

# ***Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins***

## **VEILLE-POP**

### ***Rapport final***

**Catherine Munschy, Céline Tixier, Charles Pollono,  
Nadège Bely, Karine Héas-Moisan, Nathalie Olivier**

**IFREMER Nantes**

**Autres contributeurs: Cellule ROCCH, Laboratoires  
côtiers (voir page de garde)**

**Février 2018**



*Avec le soutien de*

**AGENCE FRANÇAISE  
POUR LA BIODIVERSITÉ**

**MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT**

## Contexte de programmation et de réalisation

Ce document présente les résultats de l'action n°12 de la convention IFREMER-ONEMA 2017 portant sur la contamination des mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en 2016 par des contaminants organiques émergents persistants. Depuis 2010, les contaminants ciblés dans cette étude sont les retardateurs de flamme bromés (RFB) -polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododécane (HBCDD)- et les composés perfluorés (PFC). A partir de 2012, des RFB utilisés en remplacement de certains mélanges techniques de PBDE, ainsi que certains RFB historiques, ont été également recherchés. Depuis 2013, les contaminants ciblés ont été également étendus aux muscs synthétiques, composés aromatiques industriels utilisés dans de nombreux produits d'hygiène (parfums, shampoings, savons...) et d'entretien ménager. Ce rapport présente les résultats obtenus pour l'ensemble de ces composés dans les échantillons prélevés en 2016 sur l'ensemble des sites, incluant ceux de Méditerranée (non suivis en 2015).

Cette étude pluri-annuelle a été coordonnée et réalisée par le LBCO du Centre IFREMER de Nantes. Elle s'inscrit dans une démarche plus générale de suivi des niveaux et tendances de la contamination chimique des zones côtières menée à l'IFREMER depuis 1979, et bénéficie ainsi des acquis opérationnels de cette surveillance. Cette étude se focalise sur des substances émergentes non suivies en routine dans les programmes de surveillance et pour lesquelles très peu (ou pas) de données pour le milieu marin sont disponibles au niveau national. Les résultats de cette étude contribuent à l'amélioration des connaissances sur les contaminants émergents, en fournissant des données sur leur occurrence en milieu marin.

### Les auteurs

Catherine Munsch, Cadre de recherche Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques (LBCO) catherine.munsch@ifremer.fr	IFREMER Département Ressources Biologiques et Environnement (RBE) Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie (BE) Rue de l'Île d'Yeu BP 21105 44311 Nantes Cedex 3
Céline Tixier, Cadre de recherche Charles Pollono, <i>Ingénieur chimie analytique</i> Nadège Bely, Karine Héas-Moisán, Nathalie Olivier <i>Techniciennes analyses chimiques</i>	
Même affiliation	
Anne Grouhel-Pellouin, <i>Responsable Réseau Observation Contamination Chimique (ROCCH)</i> RBE-BE	
Christian Bechemin, Christophe Brach-Papa, Nathalie Cochenne-Laureau, Coralie Connes, Raoul Gabellec, François Galgani, Laure Gouriou, James Grizon, Alain Lefebvre, Hélène Oger-Jeanneret, Marie-Pierre Halm-Lemmeille, Claude Le Bec, Luc Lebrun, Françoise Marco-Miralles, Charlotte Mary, Dimitri Morin, Dominique Munaron, Emmanuelle Roque d'Orbcastel, Anne Schmitt, Françoise Verin	Département Océanographie et Dynamique des Ecosystèmes (ODE) Laboratoires Environnement Ressources IFREMER

### Les correspondants

**AFB** : Pierre-François Staub, [pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr](mailto:pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr)

**Partenaire** : Catherine Munsch, IFREMER, [cmunsch@ifremer.fr](mailto:cmunsch@ifremer.fr)

**Référence du document** : Munsch C., Tixier C., Pollono C., Bely N., Héas-Moisán K., Olivier N., 2018. Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins – Veille-POP. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2017, 53 pages.

<b>Droits d'usage :</b>	<b>Accès restreint. L'utilisation des données communiquées dans ce rapport à des fins de publication est proscrite sans autorisation préalable des auteurs.</b>
<b>Couverture géographique :</b>	<b>Côtes françaises métropolitaines</b>
<b>Niveau géographique :</b>	<b>National</b>
<b>Niveau de lecture :</b>	<b>Experts, chercheurs, opérateurs de la surveillance</b>
<b>Nature de la ressource :</b>	<b>Document</b>

## SOMMAIRE

1	Contexte et objectifs .....	9
1.1	Contexte.....	9
1.2	Objectifs .....	9
2	Stratégies et méthodes d'étude.....	9
2.1	Contaminants étudiés .....	9
2.1.1	Les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE) .....	9
2.1.2	Les Retardateurs de Flamme Bromés non PBDE .....	11
2.1.3	L'Hexabromocyclododécane (HBCDD) .....	13
2.1.4	Les composés perfluorés (PFC) .....	14
2.1.5	Les muscs synthétiques.....	15
2.2	Stratégie de prélèvement.....	17
2.3	Stratégie d'échantillonnage .....	18
2.4	Préparation et conditionnement des échantillons .....	18
2.5	Protocoles analytiques.....	18
2.5.1	Les Retardateurs de Flamme Bromés .....	19
2.5.2	Les muscs synthétiques.....	20
2.5.3	Les composés perfluorés .....	20
3	Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination .....	21
3.1	Contamination par des RFB réglementés, les PBDE .....	21
3.1.1	Niveaux de contamination.....	21
3.1.2	Empreintes .....	23
3.2	Contamination par les nouveaux RFB .....	24
3.2.1	BTBPE.....	24
3.2.2	DBDPE .....	26
3.3	Contamination par les RFB historiques .....	27
3.3.1	HBB .....	27
3.3.2	BB-153 .....	29
3.4	Contamination par l'HBCDD .....	30
3.4.1	Niveaux de contamination.....	30
3.5	Analyse comparative de la contamination par les RFB .....	33
3.6	Contamination par les PFC.....	34
3.6.1	Niveaux .....	34
3.6.2	Empreintes .....	37
3.7	Contamination par les muscs synthétiques .....	38
4	Conclusions et perspectives.....	41
	Annexe 1 .....	48
	Annexe 2 .....	49

**Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins**  
*Munsch C., Tixier C., Pollono C., Bely N., Héas-Moisan K., Olivier N.*

**Liste des abréviations utilisées**

AHTN : Tonalide

BB-153 : 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle

BTBPE : 1,2-bis(2,4,6-tribromophénoxy)éthane

DBDPE : Décabromodiphényl éthane ou 1,2-bis (pentabromodiphényl)éthane

HBB : Hexabromobenzene

HBCDD: Hexabromocyclododécane

HHCB : Galaxolide

LBCO : Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques

LQ : Limite de Quantification

MK : Musk Ketone (musc cétone)

MX : Musc Xylène

OSPAR : « Oslo-Paris » (Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est)

PBDE : PolyBromoDiphénylEther

PFC: Composés perfluorés

ph : poids humide

pl : poids lipides

POP : Polluant Organique Persistant

ps : poids sec

RFB : Retardateur de Flamme Bromé

RNO : Réseau National d'Observation de la contamination chimique

ROCCH : Réseau d'Observation de la Contamination CHimique

STEP : STation d'EPuration des eaux usées

UNEP : United Nations Environment Programme (Programme des Nations Unies pour l'Environnement)

## Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins

Munsch C., Tixier C., Pollono C., Bely N., Héas-Moisan K., Olivier N.

### Résumé

La présente étude avait pour objectif de déterminer les niveaux et les empreintes de contamination de l'environnement marin côtier par des contaminants organiques persistants, bioaccumulables et toxiques. Les contaminants recherchés, dont certains sont considérés comme substances d'intérêt émergent, sont des retardateurs de flamme bromés (RFB) : PBDE (polybromodiphényléthers) et leurs composés de remplacement BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane) et DBDPE (décabromodiphényl éthane), des RFB historiques HBB (hexabromobenzène) et BB-153 (2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle), HBCDD (hexabromocyclododécane), ainsi que des PFC (composés perfluorés). Cette étude a également permis de faire un état des lieux de la contamination du littoral par les muscs synthétiques. La distribution géographique de la contamination a été étudiée sur les trois façades métropolitaines dans des mollusques filtreurs (moules et huîtres) utilisés comme espèces intégratrices de la contamination.

En 2016, les concentrations en BDE-47, congénère majoritaire dans les échantillons, étaient comprises entre 0.071 ng g<sup>-1</sup> ps en Baie d'Arcachon (Atlantique) et 0.826 ng g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de la Seine (Manche). L' $\alpha$ -HBCDD était détecté à des concentrations comprises entre 0.056 ng g<sup>-1</sup> ps en estuaire de Vilaine (Atlantique) et 1.83 ng g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de la Nivelle (Atlantique). Les nouveaux RFB, BTBPE et DBDPE, montrent quant à eux des niveaux 13-23 fois inférieurs à ceux du BDE-47, avec des valeurs comprises entre 3.3 pg g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de la Vilaine et 86.3 pg g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de la Seine et entre 10.9 pg g<sup>-1</sup> ps sur le site ouest Cotentin (Manche) et 102 pg g<sup>-1</sup> ps en baie de Marseille, respectivement. Les RFB historiques (HBB, BB-153) présentent quant à eux des niveaux médians de 123 pg g<sup>-1</sup> ps et 172 pg g<sup>-1</sup> ps, respectivement. Les contaminants recherchés ont été retrouvés dans la grande majorité des échantillons prélevés en 2016, indiquant la contamination globale du littoral métropolitain par ces composés avec toutefois une fréquence de détection moins élevée pour certains congénères de PBDE (BDE-183 à 60%) ainsi que pour le DBDPE (50%). Les résultats obtenus montrent que l'estuaire de la Seine en Manche reste un site caractérisé par de fortes concentrations pour la majorité des composés. Toutefois, plusieurs RFB montrent des concentrations maximales sur d'autres sites tels que l'estuaire de la Nivelle pour l'HBCDD ou le Golfe de Fos pour le BB-153. La façade Méditerranéenne présente également des concentrations plus élevées que celles de la façade Atlantique.

Les empreintes moyennes de la contamination en PBDE sont similaires à celles observées les années précédentes : elles sont dominées par les congénères tétra- et penta-bromés BDE-47, BDE-49, BDE-99, et BDE-100. Ces résultats concordent avec les empreintes déterminées dans les mollusques de diverses régions du monde. Bien que dans le mélange technique d'HBCDD, l'isomère  $\gamma$  soit prépondérant, ce composé est présent dans les mollusques majoritairement sous la forme de son isomère  $\alpha$ . Pour les PFC, le PFOS (perfluorooctane sulfonate) est identifié dans tous les échantillons à des concentrations comprises entre 0.032 ng g<sup>-1</sup> ps en Corse (Méditerranée) à 1.00 ng g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de la Gironde (Atlantique). Comme en 2015, les PFCA à longues chaînes carbonées (PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) ont été détectés dans un plus grand nombre d'échantillons que les années précédentes et à des niveaux compris entre 0.028 ng g<sup>-1</sup> ps (PFUnA à l'Aber Benoit, Manche) et 3.193 ng g<sup>-1</sup> ps (PFTrDA) dans le golfe de Fos (Méditerranée). Il apparaît une évolution des profils en PFC en 2016, le PFOS tendant à diminuer alors que la présence des PFCA devient plus importante, en réponse à l'arrêt de production du PFOS conjointement à l'apport de PFCA à longues chaînes dans le milieu marin. Globalement, les niveaux de contamination de l'ensemble des contaminants montrent une stabilisation voire une légère diminution au cours des dernières années.

Les deux muscs polycycliques, le galaxolide (HHCB) et le tonalide (AHTN), sont les composés majoritairement identifiés dans tous les échantillons prélevés en 2016 à des concentrations pouvant atteindre respectivement 4.3 (embouchure de l'Hérault) et 6.9 (estuaire de la Nivelle) ng g<sup>-1</sup> ps (valeur médiane : 1.1 et 0.6 ng g<sup>-1</sup> ps). Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone - valeur médiane : 0.03 et 0.06 ng g<sup>-1</sup> ps) sont nettement inférieurs à ceux observés pour les muscs polycycliques. Les concentrations observées sur le littoral sont très hétérogènes : l'estuaire de la Nivelle et la Baie de Seine apparaissent comme les sites les plus impactés par les muscs synthétiques. La Baie de Marseille paraît également particulièrement impactée par ces contaminants. Excepté dans les estuaires de la Nivelle et de la Gironde, les niveaux de contamination déterminés pour chacun des muscs sur les échantillons prélevés en 2016 sont nettement inférieurs à ceux déterminés sur les années précédentes, essentiellement en raison d'une forte diminution des concentrations en HHCB.

### Mots clés (thématique et géographique)

Contaminants organiques persistants, substances émergentes, mollusques marins, zones côtières françaises, niveaux, distribution, empreintes

## Contamination levels of selected emerging pollutants in the marine environment

Munschy C., Tixier C., Pollono C., Bely N., Héas-Moisan K., Olivier N.

