for DGT induced trace metal remobilisation in sediments and soils. *Environmental Modelling and Software* 15, 55-66.
- Harper M.P., Davison W., Zhang H., Tych W., 1998. Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 2757-2770.
- Henriksen A., Roegerberg E.J.S., 1985. An automated method for the fractionation and determination of aluminum species in water. *Vatten* 41, 223-226.
- Herve S., Prest H.F., Heinonen P., Hyötyläinen T., Koistinen J., Paasivirta J., 1995. Lipid-filled Semipermeable membrane devices and mussels as samplers of organochlorine compounds in lake water. *Environmental Science and Pollution Research* 2 (1), 24-30.
- Hintelmann H., Welbourn P.M., Evans R.D., 1997. Measurement of complexation of methylmercury(II) compounds by freshwater humic substances using equilibrium dialysis. *Environmental Science and Technology* 31, 489-495.
- Hofelt C.S., Shea D., 1997. Accumulation of Organochlorine Pesticides and PCBs by semipermeable membrane devices and *Mytilus edulis* in New Bedford Harbor. *Environmental Science and Technology* 31 (1), 154-159.
- Hummel H., Modderman R., Amiard-Triquet C., Rainglet F., van Duijn Y., Herssevoort M., de Jong J., Bogaards R., Bachelet G., Desprez M., Marchand Sylvand B.J., Amiard J.C., Rybarczyk H., de Wolf L., 1997. A comparative study on relation between copper and condition in marine bivalves and the relation with copper in the sediment. *Aquatic Toxicology* 38, 165-181.
- Johnson A.C., Belfroid A., Di Corcia A., 2000. Estimating steroid oestrogen inputs into activated sludge treatment works and observations on their removal from the effluent. *Science of the Total Environment* 256, 163-173.
- Jordan M.A., Teasdale P.R., Dunn R.J.K., Lee S.Y., 2008. Modelling copper uptake by *Saccostrea glomerata* with diffusive gradients in a thin film measurements. *Environmental Chemistry* 5 (4), 274-280.
- Kantin R., Pergent-Martini C., 2007. Monitoring de la qualité des eaux et de l'environnement marin - Rapport final - Région Corse. Programme INTERREG IIIA Sardaigne / Corse/ Toscane, MONIQUA, N°MCD IIIA-03/08, Convention Ifremer PAC - Equipe Ecosystèmes Littoraux & Collectivité Territoriale de Corse, 222 p.
- Karageorgis A.P., Isaberi H., Price N.B., Muir G.R.P., Pates J.M., Lykousis V., 2005. Chemical composition of short sediment cores from the Thermaikos Gulf (eastern Mediterranean): Sediment accumulation rates, trawling and wind minnowing effects. *Continental Shelf Research* 25, 2456-2475.

- Ke C.-H., Wang W.-X., 2001. Bioaccumulation of metals (Cd, Se, and Zn) in an estuarine oyster (*Crassostrea rivularis*) and a coastal oyster (*Saccostrea glomerata*). *Aquatic Toxicology* 56, 33-51.
- Kennedy C., Tierney K., 2008. Energy intake affects the biotransformation rate, scope for induction, and metabolite profile of benzo[a]pyrene in rainbow trout. *Aquatic Toxicology* 90, 172-181.
- Kerambrun E., Le Floch S., Sanchez W., Thomas Guyon H., Meziane T., Henry F., Amara R., 2012. Responses of juvenile sea bass, *Dicentrarchus labrax*, exposed to acute concentrations of crude oil, as assessed by molecular and physiological biomarkers. *Chemosphere* 87 (7), 692-702.
- Kersten M., Smedes F., 2002. Normalization procedures for sediments contaminants in spatial and temporal trend monitoring. *Journal of Environmental Monitoring* 4, 109-115.
- Kimbrough, K. L., Johnson W. E., Lauenstein G. G., Christensen J. D., Apeti D. A., 2009. An Assessment of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in sediments and bivalves of the U.S. Coastal Zone. Silver Spring, MD. NOAA Technical Memorandum NOS NCCOS 94. 87 pp.
- King C.K., Dowse M.C., Simpson S.L., 2010. Toxicity of metals to the bivalve *Tellina deltoidalis* and relationships between metal bioaccumulation and metal partitioning between seawater and marine sediments. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 58, 657-665.
- Klinkhammer G.P., Heggie D.T., Graham D.W., 1982. Metal diagenesis in oxic marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 61, 211-219.
- Komjarova I., Blust R., 2008. Multi-metal interactions between Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in water flea *Daphnia magna*, a stable isotope experiment. *Aquatic Toxicology* 90, 138-144.
- Komjarova I., Blust R., 2009a. Effects of Na, Ca and pH on the simultaneous uptake of Cd, Cu, Ni, Pb and Zn in the zebrafish *Danio rerio*: A stable isotope experiment. *Environmental Science and Technology* 43, 7958-7963.
- Komjarova I., Blust R., 2009b. Effect of Na, Ca and pH on simultaneous uptake of Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn in the water flea *Daphnia magna* measured using stable isotopes. *Aquatic Toxicology* 94, 81-86.
- Komjarova I., Blust R., 2009c. Multimetal interactions between Cd, Cu, Ni, Pb, and Zn uptake from water in the zebrafish *Danio rerio*. *Environmental Science and Technology* 43, 7225-7229.
- Konieczka P., Namiesnik J., 2010. Estimating uncertainty in analytical procedures based on chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A* 1217, 882-891
- Koster M., Reijnders L., van Oost N.R., Peijnenburg W.J.G.M., 2005. Comparison of the method of diffusive gradients in thin films with conventional extraction techniques for evaluating zinc accumulation in plants and isopods. *Environmental Pollution* 13, 103-116.
- Kovarova J., Marsalek P., Blahova J., Jurcikova J., Kasikova B., Svobodova Z., 2012. Occurrence of perfluoroalkyl substances in fish and water from the Svitava and Svatka Rivers, Czech Republic. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 88 (3), 456-460.
- Kroglund F., Teien H.C., Rosseland B.O., Salbu B., 2001. Time and pH dependent detoxification of aluminum mixing zones between acid and non-acid rivers. *Water, Air, & Soil Pollution* 130 (1-4), 905-910.
- Lafabrie C., Pergent G., Kantin R., Pergent-Martini C., Gonzalez J.-L., 2007. Trace metals assessment in water, sediment, mussel and seagrass species - Validation of the use of *Posidonia oceanica* as a metal biomonitor. *Chemosphere* 68 (11), 2033-2039.
- Lardy-Fontan S., Lalere B., 2010. Une vision métrologique sur les approches intégratives du suivi de l'environnement : Etat de l'art et perspectives, pp. 18. Convention ONEMA-LNE n°1187/09-Document DMSI/1.
- Larner B.L., Seen A.J., Snape I., 2006. Evaluation of diffusive gradients in thin film (DGT) samplers for measuring contaminants in the Antarctic marine environment. *Chemosphere* 65, 811-820.
- Lee B.G., Lee J.S., Luoma S.N., Choi H.J., Koh C.H., 2000. Influence of acid volatile sulfide and metal concentrations on metal bioavailability to marine invertebrates in contaminated sediments. *Environmental Science & Technology* 34, 4517-4523.

- Lee B.G., Wallace W.G., Luoma S.N., 1998. Uptake and loss kinetics of Cd, Cr, and Zn in the bivalves *Potamocorbula amurensis* and *Macoma balthica*: Effects of size and salinity. *Marine Ecology Progress Series* 175, 177-189.
- Leermakers M., Gao Y., Gabelle C., Lojen S., Oudanne B., Wartell M., Bayens W., 2005. Determination of high resolution pore water profiles of trace metals in sediments of the Rupel river (Belgium) using DET (diffusive equilibrium in thin Films) and DGT (diffusive gradients in thin films) techniques. *Water, Air, & Soil Pollution* 166, 265-286.
- Leppänen M.T., Kukkonen J.V.K., 2000. Effect of sediment-chemical contact time on availability of sediment-associated pyrene and benzo[a]pyrene to oligochaete worms and semi-permeable membrane devices. *Aquatic Toxicology* 49 (4), 227-241.
- Leppänen M.T., Kukkonen J.V.K., 2006. Evaluating the role of desorption in bioavailability of sediment-associated contaminants using oligochaetes, semipermeable membrane devices and Tenax extraction. *Environmental Pollution* 140 (1), 150-163.
- Leslie H.A., ter Laak T.L., Busser F.J.M., Kraak M.H.S., Hermens J.L.M., 2002. Bioconcentration of organic chemicals: Is a solid-phase microextraction fiber a good surrogate for biota? *Environmental Science and Technology* 36 (24), 5399-5404.
- Liscio C., Magi E., Di Carro M., Suter M.J.-F., Vermeirssen E.L.M., 2009. Combining passive samplers and biomonitors to evaluate endocrine disrupting compounds in a wastewater treatment plant by LC/MS/MS and bioassay analyses. *Environmental Pollution* 157 (10), 2716-2721.
- Lohmann R., Booij K., Smedes F., Vrana B., 2012. Use of passive sampling devices for monitoring and compliance checking of POP concentrations in water. *Environmental Science and Pollution Research International* 19 (6), 1885-1895.
- Lohmann R., Muir D., 2010. Global aquatic passive sampling (AQUA-GAPS): Using passive samplers to monitor POPs in the waters of the world. *Environmental Science and Technology* 44 (3), 860-864.
- Loring D.H., 1990. Lithium - a new approach for the granulometric normalization of trace metal data. *Marine Chemistry* 29, 155-168.
- Luiders C.D., Crusius J., Playle C., Curtis P.J., 2004. Influence of natural organic matter source on copper speciation as demonstrated by Cu binding to fish gills, by ion selective electrode, and by DGT gel sampler. *Environmental Science and Technology* 38 (10), 2865-2872.
- Luoma S.N., Rainbow P.S., 2005. Why is metal bioaccumulation so variable? Biodynamics as a unifying concept. *Environmental Science & Technology* 39, 1921-1931.
- Lydersen E., Witters H.E., Rosseland B.O., Salbu B., Wendelaar Bonga S.E., 1995. The toxic mixing zone of neutral and acidic river water: acute aluminum toxicity in brown trout (*Salmo trutta* L.). *Water, Air, & Soil Pollution* 85, 341-346.
- MacDonald D., Ingersoll C., Berger T., 2000. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 39 (1), 20-31.
- Macdonald A., Silk L., Schwartz M., Playle R.C., 2002. A lead-gill binding model to predict acute lead toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Comparative Biochemistry and Physiology* 133C, 227-242.
- Marchand M., Amouroux I., Bedier E., Belin C., Claisse D., Daniel A., Denis J., Lampert L., Le Mao P., Maisonneuve C., Ropert M., 2010. Qualité du Milieu Marin Littoral. Synthèse Nationale de la Surveillance. Edition 2010. Ifremer/RST.Dyneco/Vigies/10.15, 83 pp.
- Mazzella N., M. Coquery, C. Miège, C. Berho, J.-P. Ghestem, A. Togola, J.-L. Gonzalez, C. Tixier, Lardy-Fontan S., 2011. Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Rapport Final Aquaref, Action II-B01-Développement et optimisation des technologies innovantes de prélèvement et d'analyse, 80 p.
- McGeer J.C., Playle R.C., Wood C.M., Galvez F., 2000. A Physiologically Based Biotic Ligand Model for Predicting the Acute Toxicity of Waterborne Silver to Rainbow Trout in Freshwaters. *Environmental Science and Technology* 34, 4199-4207.