### Abstract

The aim of this study was to determine the levels and congener patterns of contamination of the coastal marine environment by persistent organic contaminants, which are bioaccumulable and toxic. The study contaminants, some of which considered as substances of emerging concern, were the brominated flame retardants (BFRs) PBDEs (polybrominated diphenyl ethers) and their replacement compounds BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane) and DBDPE (decabromodiphenyl ethane), as well as historical BFRs, HBB (hexabromobenzene) and BB-153 (2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphenyl), HBCDD (hexabromocyclododecane) and PFCs (perfluorinated compounds). The contamination of the French coastal marine environment by synthetic musks was also carried out. The geographical distribution of the contamination was studied in filter-feeding molluscs (mussels and oysters) collected in 2016 on the coasts of the English Channel, the Atlantic and the Mediterranean and used as bioindicators of contamination.

In 2016, BDE-47 (the predominant congener in our samples) concentrations were between 0.071 ng g<sup>-1</sup> dry weight (dw) in Arcachon Bay (Atlantic) and 0.826 ng g<sup>-1</sup> dw (Seine estuary, English Channel).  $\alpha$ -HBCDD was detected at levels of between 0.056 ng g<sup>-1</sup> dw in Vilaine estuary (Atlantic) and 1.83 ng g<sup>-1</sup> dw in La Nivelle estuary (Atlantic). Novel BFRs (BTBPE and DBDPE) exhibited concentrations that were around 13-23 times lower than those of BDE-47, with values ranging between 3.3 pg g<sup>-1</sup> dw in Vilaine estuary and 86.3 pg g<sup>-1</sup> dw in Seine estuary (English Channel) and between 10.9 pg g<sup>-1</sup> dw in West Cotentin (English Channel) and 102 pg g<sup>-1</sup> dw in Marseille Bay, respectively. Historical BFR (BB-153 and HBB) median concentrations were 123 pg g<sup>-1</sup> dw and 172 pg g<sup>-1</sup> dw, respectively. Most contaminants could be detected in the majority of the samples, indicating the widespread contamination of the French coastal environment. However, some contaminants were detected at a lower frequency (BDE-183 at 60%) and DBDPE (55%). The results showed that samples from the Seine estuary were still characterized by high contamination levels for most contaminants. However, various BFRs exhibited high concentrations as for example HBCDD in the Nivelle estuary or BB-153 in the Gulf of Fos. The Mediterranean coast exhibits higher contamination levels than the Atlantic.

PBDE congener patterns were dominated by the tetra- and penta- brominated congeners BDE-47, BDE-49, BDE-99 and BDE-100, as reported in the literature from countries worldwide. Despite the fact that  $\gamma$ -HBCDD is the predominant isomer in HBCDD technical product,  $\alpha$ -HBCDD isomer was mostly detected in molluscs, in relation to different assimilation and metabolism in biota depending on isomers. Among PFCs, PFOS was identified in all samples at concentrations ranging from 0.032 ng g<sup>-1</sup> dw in Corsica (Mediterranean) and 1.00 ng g<sup>-1</sup> dw in the Gironde estuary (Atlantic). Similarly to 2015, long-chain PFCAs (PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) were detected in more samples than in previous years, at levels of between 0.028 ng g<sup>-1</sup> dw (PFUnA in Aber Benoit, English Channel) to 3.193 ng g<sup>-1</sup> dw (PFTrDA in Gulf of Fos, Mediterranean). A shift in PFAS profiles from PFOS to long-chain PFCAs was identified and may reflect the PFOS production phase-out combined with continuous inputs of PFCAs into the marine environment. Globally, the levels of contamination of all contaminants tend to level-off or slightly decrease.

The two polycyclic musks, galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN), were the predominant synthetic musks identified in all samples at levels reaching 4.3 and 6.9 ng g<sup>-1</sup> dw (median value: 1.1 and 0.6 ng g<sup>-1</sup> dw) in Hérault Bay (Mediterranean) and La Nivelle estuary (Atlantic) Respectively. The contamination levels observed for the two nitro musks (musk xylene and musk ketone - median values: 0.03 and 0.06 ng g<sup>-1</sup> dw) were significantly lower than those observed for polycyclic musks. Large variations in contamination levels were found between samples: La Nivelle estuary (Atlantic) and the Seine Bay (English Channel) appeared to be the most impacted sites by synthetic musks. The contamination level observed in Marseille Bay (Mediterranean) was also quite significant. At each site (except in both La Nivelle and Gironde estuaries), the contamination levels determined for each musk in samples collected in 2016 were definitely lower than the one determined in the previous years, due to a significant decrease of HHCB contamination level.

### Key words (thematic and geographical area)

Persistent organic contaminants, emerging substances, marine molluscs, French coastal zones, levels, distribution, patterns

## **Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins** *Munsch C., Tixier C., Pollono C., Bely N., Héas-Moisan K., Olivier N.*

### **Synthèse pour l'action opérationnelle**

#### **Contexte général**

La présente étude s'inscrit dans une problématique générale d'acquisition de connaissances sur la contamination de l'environnement marin côtier par des substances d'intérêt émergent. Au sens de la définition donnée par le réseau européen NORMAN, une substance émergente est une substance qui a été détectée dans l'environnement mais qui n'est pas incluse dans des programmes de surveillance de routine et dont le comportement, le devenir et les effets sont mal connus.

Les contaminants ciblés dans cette étude sont des contaminants organiques hydrophobes qui présentent des caractéristiques de persistance, bioaccumulation et toxicité. Ces substances font partie de diverses listes de substances prioritaires et représentent des familles de contaminants chimiques dont les usages et/ou la régulation en termes d'émission ou de production diffèrent. Ainsi, les retardateurs de flamme bromés (RFB), les polybromodiphényléthers (PBDE, substance dangereuse prioritaire de la DCE) et l'hexabromocyclododécane (HBCDD, substance dangereuse prioritaire de la DCE depuis 2013) ainsi que les composés perfluorés (PFC) incluant les PFCA (acides perfluorocarboxyliques) et PFSA (acides perfluorosulfoniques, dont le PFOS, substance dangereuse prioritaire de la DCE depuis 2013) comportant de 4 à 14 atomes de carbone, ont été déterminés dans des échantillons de mollusques intertidaux sur l'ensemble du littoral métropolitain. A partir de 2012, des RFB utilisés en remplacement de certains mélanges techniques de PBDE, ainsi que certains RFB historiques, ont été également recherchés.

Depuis 2013, les contaminants ciblés ont été également étendus aux muscs synthétiques, composés aromatiques industriels utilisés dans de nombreux produits d'hygiène (parfums, shampoings, savons...) et d'entretien ménager. Quatre composés, principalement retrouvés dans les organismes aquatiques en eau douce ou en milieu marin, ont été recherchés : deux muscs nitrés (le musc xylène - MX et le musc cétone - MK) et deux muscs polycycliques (la tonalide - AHTN et la galaxolide - HHCB), qui représentaient à eux seuls 95% du marché en 2004. Les muscs synthétiques font ainsi de plus en plus l'objet d'une attention particulière. Le MX, considéré comme une substance potentiellement persistante, bioaccumulable et toxique, est ainsi inscrit depuis 1998 sur la liste des substances devant faire l'objet d'actions prioritaires dans le cadre de la protection de l'environnement marin selon la Commission OSPAR (Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est). En 2011, la commission Européenne, au titre du règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) a considéré MX comme une substance très persistante et très bioaccumulable et a donc décidé de l'interdire (EC, 2011). Par ailleurs, en France, le Comité Experts Priorisation (CEP), structure d'expertise nationale mise en place en 2010 par l'Ineris et l'Onema, a récemment considéré qu'en raison de leur large utilisation dans les produits ménagers et d'hygiène et du manque de données d'occurrence dans les milieux, les muscs polycycliques devaient être pris en considération pour une possible inclusion dans la liste des « substances pertinentes à surveiller » pour le second cycle DCE (2016-2021) (Dulio et Andres, 2014).

Dans ce rapport, les résultats obtenus concernent donc: i) les polybromodiphényléthers (PBDE, substance prioritaire dangereuse de la DCE), ii) les composés utilisés en remplacement des PBDE interdits d'usage depuis 2004 (penta- et octa-BDE) : le BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane) et le DBDPE (decabromodiphényl éthane) respectivement. iii) des retardateurs de flamme bromés historiques, c'est à dire utilisés dans le passé, (HBB -hexabromobenzène et BB-153 -2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle), iv) l'HBCDD (hexabromocyclododécane), retardateur de flamme bromé non réglementé, v) les PFC (composés perfluorés) et vi) quatre muscs synthétiques (MX, MK, HHCB et AHTN).

#### **Objectifs généraux**

Les objectifs généraux du projet visent à acquérir de nouvelles connaissances sur l'état de la contamination de l'environnement marin côtier métropolitain par des contaminants pour lesquels les données sont peu nombreuses, grâce à l'utilisation de mollusques filtreurs reconnus comme espèces intégratrices de la contamination. Les données obtenues permettront également, à terme, d'inscrire ces connaissances dans la durée et d'évaluer l'évolution temporelle de la contamination.

Les objectifs spécifiques de cette action sont principalement de :

- Déterminer les niveaux et empreintes de la contamination de l'environnement côtier par des contaminants organiques émergents (retardateurs de flamme bromés, composés perfluorés, muscs synthétiques) en utilisant les mollusques marins intertidaux ;
- Disposer de méthodes analytiques adaptées aux analyses de ces contaminants présents le plus souvent à des niveaux faibles dans les mollusques marins ;
- Déterminer la distribution géographique de la contamination sur le littoral métropolitain ;
- Apporter des données récurrentes dans un objectif de suivi temporel de la contamination ;
- Situer les niveaux de contamination des côtes françaises par rapport aux niveaux européens.

### **Méthodologie**

La stratégie d'étude choisie s'appuie sur des stratégies de prélèvement (choix des sites géographiques, choix des espèces, période) et d'échantillonnage robustes, ainsi que sur des méthodes analytiques éprouvées. Ainsi, afin d'obtenir une couverture spatiale géographiquement représentative. Les zones d'apports anthropiques continentaux majeurs (estuaires, delta, lagunes, zones industrielles) des trois façades métropolitaines ont été couvertes, de même que des zones placées sous plus faible influence des apports anthropiques d'origine continentale. Ces sites bénéficient de la connaissance de terrain et de l'expérience acquise à l'IFREMER dans le cadre du ROCCH.

Les mollusques choisis sont les mollusques filtreurs moule (*Mytilus edulis* et *Mytilus galloprovincialis*) ou huître (*Crassostrea gigas*). Ces espèces sont utilisées comme matrices intégratrices de la contamination et sont recommandées par la Commission OSPAR pour le suivi des niveaux et tendances de la contamination chimique. Ils constituent de bons indicateurs de la contamination de l'environnement : fixes, ils sont représentatifs de la contamination de leur environnement proche, ils bioaccumulent les contaminants hydrophobes et ne dégradent pas (ou peu) les contaminants étudiés dans cette étude. Afin de s'affranchir des variations de concentrations en contaminants liées à la physiologie de l'animal, les mollusques sont collectés en dehors de la période de reproduction (novembre). Ces spécifications sont détaillées dans les lignes directrices OSPAR pour la surveillance des contaminants dans le biote (OSPAR, 2012) et dans le document de prescription Ifremer pour le prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques (Claisse, 2007).

### **Principaux acquis**

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont mis en évidence une contamination des mollusques marins filtreurs par différentes familles de contaminants organiques persistants organohalogénés considérés comme émergents. Les RFB recherchés ont été retrouvés dans la grande majorité des échantillons prélevés en 2016, indiquant la contamination globale du littoral métropolitain par ces composés, avec toutefois une fréquence de détection moins élevée pour certains congénères de PBDE (BDE-183 à 60%) ainsi que pour le DBDPE (50%). Les niveaux de contamination montrent des différences importantes entre composés. Ainsi, les PBDE et l'HBCDD montrent les niveaux les plus élevés, alors que les nouveaux RFB (BTBPE et DBDPE) utilisés en remplacement des PBDE interdits d'utilisation sont présents à des niveaux 10 à 20 fois plus faibles en moyenne que le BDE-47.

En 2016, la distribution géographique des niveaux de contamination des RFB étudiés montre que l'estuaire de la Seine en Manche reste un site caractérisé par de fortes concentrations pour la majorité des composés. Toutefois, plusieurs RFB montrent des concentrations maximales sur d'autres sites tels que l'estuaire de la Nivelle pour l'HBCDD ou le Golfe de Fos pour le BB-153. La façade Méditerranéenne présente également des concentrations plus élevées que celles de la façade Atlantique. Les concentrations les plus élevées sont donc associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle.

Les données acquises au cours des sept dernières années (2010-2016) ont mis en évidence une stabilisation voir une diminution de la contamination des côtes par les PBDE, l'HBCDD et la plupart des autres BFR étudiés. Cependant, il est parfois difficile de généraliser pour l'ensemble des sites et des composés, les variations inter-annuelles pouvant montrer des augmentations pour certains composés sur certains sites et des diminutions pour d'autres. Par ailleurs, certains sites fortement contaminés sur l'ensemble des années sont identifiés (Golfe de Fos, estuaire de la Nivelle). La poursuite d'un suivi temporel à long terme sur le littoral est nécessaire pour statuer sur l'évolution temporelle de la contamination par ces composés.

Parmi les PFC, le PFOS est identifié dans tous les échantillons à des niveaux supérieurs à ceux des PBDE et HBCDD. Ses concentrations montrent une diminution dans le temps sur l'ensemble des sites. Les PFCA à longue chaîne carbonée (PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) sont également détectés

dans l'ensemble des échantillons à des concentrations qui sont d'un même ordre de grandeur que celles du PFOS. Il apparaît donc une évolution des profils en PFC en 2016, le PFOS tendant à diminuer alors que la présence des PFCA devient plus importante.

Cette étude a également permis de poursuivre l'état des lieux de la contamination du littoral par les muscs synthétiques sur dix-sept sites dont 8 situés en zones estuariennes. Les deux muscs polycycliques, le galaxolide (HHCB) et le tonalide (AHTN), sont les composés majoritairement identifiés dans tous les échantillons prélevés en 2016 à des concentrations pouvant atteindre respectivement 4.3 (embouchure de l'Hérault) et 6.9 (estuaire de la Nivelle) ng g<sup>-1</sup> ps (valeur médiane : 1.1 et 0.6 ng g<sup>-1</sup> ps). Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone - valeur médiane : 0.03 et 0.06 ng g<sup>-1</sup> ps) sont nettement inférieurs à ceux observés pour les muscs polycycliques. Les concentrations observées sur le littoral sont très hétérogènes : l'estuaire de la Nivelle et la Baie de Seine apparaissent comme les sites les plus impactés par les muscs synthétiques. La Baie de Marseille paraît également particulièrement impactée par ces contaminants. Excepté dans les estuaires de la Nivelle et de la Gironde, les niveaux de contamination déterminés pour chacun des muscs sur les échantillons prélevés en 2016 sont nettement inférieurs à ceux déterminés sur les années précédentes, essentiellement en raison d'une forte diminution des concentrations en HHCB. Les concentrations ont particulièrement diminué en Baie de Seine par rapport à leur valeur maximale déterminée en 2013 (d'un facteur 9 en estuaire de Seine et 13 à Antifer). La poursuite d'un suivi temporel sur cette zone permettra de confirmer ou non cette diminution de la contamination.

Les résultats acquis concourent à l'amélioration des connaissances sur les polluants émergents, s'inscrivant ainsi dans un contexte plus général concernant les substances émergentes au sein du Plan National sur les Micropolluants dans les milieux aquatiques, également en lien avec le réseau européen NORMAN. Ainsi, les résultats mettent à disposition des informations sur l'occurrence de substances émergentes au niveau national en milieu marin, et permettent de définir des actions prioritaires pour le suivi de ces substances dans l'environnement, notamment sur le choix des substances à étudier. Les données constituent une base environnementale pour le suivi des niveaux et tendances de la contamination des zones côtières par les substances émergentes.

Par ailleurs, les stratégies mises en œuvre dans ce projet fournissent un guide pour mener des études similaires en s'appuyant sur des stratégies de prélèvement, d'échantillonnage et d'analyse éprouvées.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont été archivés dans la base de données Quadrige<sup>2</sup> de l'IFREMER, permettant ainsi leur pérennisation et leur accès selon les modalités d'accès à la base. De plus, lorsqu'ils sont opportuns, des transferts automatiques peuvent être réalisés vers la base de données Empodat de Norman (Contribution à la priorisation des substances et à la prise en compte des données chimiques du milieu marin dans les exercices de priorisation).

Pour les substances concernées, ces données ont pu être comparées aux Normes de Qualité Environnementales (NQE) dans le biote, en veillant toutefois au fait que les NQE sont le plus souvent définies pour des niveaux trophiques supérieurs à celui des mollusques (poissons).

### ***Pour en savoir plus***

Munsch C., Marchand P., Venisseau A., Veyrand B., Zendong Z., 2013. Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere*, 91, 233-240.

Munsch C., Tixier C., Héas-Moisan K., Olivier N., 2014. Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin – Emergent-Mer. Rapport final convention ONEMA-IFREMER 2013, 45 pages.

Munsch C., Olivier N., Veyrand B., Marchand P., 2015. Occurrence of legacy and emerging halogenated organic contaminants in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere* 118, 329-335.

Munsch C., Tixier C., Pollono C., Héas-Moisan K., Olivier N., 2016. Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins – Veille-POP. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2016, 48 pages.

Munsch C., Tixier C., Pollono C., Bely N., Héas-Moisan K., Olivier N., 2017. Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins – Veille-POP. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2016, 50 pages.

Contact : [cmunschy@ifremer.fr](mailto:cmunschy@ifremer.fr)

# 1 Contexte et objectifs

## 1.1 Contexte

La présente étude s'inscrit dans une problématique générale d'acquisition de connaissances sur la contamination de l'environnement marin côtier par des contaminants organiques hydrophobes persistants considérés comme polluants émergents. Au sens de la définition donnée par le réseau européen NORMAN, une substance émergente est une substance qui a été détectée dans l'environnement mais qui n'est pas incluse dans des programmes de surveillance de routine et dont le comportement, le devenir et les effets sont mal connus.

Les contaminants ciblés dans cette étude sont des contaminants organiques hydrophobes qui présentent des caractéristiques de persistance, bioaccumulation et toxicité. Ainsi, les contaminants retardateurs de flamme bromés (RFB) -polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododécane (HBCDD)- et les composés perfluorés (PFC) ont été déterminés dans des échantillons de mollusques intertidaux sur l'ensemble du littoral métropolitain. Ces substances font partie de diverses listes de substances prioritaires et représentent des familles de contaminants chimiques dont les usages et/ou la régulation en termes d'émission ou de production diffèrent.

Certains mélanges techniques de PBDE ayant été interdits d'utilisation depuis 2004, les RFB utilisés en remplacement de ceux-ci ont été également recherchés. Les données obtenues apportent des informations nouvelles sur les niveaux de contamination de l'environnement marin par des contaminants pour lesquels très peu de données sont disponibles. Elles permettent également, à terme, d'inscrire ces connaissances dans la durée et d'évaluer l'évolution temporelle de la contamination. En parallèle, des RFB historiques, c'est à dire utilisés dans le passé, (HBB - hexabromobenzène et BB-153 (2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle), classés comme RFB émergents ont été également recherchés.

Les travaux ont également porté sur les muscs synthétiques, composés aromatiques industriels utilisés dans de nombreux produits d'hygiène (parfums, shampoings, savons...) et d'entretien ménager. Quatre composés, principalement retrouvés dans les organismes aquatiques en eau douce ou en milieu marin, ont été ciblés : deux muscs nitrés (le musc xylène - MX et le musc cétone- MK) et deux muscs polycycliques (la tonalide - AHTN et la galaxolide -HHCB), qui représentaient à eux seuls 95% du marché européen en 2004.

## 1.2 Objectifs

Les objectifs de cette étude ont été de :

- Déterminer les niveaux et empreintes de la contamination en substances émergentes (PBDE et autres RFB non PBDE, HBCDD, PFC et muscs synthétiques) dans les mollusques marins intertidaux ;
- Déterminer la distribution géographique de la contamination sur le littoral métropolitain ;
- Apporter des données nouvelles dans un objectif de suivi régulier de la contamination.

# 2 Stratégies et méthodes d'étude

## 2.1 Contaminants étudiés

### 2.1.1 Les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE)

Les PBDE (PolyBromoDiphénylEthers) sont des retardateurs de flamme bromés utilisés pour leurs propriétés ignifugeantes dans les plastiques, les textiles, l'électronique, les équipements domestiques. Ils regroupent un ensemble de 209 congénères théoriques substitués par 1 à 10 atomes de brome (Figure 1).

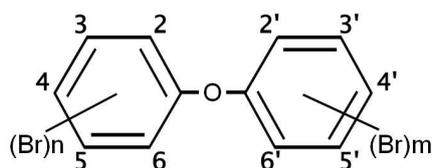


Figure 1 : Structure moléculaire de PBDE. Les positions 2,3,4,5,6 de chacun des cycles peuvent être substituées par des atomes de brome

Les PBDE sont utilisés sous la forme de mélanges techniques dont la composition diffère selon le degré de bromation des différents congénères constituant le mélange (penta-, octa- et déca-bromés). La production mondiale des PBDE a augmenté de façon exponentielle depuis les années 80, pour atteindre un pic de production en Europe dans les années 2000. Au total, il est estimé que 91000-105000 tonnes de pentaBDE, 102700-118500 tonnes d'octaBDE et 1,1-1,25 millions de tonnes de decaBDE ont été produits entre 1970 et 2005 (Leslie et al., 2016).

Globalement, l'Europe a contribué à une faible part de l'utilisation mondiale des PBDE (2% -150 tonnes- et 16% -610 tonnes- pour les penta- et octa-bromés respectivement en 2001, Law et al., 2006a; de Wit et al., 2010). Dès 2003, les mélanges techniques penta-bromé et octa-bromé sont interdits de mise sur le marché en Europe en tant que substance ou dans des mélanges à des concentrations supérieures à 0.1% en masse (CE, 2003a). Le décabromodiphényléther a fait quant à lui l'objet d'une limitation d'utilisation dans les appareils électriques et électroniques (CE, 2003b), puis a été exempté en 2008 de cette interdiction d'utilisation (arrêt de la Cour du 1er avril 2008-Parlement européen C-14/06), Le VECAP (Voluntary Emissions Control Action Program) publie chaque année les chiffres des quantités de Déca-BDE vendues en Europe, qui montrent des valeurs assez stables entre 2008 et 2011 (ventes maximales) suivies d'une diminution en 2012 / 2013 puis en 2014 (Figure 2). Pour 2015 et 2016, aucun chiffre n'est communiqué.

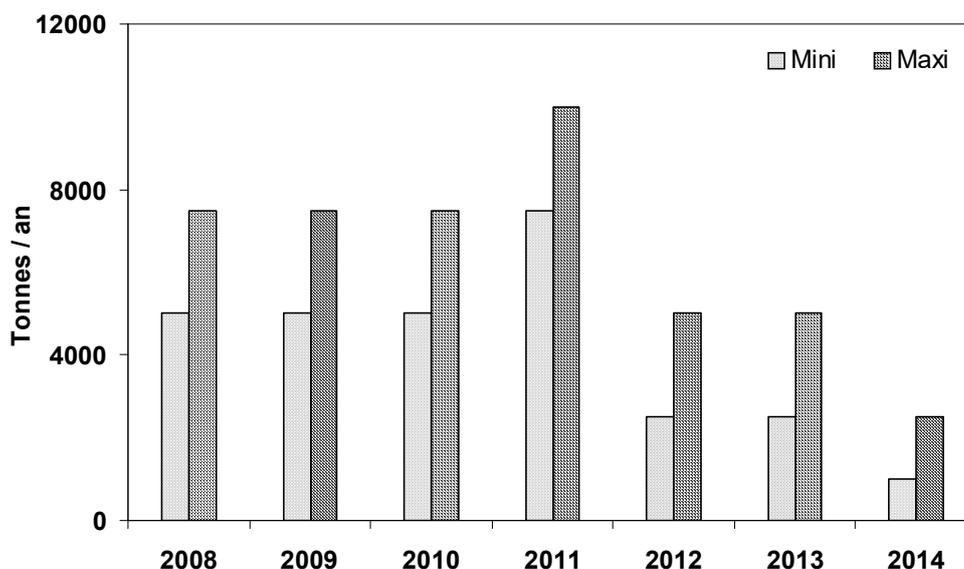


Figure 2 : Quantités (tonnes/an) de Déca-BDE vendues en Europe entre 2008 et 2014 (source VECAP)

En milieu marin, ces contaminants organiques hydrophobes persistants se retrouvent au niveau des sédiments ; ils sont bioaccumulables, se bioamplifient dans la chaîne alimentaire, et sont toxiques. Certains congénères sont métabolisés. Ces contaminants émergents ont fait l'objet d'un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique principalement après la mise en évidence à la fin des années 90 de leur augmentation dans le lait maternel en Suède (Norén et Meironyté, 1998). Plusieurs études ont ainsi contribué à révéler leur présence dans tous les compartiments de l'environnement (de Wit, 2002, Law et al., 2006a) à des niveaux de concentrations qui ont augmenté de façon exponentielle à partir des années 80 et qui montrent aujourd'hui une stabilisation voire une diminution (Ikononou et al., 2002 ; Johansson et al., 2006 ; Bustnes et al., 2007). Ces contaminants sont inscrits sur la liste des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) pour le mélange penta-bromé (Decision 2455/2001/EC), et ont été inclus dans la liste des POP (Polluants

Organiques Persistants) de l'UNEP en mai 2009 (mélanges tétra- à hepta-bromés) (Convention de Stockholm sur les Polluants Organiques Persistants). Ils font également partie de la liste des composés prioritaires de la Commission OSPAR et ainsi de la Directive Cadre Stratégie Milieu Marin (DCSMM).

De nombreuses questions sur la présence, le comportement, le devenir et les effets potentiels des PBDE sur les organismes restent posées. Les PBDE montrent des effets biologiques divers, qui sont liés aux substitutions des molécules par les atomes de brome. Ainsi, les effets toxiques majeurs des PBDE s'exercent sur la fonction thyroïdienne ; ils sont également décrits comme composés hépatotoxiques, neurotoxiques et embryotoxiques (Darnerud et al., 2001). De par leur similitude de structure avec les PCB et les dioxines et furannes, ils sont susceptibles d'agir en tant que perturbateurs endocriniens (Vos et al., 2003 ; Legler, 2008).