- Meyer J.S., 2002. The utility of the terms "bioavailability" and "bioavailable fraction" for metals. *Marine Environmental Research* 53, 417-423.
- Meylan S., Odzak N., Behra R., Sigg L., 2004. Speciation of copper and zinc in natural freshwater: comparison of voltammetric measurements, diffusive gradients in thin films (DGT) and chemical equilibrium models. *Analytica Chimica Acta* 510, 91-100.
- Miège C., Mazzella N., Schiavone S., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Lalère B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Munaron D., Tixier C., Coquery M., 2011. Exercice d'intercomparaison *in situ* d'échantillonneurs passifs pour le suivi des métaux, des hydrocarbures aromatiques polycycliques et des pesticides dans les eaux de surface. Séminaire Aquaref "Echantillonneurs passifs et techniques alternatives de prélèvement", Nantes, 24 novembre 2011.
- Miège C., Mazzella N., Schiavone S., Dabrin A., Berho C., Ghestem J-P., Gonzalez C., Gonzalez J-L., Lalere B., Lardy-Fontan S., Lepot B., Munaron M., Tixier C., Coquery M., 2012. An *in situ* intercomparison exercise on passive samplers for the monitoring of metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface water. *Trends in Analytical Chemistry* 36, 128-143.
- Milinkovitch T., Kanan R., Thomas-Guyon H., Le Floch S., 2011. Effects of dispersed oil exposure on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons and the mortality of juvenile *Liza ramada*. *Science of the Total Environment* 409, 1643-1650.
- Monirith I., Ueno D., Takahashi S., Nakata H., Sudaryanto A., Subramanian A., Karuppiyah S., Ismail A., Muchtar M., Zheng J., Richardson B.J., Prudente M., Duc Hue N., Seang Tana T., Tkalin A.V., Tanabe S., 2003. Asia-Pacific mussel watch: monitoring contamination of persistent organochlorine compounds in coastal waters of Asian countries. *Marine Pollution Bulletin* 46 (3) 281-300.
- Munkittrick K.R., McCarty L.S., 1995. An integrated approach to aquatic ecosystem health: topdown, bottom-up or middle-out? *Journal of Aquatic Ecosystem Health* 4, 77-90.
- Norwood W.P., Borgmann U., Dixon D.G., Wallace A., 2003. Effects of metal mixtures on aquatic biota: A review of observations and methods. *Human and Ecological Risk Assessment* 9, 795-811.
- Odzak N., Kistler D., Xue H.B., Sigg L., 2002. In situ trace metal speciation in a eutrophic lake using the technique of diffusive gradients in thin films (DGT). *Aquatic Sciences* 64, 292-299.
- Opperhuizen A., Sijm D.T., 1990. Bioconcentration and bioaccumulation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in fish. *Environmental Toxicology and Chemistry* 9,175-186.
- Ort C., Lawrence M.G., Reungoat J., Mueller J.F., 2010. Sampling for PPCPs in Wastewater Systems: Comparison of Different Sampling Modes and Optimization Strategies. *Environmental Science & Technology* 44, 6289-6296.
- OSPAR, 2002. JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments. OSPAR Commission. Monitoring guidelines, ref. no. 2002-16.
- Pan J.F., Wang W.-X., 2004. Uptake of Hg(II) and methylmercury by the green mussel *Perna viridis* under different organic carbon conditions. *Marine Ecology Progress Series* 276, 125-136.
- Pan K., Wang, W.-X., 2008a. Allometry of cadmium and zinc concentrations and bioaccumulation in the scallops *Chlamys nobilis*. *Marine Ecology Progress Series* 365, 115-126.
- Pan K., Wang W.-X., 2008b. Validation of Biokinetic Model of Metals in the Scallop *Chlamys nobilis* in Complex Field Environments. *Environmental Science and Technology* 42 (16), 6285-6290.
- Paquin P.R., Gorsuch J.W., Apte S., Batley G.E., Bowles K.C., Campbell P.G.C., Delos C.G., Di Toro D.M., Dwyer R.L., Galvez F., Gensemer R.W., Goss G.G., Hogstrand C., Janssen C.R., McGeer J.C., Naddy R.B., Playle R.C., Santore R.C., Schneider U., Stubblefield, W.A., Wood C.M., Wu B.K., 2002. The biotic ligand model: a historical overview. *Comparative Biochemistry and Physiology* 133C, 3-35.
- Paquin P.R., Santore R.C., Wu K.B., Kavvas C.D., Di Toro D.M., 2000. The biotic ligand model: a model of the acute toxicity of metals to aquatic life. *Environmental Science & Policy* 3, S175-S182.
- Parchaikin A.V., Radaev W.H., 2004. Determination of the speciation of cadmium, lead, and copper in seawater and the complexing ability of seawater components with respect to Cd, Pb, and Cu. *Journal of Analytical Chemistry* 59, 415-418.