### 2.1.2 Les Retardateurs de Flamme Bromés non PBDE

Le **BTBPE**, 1,2-bis(2,4,6-tribromophénoxy)éthane

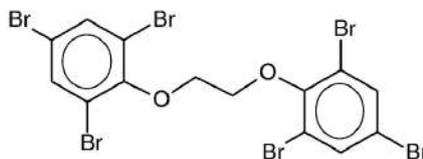


Figure 3 : Structure moléculaire du BTBPE

Le BTBPE (Figure 3), produit depuis les années 1970, est utilisé aujourd'hui en remplacement des octa-BDEs (Hoh et al., 2005). Il est utilisé en additif dans le polystyrène, le polycarbonate, les thermoplastiques, élastomères, polyesters, adhésifs, revêtements et textiles ([www.chemtura.com](http://www.chemtura.com), Hoh et al., 2005). Sa production mondiale était estimée à 16 710 tonnes en 2001 (Verreault et al., 2007). Ce composé est identifié par l'Union Européenne comme ayant un volume de production faible (< 1 000 tonnes/an). Il possède un log K<sub>ow</sub> élevé (7.88 +/- 0.86, Covaci et al., 2011), 8.31, Bergman et al., 2012).

Le BTBPE a été identifié dans diverses matrices abiotiques (air, poussières et mousses d'ameublement en environnement intérieur, atmosphère, sédiment, eau) (Hoh et al., 2005 ; Ali et al., 2012 et références citées, Nyholm et al., 2013) et biologiques (zooplancton, moule, poisson, œufs d'oiseaux marins,) (Law et al., 2006b ; Verreault et al., 2007 ; Gauthier et al., 2009 ; Shi et al., 2009). Il peut également être bioamplifié dans les réseaux trophiques aquatiques (Law et al., 2006b ; Tomy et al., 2007 ; Wu et al., 2011). Il est transporté sur de longues distances et a été détecté jusqu'en Arctique (de Wit et al., 2010). Une augmentation exponentielle des concentrations en BTBPE a été mise en évidence dans les sédiments de surface des Grands Lacs Nord Américains (Yang et al., 2012). De fortes concentrations ont été identifiées dans des poissons d'eau douce en Chine, près d'un site de recyclage de déchets électroniques, source potentielle de ce composé (Shi et al., 2009).

Le **DBDPE**, décabromodiphényl éthane ou 1,2-bis (pentabromodiphényl)éthane

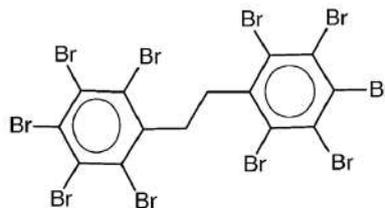


Figure 4 : Structure moléculaire du DBDPE

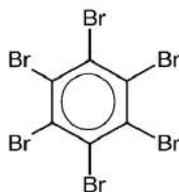
Le DBDPE (Figure 4) a été introduit au début des années 1990 comme alternatif au BDE-209 dans les plastiques et les textiles (Ricklund et al., 2010). Il est utilisé dans les polymères, les résines, les câbles et les élastomères (Saytex 8010, Albemarle Corporation, <http://albemarle.com/Products-and-Markets/Polymer-Solutions/Fire-Safety-Solutions/Brominated-Flame-Retardants-183.html>). Comme le

BTBPE, le DBDPE est un produit chimique à faible volume de production en Europe (< 1 000 tonnes/an). C'est un composé très hydrophobe ( $\log K_{ow}$  de 11.1, Covaci et al., 2011) considéré comme contaminant ayant une large répartition (Kierkegaard et al., 2004 ; Ricklund et al., 2008 ; Shi et al., 2009 ; Ricklund et al., 2010 ; Ali et al., 2011 ; Covaci et al., 2011). En Chine, il s'agit du second RFB le plus utilisé; il est retrouvé en particulier dans les jouets pour enfants (Chen et al., 2009).

Le DBDPE a été identifié dans différentes matrices environnementales incluant le biote (poissons, œufs d'oiseaux marins, moules) (Law et al., 2006b ; Gauthier et al., 2009 ; Isobe et al., 2012). Dans les boues d'épuration de plusieurs continents (Amérique du Nord, Europe, Australie, Asie, Afrique), ce composé a été retrouvé à des concentrations plus importantes en Europe qu'en Amérique du Nord, avec les plus fortes concentrations enregistrées en Allemagne (Ricklund et al., 2008). Récemment, il a été identifié dans les sédiments en Chine à des concentrations plus élevées que celles du BDE-209, et identifié comme composé majoritaire utilisé en remplacement du BDE-209 en Espagne (Chen et al., 2013 ; Baron et al., 2013). Cependant, des niveaux plus élevés que ceux du BDE-209 mais non-corrélés à ces derniers ont été déterminés dans l'air ambiant en Suède, indiquant des sources distinctes pour ces deux composés (Egebäck et al., 2012). De même que pour le BTBPE, une augmentation exponentielle des concentrations en DBDPE a été mise en évidence dans les sédiments de surface des Grands Lacs Nord Américains ainsi que dans les sédiments d'une zone industrielle du sud de la Chine (Zhang et al., 2009 ; Yang et al., 2012). Une augmentation significative des concentrations en DBDPE dans les boues d'épuration en Catalogne (Espagne) a également été mise en évidence entre 2002 et 2009 (Borga et al., 2013).

Ce composé a été détecté en Norvège dans les boues d'épuration, les eaux usées et les sédiments situés à proximité d'un site de recyclage d'automobiles (Nyholm et al., 2013). Comme pour le BTBPE, de fortes concentrations ont été identifiées dans des poissons d'eau douce prélevés près d'un site de recyclage de déchets électroniques en Chine (Isobe et al., 2012), suggérant ces activités comme sources possibles dans l'environnement.

#### *L'HBB, hexabromobenzene*



*Figure 5 : Structure moléculaire de l'HBB*

L'HBB (Figure 5) a été utilisé dans la fabrication de papier, bois, textiles, plastiques et objets électroniques au Japon, où il a été utilisé à des volumes très faibles (350 tonnes en 2001) (Yamaguchi et al., 1988 ; Watanabe et Sakai, 2003). La dégradation thermique du mélange technique decaBDE et la pyrolyse des PBDE peuvent également constituer des sources d'HBB dans l'environnement (Thoma et Hutzinger, 1987 ; Gouteux et al., 2008 ; Wang et al., 2016). Ce composé n'est pas répertorié comme substance à fort ou faible niveau de production par l'Union Européenne (Covaci et al., 2011) et ne fait l'objet d'aucune réglementation de sa production ni de ses usages (Vandermeersch et al., 2015).

L'HBB est un composé bioaccumulable et bioamplifiable (Wu et al., 2011) qui possède un  $\log K_{ow}$  de 6.11 (Bergman et al., 2012). Ce composé a été identifié dans les rivières, les sédiments estuariens et les tissus adipeux humains au Japon (Watanabe et al., 1986; Yamaguchi et al., 1988), dans l'atmosphère et les œufs de goéland des Grands Lacs nord américains (Gouteux et al., 2008 ; Gauthier et al., 2009), dans différentes espèces aquatiques au sud de la Chine (Qiu et al., 2010 ; Wu et al., 2010). En Europe, des données récentes mettent en évidence sa présence dans les sédiments en Europe du Nord (cité par Cruz et al., 2015), ainsi que dans les boues de stations d'épuration en Espagne (Gorga et al., 2013). Sa présence à des niveaux relativement élevés a été identifiée dans les eaux de rivières au Royaume-Uni (Cristale et al., 2013) et dans des eaux de rejet en Norvège (Arp et al., 2011). C'est un composé qui peut être transporté sur de longues distances : il a été détecté dans le plasma et les œufs de goéland de l'Arctique Norvégien et dans l'atmosphère de la mer du Groenland (Verreault et al., 2007 ; Möller et al., 2011). A l'inverse, il n'a pas été détecté (< 0.1 ng/g ww) chez différentes espèces marines (poisson, crabe ou moules) en Norvège (Arp et al., 2011).

## Le **BB-153**, 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle

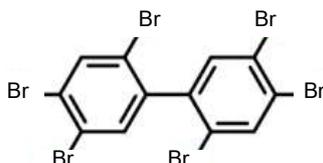


Figure 2 : Structure moléculaire du BB-153

Le BB-153 (Figure 6) est le constituant principal de l'hexabromobiphényle technique, l'un des trois mélanges techniques de biphényl polybromés (PBB) utilisés dans les équipements électroniques. Les PBB ont été produits jusqu'au milieu des années 80 (le déca-PBB jusqu'en 2000) et ne sont donc aujourd'hui plus produits commercialement (Sjödin et al., 2004). En Europe, le BB-153 a été interdit en 1984 (Guerra et al., 2011). Malgré ces interdictions, le BB-153 a été récemment identifié dans les poissons en Europe du Nord (Gieron et al., 2010), ainsi que dans les œufs de faucons pèlerins en Espagne (Guerra et al., 2011). Dans les produits de la mer, le BB-153 est le congénère le plus souvent recherché et atteint les niveaux les plus élevés des PBB ; ils restent toutefois faibles (Cruz et al., 2015 et références citées).

### 2.1.3 L'Hexabromocyclododécane (HBCDD)

L'hexabromocyclododécane (HBCDD, Figure 7) est un retardateur de flamme bromé utilisé principalement dans les mousses d'isolation thermique et dans les textiles.

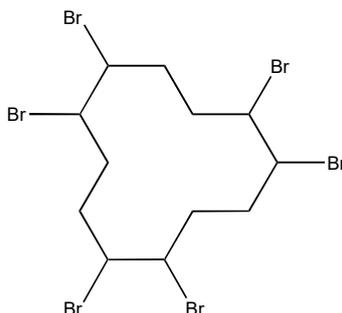


Figure 7 : Structure moléculaire de l'HBCDD (1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododécane)

Ce composé représentait le second plus important retardateur de flamme bromé utilisé en Europe, avec 9 500 tonnes utilisées pour l'année 2001 (Tableau 1). Les quantités totales utilisées mondialement ont augmenté entre 2001 et 2002/2003. Depuis juin 2008, ce composé est soumis à la législation REACH. En 2013, il a été ajouté à l'annexe A de la Convention de Stockholm avec une exception pour la production et l'utilisation dans le polystyrène expansé et extrudé dans le domaine de la construction (UN, 2013).

	Europe	Amérique du Nord	Asie	« Reste du monde »	Total (2001)	Total (2002)	Total (2003)
<b>HBCDD</b>	<b>9500</b>	2800	3900	500	16700	21400	22000

Tableau 1 : Utilisation mondiale annuelle de l'HBCDD en tonnes pour l'année 2001 et quantités totales en 2001, 2002, 2003 (tiré de Law et al., 2006a et de Wit et al., 2010)

Des données plus récentes publiées par le VECAP sont également disponibles pour les années 2008 à 2014 (Figure 8) : elles montrent une diminution des quantités vendues en Europe en 2014 (pas de

données pour 2015 ni en 2016, années pour lesquelles les chiffres sont publiés de façon cumulée pour différents retardateurs de flammes bromés). Son utilisation est prévue jusqu'en 2020 (Vojta et al., 2017).

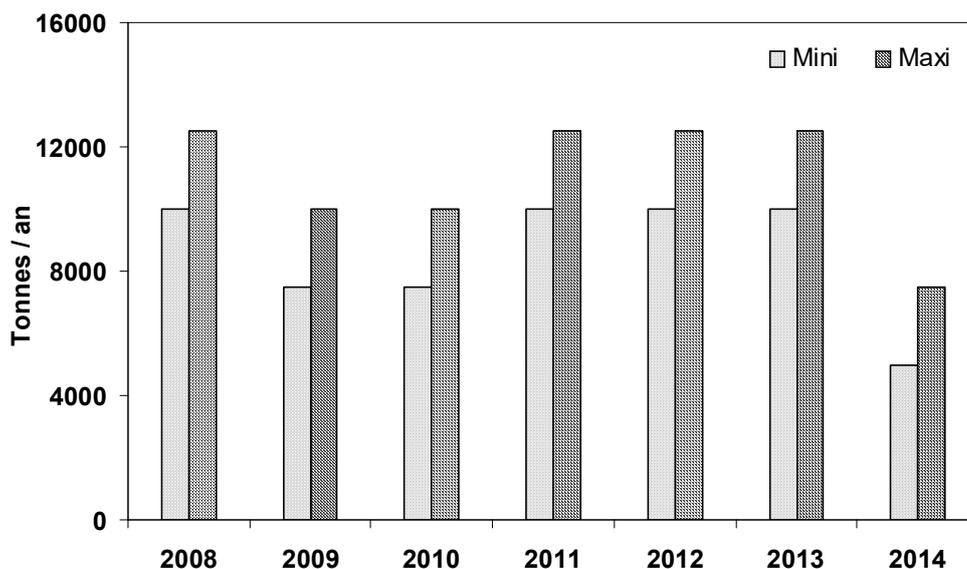


Figure 8 : Quantités (tonnes) de HBCDD vendues en Europe entre 2008 et 2014 (source VECAP)

L'HBCDD présente des propriétés de persistance, bioaccumulation et toxicité, critères pour lesquels il est inclus dans la liste des composés prioritaires de la Commission OSPAR. Ce composé est également inscrit sur la liste des substances prioritaires de la DCE (Directive 2013/39/UE) et de la DCSMM. Ce composé a été identifié dans de nombreux compartiments de l'environnement (Covaci et al., 2006). Il possède un log  $K_{ow}$  de 7.92 (Bergman et al., 2012). Il est présent dans le mélange technique sous la forme gamma-HBCDD (75-89%), alpha-HBCDD (10-13%) et bêta-HBCDD (1-12%). Ses propriétés toxiques sont peu connues et incomplètes ; parmi les informations disponibles, on note une toxicité aiguë faible, une perturbation du système hormonal thyroïdien et des effets neurotoxiques.