- Parthasarathy N., Pelletier M., Buffle J., 1997. Hollow fiber based supported liquid membrane: A novel analytical system for trace metal analysis. *Analytica Chimica Acta* 350, 183-195.
- Pellet B., Geffard O., Lacour C., Kermoal T., Gourlay-Francé C., Tusseau-Vuillemin M.-H., 2009. A model predicting waterborne cadmium bioaccumulation in *Gammarus Pulex*: The effects of dissolved organic ligands, calcium, and temperature. *Environmental Toxicology and Chemistry* 28 (11), 2434-2442.
- Petersen W., Wallmann K., Li P., Schroeder F., Knauth H.-D., 1996. The influence of diagenetic processes on the exchange of trace contaminants at the sediment-water interface. *Sediments and Toxic Substances*. In: *Environmental Science*, pp 37-50.
- Peven C.S., Uhler A.D., Querzoli F.J., 1996. Caged mussels and semipermeable membrane devices as indicators of organic contaminant uptake in Dorchester and Duxbury Bays, Massachusetts. *Environmental Toxicology and Chemistry* 15 (2), 144-149.
- Philipps D.J.H., 1976. The common mussel *Mytilus edulis* as an indicator of pollution by zinc, cadmium, lead and copper: effects of environmental variables on uptake of metals. *Marine Biology* 38, 59-69.
- Philipps D.J.H., Rainbow P.S., 1989. Strategies of trace metal sequestrations in aquatic organisms. *Marine Environmental Research* 28, 207-210.
- Playle R.C., 1998. Modelling metal interactions at fish gills. *Science of the Total Environment* 219, 147-163.
- Prest H.F., Jarman W.M., Burns S.A., Weismittler T., Martin M., Huckins J.N., 1992. Passive water sampling via semipermeable membrane devices (SPMDs) in concert with bivalves in the Sacramento/San Joaquin River Delta. *Chemosphere* 25 (12), 1811-1823.
- Prest H.F., Richardson B.J., Jacobson L.A., Vedder J., Martin M., 1995. Monitoring organochlorines with semi-permeable membrane devices (SPMDs) and mussels (*Mytilus edulis*) in Corio Bay, Victoria, Australia. *Marine Pollution Bulletin* 30 (8), 543-554.
- Pueyo M., Rauret G., Lück D., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller P., Lopez-Sanchez J.F., 2001. Certification of the extractable contents of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn in a freshwater sediment following a collaboratively tested and optimised three-step sequential extraction procedure. *Journal of Environmental Monitoring* 3, 243-250.
- Qin Z., Mok S., Ouyang G., Dixon D.G., Pawliszyn J., 2010. Partitioning and accumulation rates of polycyclic aromatic hydrocarbons into polydimethylsiloxane thin films and black worms from aqueous samples. *Analytica Chimica Acta* 667 (1-2), 71-76.
- Rainbow P.S., 1995. Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Marine Pollution Bulletin* 31 (4-12), 183-192.
- Rainbow P.S., 1997. Ecophysiology of trace metal uptake in crustaceans. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 44, 169-175.
- Rand G.M., Wells P.G., McCarthy L.S., 1995. Introduction to aquatic toxicology. In: Rand G.M. (Ed) *Fundamentals of Aquatic Toxicology. Effects, environmental fate and risk assessment*. USA, Taylor & Francis, pp. 3-67.
- Reeders H.H., Bij de Vaate A., 1990. Zebra mussels (*Dreissena polymorpha*): a new perspective for water quality management. *Hydrobiologia* 200-201, 437-450.
- Richardson B.J., Tse E.S.-C., De Luca-Abbott S.B., Martin M., Lam P.K.S., 2005. Uptake and depuration of PAHs and chlorinated pesticides by semi-permeable membrane devices (SPMDs) and green-lipped mussels (*Perna viridis*). *Marine Pollution Bulletin* 51 (8-12), 975-993.
- Richardson B.J., Zheng G.J., Tse E.S.-C., De Luca-Abbott S.B., Siu S.Y.M., Lam P.K.S., 2003. A comparison of polycyclic aromatic hydrocarbon and petroleum hydrocarbon uptake by mussels (*Perna viridis*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) in Hong Kong coastal waters. *Environmental Pollution* 122 (2), 223-227.
- Richardson B.J., Zheng G.J., Tse E.S.-C., Lam P.K.S., 2001. A comparison of mussels (*Perna viridis*) and semi-permeable membrane devices (SPMDs) for monitoring chlorinated trace organic contaminants in Hong Kong coastal waters. *Chemosphere* 45 (8), 1201-1208.