#### 2.1.4 Les composés perfluorés (PFC)

Les composés perfluorés (PFC) sont des contaminants chimiques d'origine anthropique utilisés depuis plusieurs décennies dans des applications industrielles et domestiques pour leurs propriétés de surfactants et en tant qu'additifs lors de la production de polymères fluorés. Les PFC incluent des centaines de composés chimiques dont les plus étudiés sont les PFSA (perfluorosulfonates), dont le PFOS, et les PFCA (acides perfluorocarboxyliques). Ces composés sont toxiques, très résistants à la dégradation, et se bioaccumulent dans les organismes et au sein des réseaux trophiques. Ils ont été détectés dans l'environnement à une échelle mondiale (Lindstrom et al., 2011). Pour ces raisons, le PFOS (Figure 9) et ses sels ont été inclus à la liste des POP de la Convention de Stockholm depuis mai 2009. Il fait également partie de la liste des substances prioritaires de la DCE (Directive 2013/39/UE), d'OSPAR et de la DCSMM. Dans le biote aquatique, le PFOS est le PFC prédominant dans toutes les espèces et régions du globe (Houde et al., 2011).

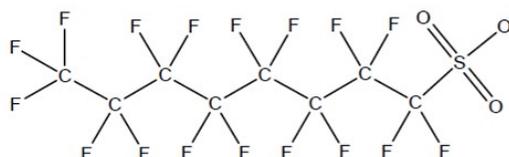


Figure 9 : Structure moléculaire du PFOS ( $C_8F_{17}SO_3^-$ )

Les données sur la production des PFC sont très peu nombreuses, et disponibles principalement à un niveau global. La compagnie 3M a été la principale productrice de POSF (perfluorooctane sulfonyl fluoride, précurseur utilisé dans la production de PFC par voie électrochimique) depuis 1949 aux Etats-Unis et en Belgique, avec une production totale estimée à 96000 tonnes entre 1972 et 2002 (Paul et al., 2009). Après 2002, 3M ayant cessé sa production, d'autres compagnies ont produit

environ 1000 tonnes de POSF par an. L'utilisation du PFOS en Europe est limitée depuis 2007, avec quelques utilisations restant autorisées (Directive 2006/122/ECOF). Un rapport publié par OSPAR (OSPAR, 2006) indique que le revêtement des métaux (chrome en particulier) est à l'origine de la demande en PFOS et substances dérivées la plus importante en Europe, avec 10000 kg par an. Parmi les usages mineurs, on trouve également l'industrie photographique (1000 kg/an), l'aviation (730 kg/an) et les semi-conducteurs (500 kg/an).

### 2.1.5 Les muscs synthétiques

Les muscs synthétiques correspondent à une classe de substances organiques semi-volatiles et odorantes utilisées en parfumerie dans plusieurs produits de consommation tels que les cosmétiques, les détergents, les adoucissants, lessives et autres produits d'entretien ménager. Ces composés de faible coût sont employés en remplacement des muscs naturels d'origine animale. Ils permettent également, pour certains, d'améliorer l'équilibre et la tenue des parfums. Les muscs synthétiques se répartissent en quatre familles : les muscs nitrés ; les muscs polycycliques, les muscs macrocycliques et les plus récents, les muscs alicycliques.

Les muscs nitrés ont été employés dès le début du 20ème siècle. Du fait de préoccupations toxicologiques, la production et l'utilisation des muscs nitrés ont fortement diminué en Europe depuis la fin des années 80 au profit des muscs polycycliques et plus récemment, des muscs macrocycliques et alicycliques (plus biodégradables) (OSPAR, 2004 ; Peck et Hornbuckle, 2006). Cette tendance n'a pas été observée dans les pays nord américains (Gatermann et al., 2002). En Europe, deux muscs nitrés, le musc xylène (MX) et le musc cétone (MK), ainsi que deux muscs polycycliques, galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN), constituaient 95 % du marché des muscs synthétiques en 2004 (OSPAR, 2004). Le HHCB et le AHTN sont identifiés par l'Union Européenne comme ayant un fort volume de production (> 1000 tonnes/an) (European chemical Agency <http://echa.europa.eu/>). Le Tableau 2 présente quelques données sur l'utilisation de ces quatre muscs synthétiques en Europe entre 1992 et 2004.

	1992	1995	1998	2000	2004
<b>Muscs nitrés</b>					
Musc xylène	174	110	86	67	83.5
Musc cétone	124	61	40	35	26
<b>Muscs polycycliques</b>					
HHCB	2400	1482	1473	1427	1307
AHTN	885	585	385	358	247

Tableau 2 : Quantités (tonnes) de muscs synthétiques utilisées en Europe entre 1992 et 2004 (OSPAR 2004 et 2008)

Ces composés présentent tous une solubilité dans l'eau relativement faible et un caractère hydrophobe marqué ( $\log K_{ow} > 4$ ). Ils présentent donc un fort potentiel pour la bioaccumulation dans les organismes. Le Tableau 3 présente les structures chimiques et les propriétés physico-chimiques de ces quatre muscs.

Nom	Masse moléculaire (g/mol)	Log K <sub>ow</sub>	Pression de vapeur (mPa – 25°C)	Solubilité (mg/L – 25°C)	Structure chimique
<b>Musc xylène (MX)</b> 1-tertbutyl-3,5-diméthyl-2,4,6-trinitrobenzène	297.3	4.9	0.03	0.15	
<b>Musc cétone (MK)</b> 4-tertbutyl-2,6-diméthyl-3,5-dinitroacétophénone	294.3	4.3	0.04	0.46	
<b>Galaxolide® (HHCB)</b> 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexaméthylcyclopenta-[γ]-2-benzopyrane	258.4	5.3 ; 5.9	72.7	1.75	
<b>Tonalide® (AHTN)</b> 7-acétyl-1,1,3,4,4,6-hexaméthyl-1,2,3,4-tétrahydronaphthalène	258.4	5.4 ; 5.7	60.8	1.25	

Tableau 3 : Propriétés physico-chimiques et structures chimiques des quatre muscs synthétiques majoritairement utilisés en Europe (OSPAR 2004 ; HERA 2004)

Les muscs sont transportés dans l'environnement marin essentiellement par les eaux usées et les rejets des stations d'épuration (Lee et al., 2010 ; Chase et al., 2012 ; Villa et al., 2012 ; Sun et al., 2015 ; Godayol et al., 2015 ; Homem et al., 2015a). Les deux muscs polycycliques HHCB et AHTN apparaissent comme les muscs prédominants dans les effluents de STEP en terme de fréquence de détection et de niveaux (cf revue Homem et al., 2015a). En suivant la distribution de ces deux muscs le long de la rivière Songhua (Chine), Lu et al. (2015) ont montré un lien direct entre le niveau de contamination et l'importance des villes situées le long de cette rivière. Ils ont également observé une variation saisonnière en lien direct avec le débit du fleuve : les faibles débits en période froide conduisent aux plus fortes concentrations en muscs. De même, des études réalisées en milieu côtier au Royaume-Uni et en Corée ont montré que les plus hauts niveaux de contamination en muscs synthétiques ont été détectés dans des échantillons provenant des zones les plus proches de rejets d'effluents de STEP (Sumner et al., 2010 ; Lee et al., 2014). Les niveaux de contamination sont expliqués par les phénomènes de marée et de dilution en fonction de l'éloignement de la source. Cependant, les apports atmosphériques sont aussi à prendre en considération. Schmid et al. (2007) ont ainsi observé la présence de muscs synthétiques (dont le HHCB et le AHTN) dans les poissons prélevés dans des lacs reculés des Alpes suisses soumis uniquement aux apports atmosphériques. Les concentrations déterminées étaient cependant nettement inférieures à celles déterminées dans les poissons prélevés dans les lacs recevant des rejets de STEP. De même, Villa et al. (2014) ont montré la présence de muscs polycycliques (HHCB et AHTN) dans des échantillons de neige fraîche et d'eau issue d'un glacier des Alpes en Italie du Nord. Ces auteurs ont également confirmé l'hypothèse d'un possible transport atmosphérique moyenne distance pour ces deux muscs par une approche de modélisation multi-milieux.

Les muscs ont été identifiés dans divers compartiments environnementaux abiotiques (air, eau de surface, sédiments) : (Rimkus et al., 1999 ; Buerge et al. 2003 ; Peck, 2006 ; Sumner et al., 2010 ; Cavalheiro et al., 2013 ; Lee et al., 2014 ; Lu et al. 2015 ; Zhang et al. 2015a ; Homem et al. 2016) et biologiques (moule, crevette, homard, anguille, poisson) (Gatermann et al., 1999 ; Rüdél et al., 2006 ; Nakata et al., 2007 ; Sapozhnikova et al., 2010 ; Reiner et Kannan, 2011 ; Nakata et al., 2012 ; Zhang et al., 2013 ; Picot-Groz et al., 2014 ; Lange et al., 2015 ; Trabalón et al. 2015 ; Zhang et al. 2015b ; Ziarrusta et al., 2015). Ces composés ont également été identifiés dans des espèces marines présentant un haut niveau trophique, tels que les mammifères marins, illustrant ainsi leur bioamplification (Nakata, 2005 ; Kannan et al., 2005 ; Moon et al., 2011 ; Moon et al., 2012 ; Guerranti et al., 2014). Le galaxolide (HHCB) a aussi été détecté dans les zones arctiques (Xie et al., 2007) et dans de la graisse de phoques en Antarctique (Schiavone et al., 2009). Ces observations illustrent ainsi le potentiel des muscs polycycliques pour un transport sur de longues distances, similaire à ceux des polluants organiques persistants.

En ce qui concerne les risques pour l'environnement et la santé, peu d'informations sont disponibles et le débat reste controversé. Malgré leur persistance, les rapports européens d'évaluations des risques (Risk assessment in support of regulation (CEE) 793/93 on existing substances) pour le MK (EC 2005a), le HHCB (EC 2008a) et le AHTN (EC 2008b) concluent à une absence de risque identifié pour l'environnement et pour la santé humaine. Cependant, certaines études récentes ont montré que les muscs polycycliques (dont le HHCB et le AHTN) pourraient être considérés comme des perturbateurs endocriniens (Yamauchi et al., 2008 ; van der Burg et al. 2008 ; Schnell et al., 2009). De même, Luckenbach et Epel (2005) ont montré que les composés musqués (dont MK, MX, HHCB et AHTN) peuvent avoir des effets chimio-sensibilisants chez une espèce de moule marine *Mytilus californianus* : ils permettraient ainsi à des substances toxiques de pouvoir accéder à la cellule, en inhibant le transport de ces molécules indésirables par les protéines MXR responsables du mécanisme de résistance cellulaire aux xénobiotiques.

Les muscs synthétiques font ainsi de plus en plus l'objet d'une attention particulière. Le MX est en effet ainsi inscrit depuis 1998 sur la liste des substances devant faire l'objet d'actions prioritaires dans le cadre de la protection de l'environnement marin selon la Commission OSPAR (Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est). Ce composé avait également été inscrit dans l'annexe III de la Directive Européenne Cadre sur l'Eau comme substance soumise à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire (Directive 2008/105/CE). En 2011, la commission Européenne, au titre du règlement REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) a considéré MX comme une substance très persistante et très bioaccumulable et a donc décidé de l'interdire (EC 2011). Par ailleurs, en France, le Comité Experts Priorisation (CEP), structure d'expertise nationale mise en place en 2010 par l'Ineris et l'Onema, a récemment considéré qu'en raison de leur large utilisation dans les produits ménagers et d'hygiène et du manque de données d'occurrence dans les milieux, les muscs polycycliques devaient être pris en considération pour une possible inclusion dans la liste des « substances pertinentes à surveiller ». Ainsi, le CEP a recommandé « l'inclusion du galaxolide, en tant que substance représentative de la famille des muscs polycycliques, dans la liste des substances pertinentes à surveiller » pour le second cycle DCE (2016-2021) (Dulio et Andres, 2014).

## 2.2 Stratégie de prélèvement

Afin d'obtenir une couverture spatiale géographiquement représentative, les mollusques ont été prélevés en 2016 sur 20 sites répartis en Manche, Atlantique et Méditerranée (Figure 10 et Annexe 1). Ainsi, les zones estuariennes majeures de ces deux façades ont été couvertes (apports anthropiques continentaux), de même que des zones placées sous plus faible influence des apports anthropiques d'origine continentale. Ces sites bénéficient de la connaissance de terrain et de l'expérience acquise à l'IFREMER dans le cadre du ROCCH (« Mussel Watch » français). Pour des raisons budgétaires, l'ensemble des contaminants n'a pas été systématiquement analysé sur tous les sites.

En 2016, il a été décidé d'exploiter également le site « Le Halguen », jugé plus pertinent car représentatif de la zone influencée par la Vilaine. Ce site a été étudié en parallèle à celui de Pen Bé pour disposer d'une comparaison permettant à terme de proposer le remplacement du site « Pen Bé ».

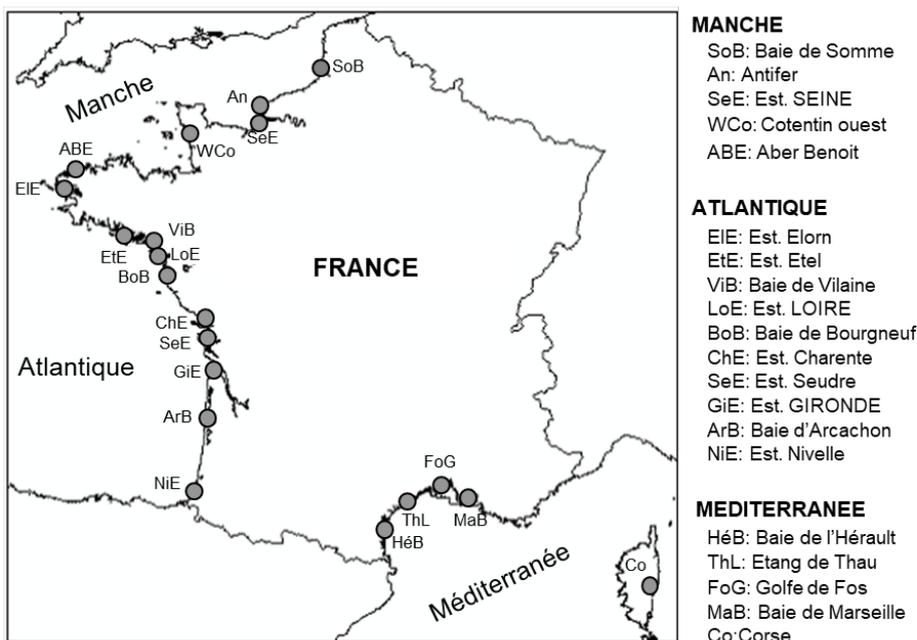


Figure 10 : Sites de prélèvements des mollusques intertidaux (moules et huîtres) sur le littoral métropolitain en novembre 2016

Les mollusques choisis sont les mollusques filtreurs moule (*Mytilus edulis*) ou huître (*Crassostrea gigas*). Ces espèces sont utilisées comme matrices intégratrices de la contamination et sont recommandées pour le suivi des niveaux et tendances de la contamination chimique (OSPAR, 2012). Ils constituent de bons indicateurs de la contamination de l'environnement : fixes, ils sont représentatifs de la contamination de leur environnement proche, ils bioaccumulent les contaminants hydrophobes et ne dégradent pas (ou peu) les contaminants étudiés dans cette étude. Afin de s'affranchir des variations de concentrations en contaminants liées à la physiologie de l'animal, les mollusques sont collectés en dehors de la période de reproduction (novembre).

### 2.3 Stratégie d'échantillonnage

Les prélèvements d'échantillons ont été réalisés selon les prescriptions en vigueur à l'Ifremer dans le cadre du ROCCH (Claisse, 2007). Ces prescriptions respectent les lignes directrices OSPAR pour la surveillance des contaminants dans le biote (OSPAR, 2012). Les éléments principaux en sont rappelés ci-dessous.

Les échantillons sont constitués à partir d'individus de taille homogène collectés sur le littoral ; leur présence sur le site doit être au minimum de 6 mois. Chaque échantillon est constitué d'un minimum de 50 (+/-10%) individus pour les moules et de 10 (+/-10%) pour les huîtres (OSPAR, 2012). Après collecte, les individus sont maintenus en vie et épurés pendant 24 heures dans l'eau du site préalablement décantée. Cette opération permet d'éliminer les particules présentes dans le système digestif et ainsi d'analyser les contaminants effectivement présents dans les tissus.

### 2.4 Préparation et conditionnement des échantillons

Après épuration, les mollusques sont décoquillés, égouttés, broyés et homogénéisés avant lyophilisation. Le poids humide (ph) ainsi que le poids sec (ps) après lyophilisation sont déterminés. Les échantillons sont alors stockés dans des piluliers à l'abri de la lumière et de l'humidité. Ils peuvent ainsi être stockés plusieurs années.

### 2.5 Protocoles analytiques

Les analyses des retardateurs de flamme bromés émergents, des muscs synthétiques et des composés perfluorés ont été réalisées au sein de notre laboratoire (LBCO, IFREMER Nantes) selon les méthodes développées et validées en interne. Les méthodes d'analyse des PBDE ont été décrites de façon détaillée dans les publications citées ci-dessous. Les méthodes d'analyse des muscs

synthétiques, des HBCDD et des composés perfluorés ont été développées plus récemment au laboratoire. Elles ont fait l'objet d'une validation interne finalisée (muscs synthétiques, fiche méthode Aquaref MA-63) ou en cours de finalisation (HBCDD et composés perfluorés) selon les directives, règlements, décisions et recommandations européennes, les guides techniques du Cofrac et la norme NF T90-210.

Dans le cadre des procédures d'assurance qualité un blanc contrôle est intégré à chaque série analytique et suit l'ensemble du protocole analytique. Toute contamination du blanc contrôle est suivie et le cas échéant entraîne une correction sur les échantillons.

Les limites de quantification (LQ) ont été calculées à partir de la limite de quantification instrumentale, pour chaque échantillon en fonction de la masse extraite et du volume de l'extrait concentré.

## **2.5.1 Les Retardateurs de Flamme Bromés**

### **2.5.1.1 Les RFB autres que HBCDD**

Les échantillons lyophilisés (2 à 5 g) sont extraits après ajout d'étalons de rendement marqués au  $^{13}\text{C}$  par extraction accélérée par solvant (ASE, Dionex), puis, l'extrait est purifié séquentiellement par chromatographie de perméation de gel et chromatographie d'adsorption sur colonne de silice/alumine. Les échantillons subissent ensuite une purification par ajout d'acide sulfurique permettant d'éliminer les lipides résiduels puis une purification additionnelle par chromatographie en phase liquide équipée d'une colonne de type silice greffée nitrophénylpropyl (Nucléosil, 5  $\mu\text{m}$ , 250  $\times$  4.6 mm).

Les analyses quantitatives des RFB (PBDE et non PBDE) sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (SMHR) par dilution isotopique. Chaque composé est quantifié par rapport à son homologue marqué au  $^{13}\text{C}$  à l'exception du BDE-49 quantifié par rapport au  $^{13}\text{C}$  BDE-47. Cette technique permet la détection d'un plus grand nombre de composés que la technique plus classiquement utilisée de CPG-SM en mode d'ionisation chimique négative, et avec des LQ plus basses. Le détail des conditions analytiques est donné dans Munsch et al., 2011a.

Pour l'ensemble des échantillons de 2016, les rendements des composés marqués au  $^{13}\text{C}$  sont compris entre  $84 \pm 8\%$  (BDE-28) et  $106 \pm 8\%$  (BDE-99) pour les PBDE et entre  $85 \pm 8\%$  (HBB) et  $95 \pm 21\%$  (DBDPE) pour les RFB non PBDE. Les LQ moyennes des PBDE sont comprises entre  $1.0 \pm 0.3$  (BDE-28) et  $3.8 \pm 1.1 \text{ pg g}^{-1}$  (BDE-47) poids sec. Les LQ des RFB non PBDE sont de  $2.6 \pm 0.6 \text{ pg g}^{-1}$  (BTBPE),  $13.7 \pm 7.3 \text{ pg g}^{-1}$  (DBDPE),  $0.6 \pm 0.2 \text{ pg g}^{-1}$  (HBB) et  $0.3 \pm 0.1 \text{ pg g}^{-1}$  (BB-153). Les méthodes utilisées sont mises en œuvre en suivant des procédures d'assurance qualité rigoureuses : analyse de blancs, de contrôles qualité, participation à des exercices d'intercomparaison pour le milieu marin (Quasimeme) et obtention de Z-scores très satisfaisants (entre - 0.26 (BDE-47) et - 1.38 (BDE-100) en 2016). Les valeurs de blancs en équivalent poids sec sont comprises entre 0.4 (BDE-154) et 6.8 (DBDPE)  $\text{pg.g}^{-1}$  ps. Les résultats du contrôle qualité sont reportés dans une carte de contrôle permettant de surveiller toute déviation. La déviation par rapport aux valeurs assignées des contrôles qualité analysés avec les échantillons est comprise entre 8% (BDE-47 et BDE-49) et 17% (BDE-183) pour les PBDE, et entre 5 % (BTBPE) et 18 % (HBB) pour les RFB non PBDE. Les incertitudes élargies sur les résultats PBDE, tirées de la validation de la méthode, sont de 18% (BDE-99) à 34% (BDE-47 et BDE-153).

### **2.5.1.2 Les HBCDD**

Une quantité de 2 g de lyophilisat est extraite après ajout d'étalons de rendement marqués au  $^{13}\text{C}$  par extraction accélérée par solvant (ASE, Dionex) avec 100% de dichlorométhane, puis l'extrait est purifié par chromatographie de perméation de gel (colonne 460 x 26 mm) sur une phase de Bio-Beads SX-3 avec élution par 100% de dichlorométhane. Les échantillons subissent ensuite une purification par ajout d'acide sulfurique permettant d'éliminer les lipides résiduels. Enfin une dernière étape de purification est réalisée par extraction liquide/liquide à l'hexane après ajout d'hydroxyde de sodium.

L'analyse quantitative des 3 isomères  $\alpha$ -,  $\beta$ - et  $\gamma$ -HBCDD a été réalisée par chromatographie liquide (CL) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (SM/SM) avec une colonne BEH C18 (Waters® 1.7  $\mu\text{m}$  2.1 x 150 mm) en utilisant la dilution isotopique. Les phases mobiles utilisées sont l'acétonitrile et un mélange eau/acétate d'ammonium à 20 mM ; le mode d'ionisation est de type électrospray négatif. Chaque composé est quantifié par rapport à son homologue marqué au  $^{13}\text{C}$ .

Pour l'ensemble des échantillons de 2016, les rendements des composés marqués au  $^{13}\text{C}$  sont de  $71 \pm 16\%$  pour l' $\alpha$ -HBCDD et de  $80 \pm 8\%$  et  $80 \pm 14\%$  pour le  $\beta$ -HBCDD et le  $\gamma$ -HBCDD respectivement.

Les LQ moyennes des différents isomères d'HBCDD sont comprises entre  $0.013 \pm 0.001$  ( $\beta$ -HBCDD) et  $0.069 \pm 0.022$  ng.g<sup>-1</sup> ( $\alpha$ -HBCDD) de poids sec. Les valeurs de blancs en équivalent poids sec sont comprises entre 0.001 ( $\beta$ -HBCDD) et 0.006 ng.g<sup>-1</sup> ( $\alpha$ -HBCDD). Différents paramètres de validation ont été évalués sur un matériel de contrôle qualité interne analysé en même temps que les échantillons. La justesse, caractérisée par des déviations vis à vis de valeurs assignées, est comprise entre 10 % ( $\alpha$ -HBCDD) et 43 % ( $\gamma$ -HBCDD). A noter que pour ce dernier composé, il est observé une diminution des concentrations au cours du temps dans le contrôle qualité interne (moule), ce qui explique la moins bonne justesse obtenue. Les incertitudes élargies sur les résultats, tirées de la validation de la méthode, sont de 26% ( $\beta$ -HBCDD) à 31% ( $\alpha$ -HBCDD et  $\gamma$ -HBCDD). Le LBCO a participé à plusieurs exercices interlaboratoires pour le milieu marin (Quasimeme) en 2016 mais les faibles niveaux rencontrés dans les échantillons et le faible nombre de valeurs transmises par les laboratoires participants n'ont pas permis de calculer des Z-score.

### 2.5.2 Les composés perfluorés

Une quantité d'1 g de lyophilisat est extraite après ajout d'étalons de rendement marqués au <sup>13</sup>C par extraction solide/liquide avec une solution méthanolique d'hydroxyde de potassium 0.01 M, puis l'extrait est purifié sur colonne SPE échangeuse d'anions (Waters® Oasis Wax, 150 mg, 6 mL) avec élution par un mélange méthanol/ammoniacal (99.5/0.5 v/v). Enfin les échantillons subissent une purification sur colonne SPE Envi Carb (Supelco® Envi Carb, 500 mg, 6 mL) avec élution par un mélange méthanol/acide acétique (80/1 v/v).

L'analyse quantitative des composés perfluorés a été réalisée par chromatographie liquide (CL) couplée à la spectrométrie de masse en tandem (SM/SM) avec une colonne BEH C18 (Waters® 1.7  $\mu$ m 2.1 x 50 mm). Les phases mobiles utilisées sont l'acétonitrile et un mélange eau/acétate d'ammonium à 20 mM ; le mode d'ionisation est de type électrospray négatif. La quantification est réalisée par dilution isotopique. Chaque composé est quantifié par rapport à son homologue marqué au <sup>13</sup>C à l'exception du PFTrDA quantifié par rapport au <sup>13</sup>C PFTeDA.