- Roditi H.A., Caraco N.F., Cole J.J., Strayer D.L., 1996. Filtration of Hudson River water by the zebra mussel (*Dreissena polymorpha*). *Estuaries* 19, 824-832.
- Røe Utvik T., Johnsen S., 1999. Bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the North Sea. *Environmental Science and Technology* 33 (12), 1963-1969.
- Roulier J.L., Belaud S., Coquery M., 2010. Comparison of dynamic mobilization of Co, Cd and Pb in sediments using DGT and metal mobility assessed by sequential extraction. *Chemosphere* 79, 839-843.
- Roulier J.L., Tusseau-Vuillemin M.H., Coquery M., Geffard O., Garric J., 2008. Measurement of dynamic mobilization of trace metals in sediments using DGT and comparison with bioaccumulation in *Chironomus riparius*: First results of an experimental study. *Chemosphere* 70 (5), 925-932.
- Røyset O., Rosseland B.O., Kristensen T., Kroglund F., Garmo Ø.A., Steinnes E., 2005. Diffusive gradients in thin films sampler predicts stress in brown trout (*Salmo trutta* L.) exposed to aluminum in acid fresh waters. *Environmental Science and Technology* 39 (4), 1167-1174.
- Sawlan J.J., Murray J.W., 1983. Trace metal remobilisation in the interstitial waters of red clay and hemipelagic marine sediments. *Earth and Planetary Science Letters* 64, 213-230.
- Scally S., Davison W., Zhang H., 2006. Diffusion coefficients of metals and metal complexes in hydrogels used in diffusive gradients in thin films. *Analytica Chimica Acta* 558, 222-229.
- Schintu M., Durante L., Maccioni A., Meloni P., Degetto S., Contu A., 2008. Measurement of environmental trace-metal levels in Mediterranean coastal areas with transplanted mussels and DGT techniques. *Marine Pollution Bulletin* 57 (6-12), 832-837.
- Schintu M., Marras B., Durante L., Meloni P., Contu A., 2010. Macroalgae and DGT as indicators of available trace metals in marine coastal waters near a lead-zinc smelter. *Environmental Monitoring and Assessment* 167 (1-4), 653-661.
- Simpson S.L., Batley G.E., 2003. Disturbances to metal partitioning during toxicity testing Fe(II)-rich estuarine pore waters and whole sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22, 424-432.
- Simpson S.L., Batley G.E., 2007. Predicting metal toxicity in sediments: A critique of current approaches. *Integrated Environmental Assessment and Management* 3, 18-31.
- Simpson S.L., Pryor I.D., Mewburn B., Batley G.E., Jolley D.F., 2002. Considerations for capping metal-contaminated sediments in dynamic estuarine environments. *Environmental Science & Technology* 36, 3772-3778.
- Simpson S.L., Yverneau H., Cremazy A., Jarolimek C.V., Price H.L., Jolley D.F., 2012. DGT-induced copper flux predicts bioaccumulation and toxicity to bivalves in sediments with varying properties. *Environmental Science and Technology* 46 (16), 9038-9046.
- Slaveykova V.I., Karadjova I.B., Karadjov M., Tsalev D.L., 2009. Trace metal speciation and bioavailability in surface waters of the Black Sea coastal area evaluated by HF-PLM and DGT. *Environmental Science and Technology* 43 (6), 1798-1803.
- Smedes F. (2007). Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels. In: Greenwood R., Mills G., Vrana B. (eds) *Comprehensive analytical chemistry*, vol 48. Elsevier, pp 407-448.
- Sochaczewski Ł., Davison W., Zhang H., Tych W., 2009. Understanding small-scale features in DGT measurements in sediments. *Environmental Chemistry* 6, 477-485.
- Sochaczewski Ł., Tych W., Davison B., Zhang H., 2007. 2D DGT induced fluxes in sediments and soils (2D DIFS). *Environmental Modeling & Software* 22, 14-23.
- Stanisière J.-Y., Sauzade D., Andral B., Beliaeff B., 2002. Bioaccumulation des contaminants chimiques chez *Mytilus galloprovincialis*: Etude de la covariance entre le facteur de concentration de contaminants organiques et métalliques et l'indice de condition des moules. Implication à la bio-surveillance active de la contamination côtière en milieux trophiquement hétérogènes : Exemple du réseau Rinbio. Novembre 2002- Rapport interne DEL/TL, 29 p.
- Stark J.S., Johnstone G.J., Palmer A.S., Snape I., Larner B.L., Riddle M.J., 2006. Monitoring the remediation of a near shore waste disposal site in Antarctica using the amphipod *Paramoera walkeri* and diffusive gradients in thin films (DGTs). *Marine Pollution Bulletin* 52 (12), 1595-1610.

- Stephenson M., Mackie G.L., 1989. A laboratory study of the effects of waterborne cadmium, calcium, and carbonate concentrations on cadmium concentrations in *Hyalella azteca* (Crustacea: Amphipoda). *Aquatic Toxicology* 15, 53-62.
- Stockdale A., Davison W., Zhang H., Hamilton-Taylor J., 2010. The association of cobalt with iron and manganese (oxyhydr)oxides in marine sediment. *Aquatic Geochemistry* 16, 575-585.
- Strom D., Simpson S.L., Jolley D.F., Batley G.E., Accounting for the influence of sediment particle size and organic carbon on toxicity of copper to benthic invertebrates in oxic/sub-oxic surface sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 30, 1599-1610.
- Stuijzand S.C., Kraak M.H.S., Wink Y.A., Davids C., 1995. Short-term effects of nickel on the filtration rate of the zebra mussel *Dreissena polymorpha*. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 54, 376-381.
- Sturve J., Hasselberg L., Fälth H., Celander M., Förlin L., 2006. Effects of North Sea oil and alkylphenols on biomarker responses in juvenile Atlantic cod (*Gadus morhua*). *Aquatic Toxicology* 78, 73-78.
- Sunda W.G., Huntsman S.A., 1991. The use of chemiluminescence and ligand competition with EDTA to measure copper concentration and speciation in seawater. *Marine Chemistry* 36, 1-4.
- Tan Q-G., Wang W-X., 2008. The influences of ambient and body calcium on cadmium and zinc accumulation in *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 1605-1613.
- Temminghoff E.J.M., Plette A.C.C., Van Eck R., Van Riemsdijk W.H., 2000. Determination of the chemical speciation of trace metals in aqueous systems by the Wageningen Donnan membrane technique. *Analytica Chimica Acta* 417, 149-157.
- Tilghman A., Garric J., Coquery M., 2009. La mesure des contaminants dans le biote : avantages et inconvénients pour la surveillance chimique du milieu continental, Cemagref.
- Town R.M., Filella M., 2000. Dispelling the myths: Is the existence of L1 and L2 ligands necessary to explain metal ion speciation in natural waters? *Limnology and Oceanography* 45, 1341-1357.
- Town R.M., Van Leeuwen H.P., 2002. Significance of wave form parameters in stripping chronopotentiometric metal speciation analysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 535, 11-25.
- Tusseau-Vuillemin M.H., Gilbin R., Bakkaus E., Garric J., 2004. Performance of diffusion gradient in thin films to evaluate the toxic fraction of copper to *Daphnia magna*. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23 (9), 2154-2161.
- Twiss M.R., Moffett J.W., 2002. Comparison of copper speciation in coastal marine waters measured using analytical voltammetry and diffusion gradient in thin-film techniques. *Environmental Science & Technology* 36, 1061-1068.
- Unsworth E.R., Warnken K.W., Zhang H., Davison W., Black F., Buffle J., Cao J., Cleven R., Galceran J., Gunkel P., Kalis E., Kistler D., Van Leeuwen H.P., Michel M., Noel S., Nur Y., Odzak N., Puy J., Vanriemsdijk W., Sigg L., Temminghoff E.J.M., Tercier-Waeber M-L., Toepperwien S., Town R.M., Weng L., Xue H., 2006. Model predictions of metal speciation in freshwaters compared to measurements by in situ techniques. *Environmental Science & Technology* 40, 1942-1949.
- Valette-Silver N., 1993. The use of sediment cores to reconstruct historical trends in contamination of estuarine and coastal sediment. *Estuaries* 16, 577-588.
- Van Hattum B., Korthals G., Van Straalen N.M., Govers H.A.J., Joosse E.N.G., 1993. Accumulation patterns of trace metals in freshwater isopods in sediment bioassays—Influence of substrate characteristics, temperature and pH. *Water Research* 27, 669-684.
- Varanasi U., Stein J.E., Nishimoto M., 1989. Biotransformation and deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in fish. In: Varanasi U. (Ed.), *Metabolism of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon in the Aquatic Environment*. CRC Press Inc., Boca Raton, pp. 93-150.
- Verboost P.M., Berntssen M.H.G., Kroglund F., Van Leeuwen H.P., 1999. Metal speciation dynamics and bioavailability: Inert and labile complexes. *Environmental Science & Technology* 33, 3743-3748.
- Vermeirssen E.L.M., Körner O., Schönenberger R., Suter M.J.-F., Burkhardt-Holm P., 2005. Characterization of environmental estrogens in river water using a three pronged approach: Active

and passive water sampling and the analysis of accumulated estrogens in the bile of caged fish. *Environmental Science and Technology* 39 (21), 8191-8198.

Verweij F., Booij K., Satumalay K., van der Molen N., van der Oost R., 2004. Assessment of bioavailable PAH, PCB and OCP concentrations in water, using semipermeable membrane devices (SPMDs), sediments and caged carp. *Chemosphere* 54 (11) 1675-1689.

Viarengo A., Canesi L., Mazzucotelli A., Ponzano E., 1993. Cu, Zn, and Cd content in different tissues of the Antarctic scallop *Adamussium colbecki*: Role of metallothionein in heavy metal homeostasis and detoxification. *Marine Ecology Progress Series* 95, 163-168.

Vignati D.A.L., Dworak T., Ferrari B., Koukal B., Loizeau J.L., Minouflet M., Camusso M.I., Polesello S., Dominik J., 2005. Assessment of the geochemical role of colloids and their impact on contaminant toxicity in freshwaters: an example from the Lambro-Po system (Italy). *Environmental Science and Technology* 39, 489-497.

Vrana B., Popp P., Paschke A., Schuurmann G., 2001. Membrane-Enclosed Sorptive Coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Analytical Chemistry* 73, 5191-5200.