Pour l'ensemble des échantillons de 2016, les rendements des composés marqués au <sup>13</sup>C sont compris entre  $66 \pm 14\%$  (PFDA) et  $90 \pm 92\%$  (PFTeDA). On peut noter une grande variabilité des rendements en <sup>13</sup>C PFTeDA inexpliquée à ce jour et qui fait l'objet d'investigations au laboratoire. Les LQ des différents composés perfluorés identifiés dans les échantillons sont comprises entre  $0.027 \pm 0.007$  (PFDoA) et  $0.054 \pm 0.011$  ng.g<sup>-1</sup> (PFTeDA) de poids sec. Les valeurs de blancs en équivalent poids sec sont comprises entre 0.015 (PFHpA et PFUnA) et 0.256 ng.g<sup>-1</sup> (PFOA). La justesse, caractérisée par des déviations vis à vis des valeurs assignées sur un matériel de contrôle qualité interne analysé en même temps que les échantillons, est comprise entre 3% (PFOS) et 29 % (PFTrDA). L'ajout d'un étalon interne marqué au <sup>13</sup>C pour le PFTeDA a permis de conserver une meilleure justesse (15%). L'absence d'étalon marqué sur le marché pour le PFTrDA reste préjudiciable à la justesse de la quantification de ce composé. Les incertitudes élargies sur les résultats, tirées de la validation de la méthode, sont de 24% (PFHpS) à 50% (PFTrDA). Le LBCO a participé à un exercice interlaboratoire pour le milieu marin (Quasimeme) en 2017 sur du foie de turbot et un poisson entier et a obtenu des Z-score très satisfaisants, entre 0.032 et 0.894.

### 2.5.3 Les muscs synthétiques

Une quantité de 4 g de lyophilisat est extraite par extraction accélérée par solvant (ASE, Dionex) avec un mélange Dichlorométhane/Hexane (50/50, v/v), puis l'extrait est purifié par chromatographie de perméation de gel (colonne 460 x 26 mm) sur une phase de Bio-Beads SX-3 avec élution par 100% de dichlorométhane. Les échantillons subissent ensuite une purification par chromatographie d'adsorption sur colonne de florisil puis de silice/alumine.

L'analyse quantitative des muscs synthétiques a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse (SM) avec une colonne DB5-MS (40 m x 0.18 mm x 0.18  $\mu$ m). Le mode d'ionisation est l'impact électronique (IE) pour HHCB et AHTN, et l'ionisation chimique négative (ICN) pour MX et MK.

Les LQ des différents muscs synthétiques sont comprises entre  $0.011 \pm 0.002$  (MX) et  $0.29 \pm 0.09$  (HHCB) ng.g<sup>-1</sup> p.s. Les procédures d'assurance qualité et de contrôle qualité sont suivies pour chaque séquence d'analyse. Les valeurs de blancs en équivalent poids sec sont comprises entre 0.001 (MX) et 0.23 (HHCB) ng.g<sup>-1</sup> p.s. Les résultats du contrôle qualité sont reportés dans une carte de contrôle permettant de surveiller toute déviation. Les déviations par rapport aux valeurs assignées des

contrôles qualité analysés avec les échantillons sont comprises entre 1 % (HHCB) et 6 % (AHTN). Les incertitudes élargies sur les résultats, tirées de la validation de la méthode, sont de 34 % pour HHCB, 29 % pour AHTN, 18 % pour MX et 25 % pour MK.

### 3 Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination

Les concentrations en contaminants présentées dans ce rapport sont exprimées en unité de poids sec. Le pourcentage moyen de matière sèche de ces échantillons est de 22 %.

#### 3.1 Contamination par des RFB réglementés, les PBDE

Les PBDE recherchés classiquement dans les échantillons regroupent des congénères possédant de 3 à 7 atomes de brome. Il s'agit des congénères BDE-28, BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, et BDE-183, qui répondent aux recommandations OSPAR pour la surveillance des PBDE dans le biote. Le BDE-49 (tétra-bromé) a également été recherché dans les échantillons. Ce congénère peu présent dans le mélange technique a été identifié chez plusieurs espèces marines et peut renseigner sur la capacité métabolique des organismes.

##### 3.1.1 Niveaux de contamination

En 2016, tous les congénères recherchés ont été quantifiés dans la totalité des échantillons à l'exception des BDE-153 et BDE-183 quantifiables dans 95% et 60% des échantillons respectivement. Les concentrations en BDE-47, composé majoritaire dans nos échantillons, sont comprises entre 0.071 ng g<sup>-1</sup> ps sur la côte Atlantique (Baie d'Arcachon) et 0.826 ng g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de la Seine (Villerville, Manche), qui reste comme les années précédentes le site le plus contaminé (Figure 11). Les niveaux sont similaires à ceux déterminés dans les échantillons de l'année précédente aux mêmes sites.

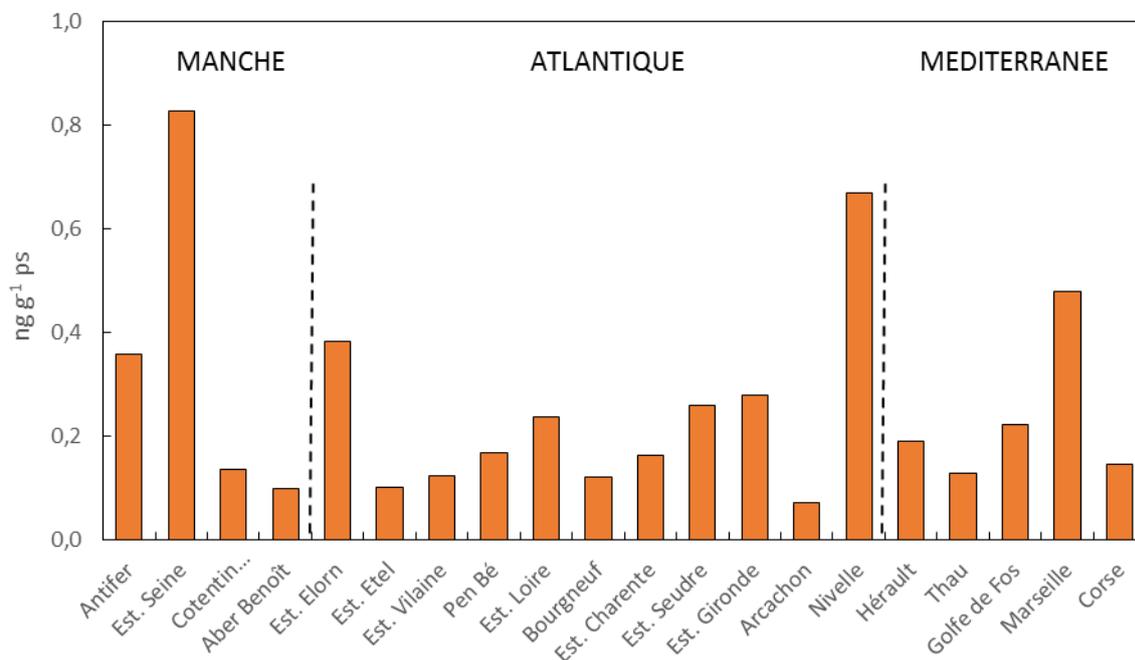


Figure 11 : Concentrations en BDE-47 (ng g<sup>-1</sup> poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2016

Le Tableau 4 présente les concentrations médianes, maximales et minimales, exprimées comme la somme des 7 congénères recommandés par OSPAR (les concentrations des congénères inférieures à la limite de détection sont prises comme égales à zéro) pour les trois façades métropolitaines. Les concentrations médianes sont similaires sur les trois façades et les niveaux sont globalement proches de ceux déterminés en 2015.

PBDE ng g <sup>-1</sup> ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
<b>Médiane</b>	0.442	0.331	0.412
<b>Max</b>	1.465	1.382	1.066
<b>Min</b>	0.219	0.128	0.270

Tableau 4 : Concentrations médianes, maximales et minimales en PBDE (somme 7 congénères) exprimées en ng g<sup>-1</sup> poids sec sur les trois façades métropolitaines dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2016

Les concentrations en BDE-47 déterminées dans les échantillons de mollusques prélevés entre 2010 et 2016 en Manche et Atlantique sont présentées sur la Figure 12. Globalement, on observe une assez grande stabilité des concentrations sur la majorité des sites. Toutefois, on peut noter des concentrations plus faibles au cours des dernières années en Vilaine, au niveau de la Nivelle ainsi que sur plusieurs sites en Méditerranée.

A noter que la norme de qualité environnementale (NQE) définies par la Directive 2013/39/EU pour la somme des 6 PBDEs (28, 47, 99, 100, 153 and 154) de 0.0085 ng g<sup>-1</sup> ph est dépassée dans tous les échantillons (facteur de 2 à 54 selon les sites, en moyenne de 13).

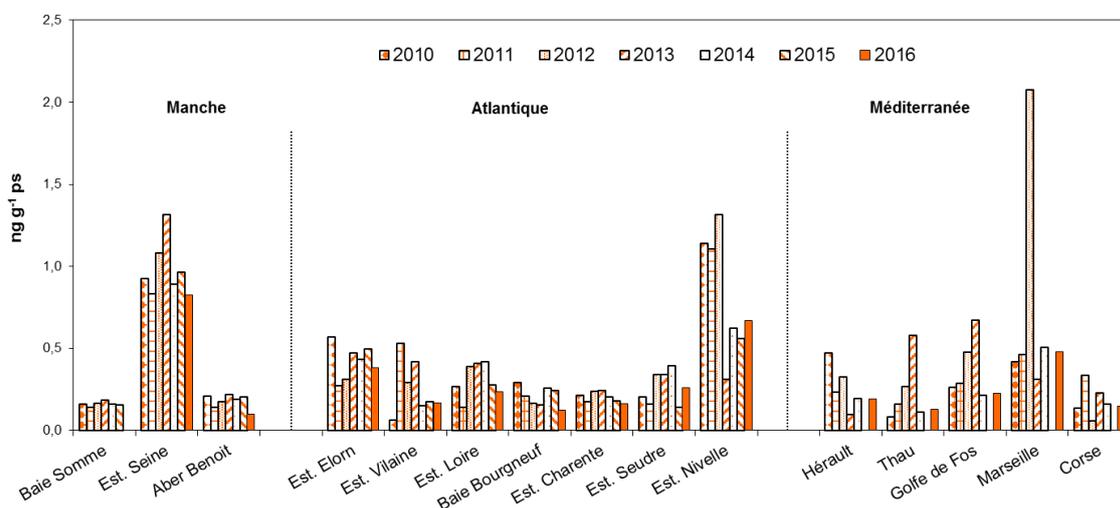


Figure 12: Concentrations en BDE-47 (ng g<sup>-1</sup> poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2010 et 2016.

Les données relatives à la contamination des mollusques par les PBDE ont fait l'objet de nombreuses études et de plusieurs synthèses (dont récemment celle de Cruz et al., 2015). Ils restent les RFB faisant l'objet du plus grand nombre de publications ces 10 dernières années. Le Tableau 5 présente les données les plus récentes (prélèvements après 2005) relatives à la contamination de mollusques marins sur les côtes européennes. Les niveaux de contamination obtenus sur les côtes françaises lors de la présente étude montrent qu'ils se situent dans la gamme de ceux déterminés dans des coquillages prélevés dans d'autres pays européens (Munsch et al., 2015a) sans toutefois atteindre les valeurs maximales.

	Période étudiée	Concentrations	Organisme	Référence
		(ng g <sup>-1</sup> ph) min-max / médiane ou moyenne		
<b>France</b>	<b>2016</b>	<b>0.021-0.462 / 0.078<sup>a</sup></b>	<b>Moules/Huîtres</b>	<b>Cette étude</b>
Royaume-Uni (Ecosse)	2006 2013	0.172-2.737 <sup>b</sup> 0.04-2.2 / 0.22 <sup>b</sup>	Moules / Huîtres Coquillages	Fernandes et al., 2008 Fernandes et al., 2015
Grèce	2005-2007	0.07-1.51 <sup>a</sup>	Moules	Dosis et al., 2016
Espagne (NE, Méditerranée)	2006-2007	5.43 <sup>c</sup>	Moules	Losada et al., 2010
Golfe de Finlande (mer Baltique)	2007	0.06-0.2 <sup>d</sup>	Moules (transplantées)	Turja et al., 2013
Italie (Sud, mer Adriatique)	2008	nd-0.13 / 0.03 <sup>d,e</sup>	Moules	Giandomenico et al., 2013
Italie (Sud, mer Ionienne)	2008	nd-0.78 / 0.21 <sup>d,e</sup>	Moules	Giandomenico et al., 2013
Italie (Sud Adriatique, Mer Ionienne)	2009	0.11-5.45	Moules	Bianco et al., 2010
Italie (NW mer Adriatique)	2013-2014	0.043-2.515 / 0.703	Moules et palourdes	Pizzini et al., 2015
Italie (Adriatique)	2013	0.014-0.164 / 0.067	Moules	Piersanti et al., 2015
Suède (mer Baltique)	2010	<0.02-0.06 <sup>d</sup>	Moules (transplantées)	Turja et al., 2014
Espagne (NW, Atlantique)	2010	0.03-0.33 / 0.09	Moules	Bellas et al., 2014
Espagne (côte Nord)	2011	0.11±0.04 <sup>g</sup> - 0.28±0.04 <sup>h</sup>	Moules	Villaverde-de-Sáa et al., 2013
Europe (Danemark, Pays-Bas, Italie, France, Irlande, Espagne)	2014-2015	6.10-1.41 <sup>a,i</sup>	Moules	Aznar-Alemaný et al., 2017

<sup>a</sup> somme de 13 congénères

<sup>b</sup> somme de 17 congénères

<sup>c</sup> somme de 7 congénères en ng g<sup>-1</sup> poids lipides (lipides de 0.61 ph)

<sup>d</sup> recalculé à partir des données en poids sec avec un pourcentage d'humidité de 80%

<sup>e</sup> somme BDE-85 + 99 + 100

<sup>f</sup> ng g<sup>-1</sup> poids lipides (% lipides entre 0,03% et 2.1% ph)

<sup>g</sup> moules de culture

<sup>h</sup> moules sauvages

<sup>i</sup> ng g<sup>-1</sup> poids lipides

*Tableau 5 : Comparaison des concentrations (ng g<sup>-1</sup> ph) en BDE-47 (ou somme de congénères tel que précisé) dans les mollusques prélevés en 2016 sur les côtes françaises et dans divers pays européens*

### 3.1.2 Empreintes

La Figure 13 présente le profil de contamination moyen ( $\pm$  écart-type) en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères principaux identifiés sur l'ensemble des échantillons prélevés en 2016. Ce profil montre la prédominance des BDE-47 > BDE-99 > BDE-100 > BDE-49. Ces 4 congénères représentent 91% en moyenne de la somme des 8 PBDE majoritaires. On peut noter une très grande stabilité des profils observés au cours des 6 dernières années (voir Munschý et al., 2017).