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

Waltham N.J., Teasdale P.R., Connolly R.M., 2011. Contaminants in water, sediment and fish biomonitor species from natural and artificial estuarine habitats along the urbanized Gold Coast, Queensland. *Journal of Environmental Monitoring* 13 (12), 3409-3419.

Wang W.X., Fisher N.S., 1998. Assimilation efficiencies of chemicals contaminants in aquatic invertebrates: a synthesis. *Environmental Toxicology and Chemistry* 18, 2034-2045.

Wang W.X., Yan Q.L., Fan W., Xu Y., 2002. Bioavailability of sedimentary metals from a contaminated bay. *Marine Ecology Progress Series* 240, 27-38.

Warren L.A., Tessier A., Hare L., 1998. Modelling cadmium accumulation by benthic invertebrates in situ: the relative contributions of sediment and overlying water reservoirs to organism cadmium concentrations. *Limnology and Oceanography* 43, 1442-54.

Webb J.A., Keough M.J., 2002. Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): A comparison of techniques. *Marine Pollution Bulletin* 44 (3), 222-229.

Wegener J-W.M., van den Berg G.A., Stroomberg G.J., van Velzen M.J.M., 2002. The role of sediment-feeding oligochaete *Tubifex* on the availability of trace metals in sediment pore waters as determined by Diffusive Gradients in Thin films (DGT). *Journal of Soils and Sediments* 2, 71-76.

Wolska L., Rawa-Adkonis M., Namiesnik J., 2005. Determining PAHs and PCBs in aqueous samples: finding and evaluating sources of error. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382, 1389-1397.

Worms I.A.M., Wilkinson K.J., 2007. Ni uptake by a green algae. 2. Validation of equilibrium models for competition effects. *Environmental Science & Technology* 41, 4264-4270.

Wright D.A., 1980. Cadmium and calcium interactions in the freshwater amphipod *Gammarus pulex*. *Freshwater Biology* 10, 123-133.

Wu R.S.S., Lau T.C., Fung W.K.M., Ko P.H., Leung K.M.Y., 2007. An 'artificial mussel' for monitoring heavy metals in marine environments. *Environmental Pollution* 145 (1), 104-110.

Xue H., Sigg L., 2002. A review of competitive ligand-exchange voltammetric methods for speciation of trace metals in freshwater. ACS Symposium Series 2002, 336-370.

Xue H., Sunda W.G., 1997. Comparison of [Cu super(2+)] measurements in lake water determined by ligand exchange and cathodic stripping voltammetry and by ion-selective electrode. *Environmental Science & Technology* 31, 1902-1909.

Yakan S.D., Henkelmann B., Schramm K.-W., Okay O.S., 2011. Bioaccumulation depuration kinetics and effects of benzo(a)anthracene on *Mytilus galloprovincialis*. *Marine Pollution Bulletin* 63, 471-476.

Yates K., Pollard P., Davies I.M., Webster L., Moffat C.F., 2011. Application of silicone rubber passive samplers to investigate the bioaccumulation of PAHs by *Nereis virens* from marine sediments. *Environmental Pollution* 159 (12), 3351-3356.

Zauke G-P., 1982. Cadmium in Gammaridae (Amphipoda: Crustacea) of the rivers Werra and Weser—II: Seasonal variation and correlation to temperature and other environmental variables. *Water Research* 16, 785-792.

Zhang H., Davison W., 2000. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Analytical Chemistry* 72, 4447-4457.

Zhang H., Davison W., 2001. In situ speciation measurements. Using diffusive gradients in thin films (DGT) to determine inorganically and organically complexed metals. *Pure and Applied Chemistry* 2001 73, 9-15.

Zhang H., Davison W., Miller S., Tych W., 1995. In situ resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn and Cd in porewaters by DGT. *Geochimica Cosmochimica Acta* 59, 4181-4192.

Zhang H., Davison W., Mortimer R.J.G., Krom M.D., Hayes P.J., Davies I.M., 2002. Localised remobilisation of metals in a marine sediment. *Science of the Total Environment* 296, 175-187.

Zhang H., Zhao F.J., Sun B., Davison W., McGrath S.P., 2001. A New Method to Measure Effective Soil Solution Concentration Predicts Copper Availability to Plants. *Environmental Science and Technology* 35 (12), 2602-260.

Liste des tableaux

Tableau 1. Exemples de facteurs de bioconcentration du mercure et des polychlorobiphényles (PCB) dans le biote marin.	14
Tableau 2. Études menées dans le milieu naturel utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote.	20
Tableau 3. Contaminants mesurés lors des études menées dans le milieu naturel utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote.....	22
Tableau 4. Caractéristiques de l'échantillonnage et particularités des études menées dans le milieu naturel utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote.	24
Tableau 5. Études menées en laboratoire utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote.	26
Tableau 6. Contaminants mesurés lors de la réalisation d'études en laboratoire utilisant à la fois les techniques d'échantillonnage passif et la bioaccumulation par le biote. Particularités de ces études.	27
Tableau 7. Concentrations en éléments métalliques « labiles » mesurées dans les eaux par DGT lors d'études <i>in situ</i> en parallèle de biosurveillance.	36
Tableau 8. Concentrations en éléments métalliques mesurées dans le biote lors d'études <i>in situ</i> en parallèle de déploiement de DGT.	37
Tableau 9. Facteurs de bioconcentration des métaux dans les moules <i>Mytilus galloprovincialis</i> lors de la campagne RINBIO 2011 (Gonzalez <i>et al.</i> , 2012) et comparaison avec les données de la littérature.	40
Tableau 10. Facteurs de bioconcentration de composés organiques hydrophobes dans les moules <i>Mytilus galloprovincialis</i> lors de la campagne RINBIO 2011 (Gonzalez <i>et al.</i> , 2012) et comparaison avec les données de la littérature.	54

Liste des figures

- Figure 1. Domaines d'application des échantillonneurs passifs pour les composés organiques (Source : Mazzella et al., 2011 ; d'après Vrana et al., 2005). 17
- Figure 2. Seuils de coupure théoriques de différents échantillonneurs intégratifs et seuils de fractionnement des différents compartiments de l'environnement (dissous, colloïdes et matières en suspension) (Source : Mazzella et al., 2011 ; d'après Vrana et al., 2005 ; Allan et al., 2006 ; Lardy-Fontan et Lalere, 2010). 17
- Figure 3. Espèces métalliques mesurées avec certaines techniques de traitement et d'analyse des échantillons d'eau (Source : Gonzalez et al., 2012). 32
- Figure 4. Concentrations en aluminium "DGT-labile" (○) et inorganique (●) en fonction du pH de l'eau. Les courbes représentent la somme des espèces dissoutes en équilibre avec la phase $Al(OH)_3$ solide ($pK = 8,3$) pour deux températures (en haut, 8 °C ; en bas, 15 °C). (Source : Røyset et al., 2005). 33
- Figure 5. Variation des taux d'assimilation initiaux du Cd par *Gammarus pulex* ($\mu g \cdot g^{-1} \cdot L^{-1}$) en fonction des concentrations en Cd dissous $[Cd]_w$, inorganique $[Cd]_{inorg}$ et DGT-labile $[Cd]_{DGT}$ dans de l'eau minérale (●) et dans des milieux d'exposition contenant des ligands organiques : acide éthylènediaminetétraacétique à $10 \mu g \cdot L^{-1}$ (EDTA, ▲) et acide humique (HA, Δ) à 5 et $10 mg \cdot L^{-1}$. Les trois types de traitements avec des ligands organiques sont étiquetés avec leur distance de Cook à la valeur mesurée dans l'eau minérale. Les barres d'erreur verticales représentent les intervalles de confiance de 95% des flux d'assimilation initiaux. Les barres d'erreur horizontales représentent 6 fois l'écart-type pour $[Cd]_w$ et $[Cd]_{DGT}$. (Source : Pellet et al., 2009) 35
- Figure 6. Taux d'assimilation initial ϕ du cuivre en fonction de (a) la concentration totale en Cu dissous et (b) la concentration en Cu « DGT-labile » dans différents milieux : ◇ = eau minérale ; □ = EDTA (50%) ; ▲ = acide humique ($3,6 mg \cdot L^{-1}$ de C) ; ◻ = acide humique ($1,7 mg \cdot L^{-1}$ de C) ; Δ = acide humique ($1 mg \cdot L^{-1}$ de C) ; ● = extrait de rivière - fraction transphilique ($2 mg \cdot L^{-1}$ de C) ○ = extrait de rivière - fraction hydrophobique ($2 mg \cdot L^{-1}$ de C). La droite de régression a été obtenue avec les données dans l'eau minérale. Les barres d'erreur représentent les écart-types ($n = 3$). (Source : Ferreira et al., 2008) 41
- Figure 7. Concentrations en ^{62}Ni dissous, labile, inorganique et libre en fonction des teneurs en matière organique dissoute (DOC) dans le milieu d'exposition. Les teneurs en Ni dissoutes ont été mesurés durant 48 h d'exposition ($n=5$). Les teneurs en Ni labiles ont été évalués par DGT avant l'exposition ($n=3$). Les barres d'erreur représentent les écart-types. Les teneurs en Ni inorganique et libre ont été estimés à l'aide du modèle WHAM (*Windermere humic aqueous model*). (Source : Bougeault et al., 2012). 42
- Figure 8. Influence du Zn (A), Ca (B) et du carbone organique dissous (DOC ; C) sur le taux d'assimilation du Ni (k_u) et les taux de filtration associés (FR_{app}). Les valeurs moyennes de k_u sont représentées par des triangles. Les barres d'erreur représentent les écart-types ($n=20$). Les différentes lettres (a, b, c) montrent des différences statistiques significatives (z test, $p < 0,05$). Afin de pouvoir comparer les taux de filtration, les FR_{app} ont été normalisés par le FR_{app} dans le milieu de référence. Les FR_{app} relatifs sont représentés par les histogrammes hachurés. Ils n'ont pas pu être déterminés avec Zn. Une série de mesures a été réalisé pour étudier l'influence du Ca. 3 séries ont été réalisées pour étudier l'influence du carbone organique dissous. 43
- Figure 9. Diagramme schématique du modèle de liaison entre le cuivre et une branchie de truite. Les nombres représentent les constantes conditionnelles de liaison (Source : Luider et al., 2004). 46