La prédominance du congénère tétra-bromé BDE-47 est généralement observée dans le biote. Ce congénère est généralement associé à une exposition au mélange technique penta-bromé dans lequel le BDE-47 est présent (Law et al., 2006a), bien que le penta-BDE ne soit pas le mélange technique le plus utilisé, en particulier en Europe. Au niveau mondial, les congénères tetra- et penta-bromés sont les plus abondants dans l'environnement (Ramu et al., 2007). Dans les coquillages, la prédominance des BDE-47, BDE-99 et BDE-100 a été reportée dans plusieurs pays à travers le monde (de Boer et al., 2003 ; Oros et al., 2005 ; Ramu et al., 2007; Hong et al., 2009). La plus grande mobilité et disponibilité des BDE les moins bromés, conjointement à la débromation des congénères les plus bromés peuvent expliquer la prédominance des congénères à plus faible nombre d'atomes de brome dans les matrices environnementales.

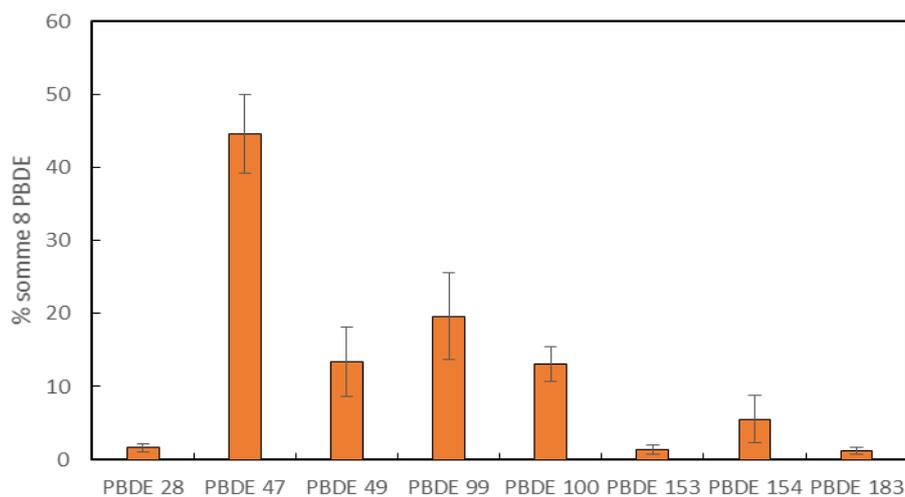


Figure 13 : Profil moyen de contamination en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères majoritaires identifiés dans les échantillons prélevés en novembre 2016 sur l'ensemble des sites étudiés (n=20)

Le rapport BDE-99 / BDE-100, qui renseigne notamment sur la capacité de métabolisation des organismes (Voorspoels et al., 2003), est en moyenne de  $1.5 \pm 0.4$  dans nos échantillons. Il indique une faible capacité des mollusques à métaboliser le BDE-99, à l'inverse de ce qui est observé pour de nombreux poissons chez lesquels le BDE-99 est le plus souvent inférieur au BDE-100 (Voorspoels et al., 2003 ; Munsch et al., 2011b).

Bien que présent à des concentrations très faibles dans le mélange technique penta-bromé, le BDE-49 est présent en quantités non négligeables, comptant en moyenne pour  $13 \pm 5$  % de la somme des 8 autres BDE. Ce congénère a déjà été identifié chez plusieurs espèces marines et peut être issu de la dégradation d'autres congénères présentant un nombre plus important d'atomes de brome par voie métabolique. Ce processus a en effet été mis en évidence chez quelques espèces de poissons comme le saumon royal ou la sole commune chez lequel son origine a été attribuée à la dégradation du BDE-99 (Browne et al., 2009 ; Munsch et al., 2011b). L'origine de ce congénère chez les mollusques via la métabolisation n'a toutefois pas été décrite dans la littérature. Toutefois, une capacité de biotransformation de congénères fortement chlorés chez la moule d'eau douce a été rapportée dans la littérature (Drouillard et al., 2007).

### 3.2 Contamination par les nouveaux RFB

#### 3.2.1 BTBPE

Le BTBPE est quantifié dans l'ensemble des échantillons prélevés en 2016 à des concentrations sont comprises entre  $3.3 \text{ pg g}^{-1} \text{ ps}$  dans l'estuaire de la Vilaine (Le Halguen, Atlantique) et  $86.3 \text{ pg g}^{-1} \text{ ps}$  dans l'estuaire de la Seine (Manche). La distribution des concentrations en BTBPE dans les échantillons est présentée sur la figure 14. En moyenne, les concentrations sont similaires à celles de 2014. Comme les années précédentes, la distribution géographique des concentrations met en évidence des niveaux plus élevés en Manche qu'en Atlantique et en Méditerranée (Tableau 6). Les niveaux de contamination sont similaires à ceux de 2015.

BTBPE $\text{pg g}^{-1} \text{ ps}$	Manche	Atlantique	Méditerranée
<b>Médiane</b>	33.1	9.2	5.6
<b>Max</b>	86.3	43.8	13.1
<b>Min</b>	19.4	3.3	3.5

Tableau 6 : Concentrations médianes, maximales et minimales en BTBPE exprimées en  $\text{pg g}^{-1} \text{ ps}$  sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2016

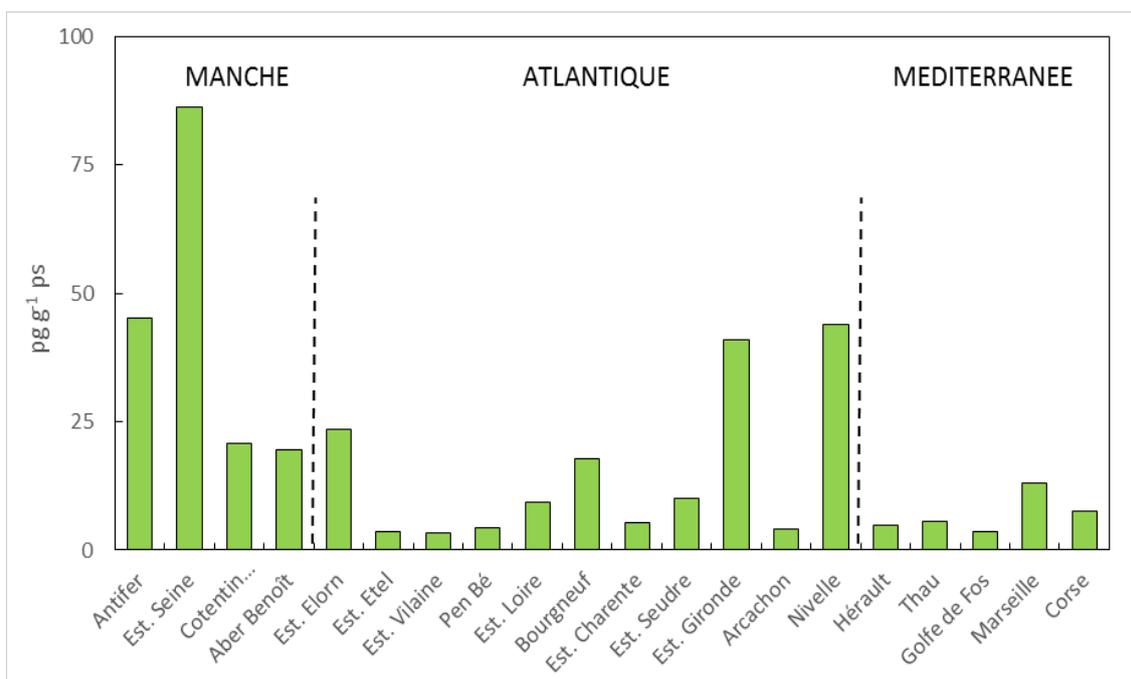


Figure 14 : Concentrations en BTBPE ( $\text{pg g}^{-1}$  poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2016

Comparativement aux années antérieures, on n'observe pas d'évolution temporelle marquée des niveaux de contamination aux différents sites. Toutefois, les niveaux de contamination déterminés en 2016 sont souvent parmi les plus faibles (Figure 15).

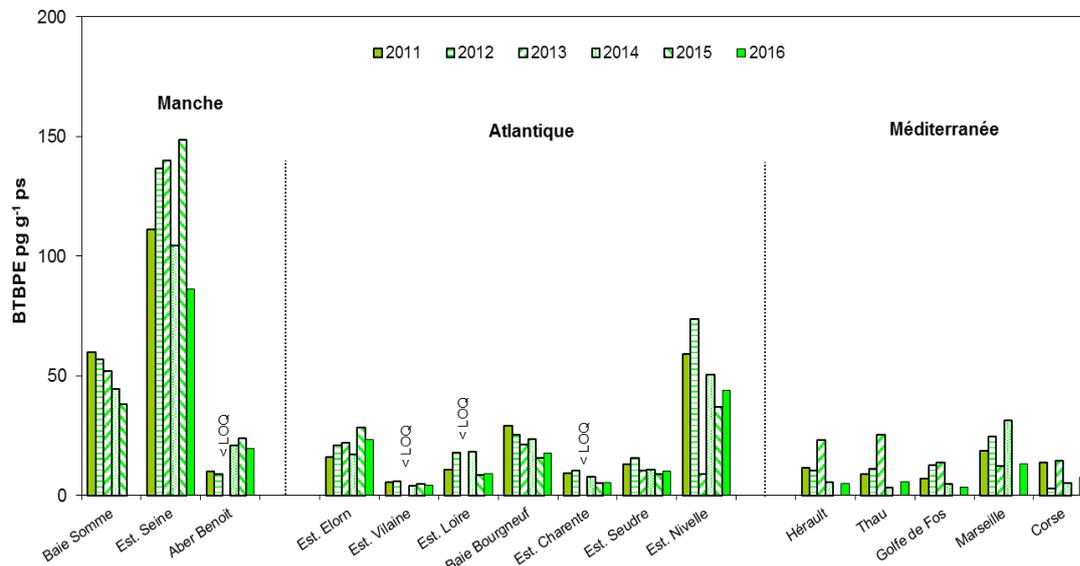


Figure 15 : Concentrations en BTBPE ( $\text{pg g}^{-1}$  poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2011 et 2016 (pas de données en Méditerranée en 2015)

Les publications relatives au BTBPE dans les produits de la mer sont peu nombreuses et concernent le plus souvent les poissons. Dans les mollusques, Villaverde de Saa et al. (2013) ont identifiée le BTBPE à des concentrations de  $0.16 \pm 0.06 \text{ ng g}^{-1}$  poids humide (ph) dans des moules de culture et de  $0.01 \pm 0.02 \text{ ng g}^{-1}$  ph dans des palourdes prélevées au nord des côtes espagnoles en 2011 (< limite de détection ou de quantification chez les moules sauvages et les coques). En Islande et Norvège, de valeurs de  $8.5 - 33 \text{ pg g}^{-1}$  ph ont été déterminées chez la moule bleue (Schlabach et al., 2011). Dans les moules du Lac Winnipeg (Canada), le BTBPE a été identifié à des concentrations de  $0.83$  à  $2.28 \text{ ng g}^{-1}$  poids lipides (Law et al., 2006b). Les concentrations reportées par Isobe et al.

(2012) varient de < 0.1 à 13 ng g<sup>-1</sup> poids lipides chez différentes espèces de mollusques prélevés sur les côtes asiatiques entre 2003 et 2008. Le BTBPE reste donc un composé détecté à de très faibles concentrations, probablement car utilisé en remplacement du mélange commercial d'octa-BDE, lui-même peu utilisé en Europe.

### 3.2.2 DBDPE

La distribution des concentrations en DBDPE dans les échantillons prélevés en 2016 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 16. Ce composé est identifié dans 50% des échantillons à des niveaux compris entre 10.9 pg g<sup>-1</sup> ps sur le site Ouest Cotentin (Manche) et 101.7 pg g<sup>-1</sup> ps en baie de Marseille. La concentration médiane sur l'ensemble des sites est de 33.5 pg g<sup>-1</sup> ps (Tableau 7). Comme les autres années, des concentrations très élevées (jusqu'à 986 pg g<sup>-1</sup> ps) sont observées sur certains sites. Ces concentrations fortes (outliers statistiques) n'ont pas été considérées dans la présentation des résultats (suspicion de contamination externe, notés comme "outlier" sur la Figure 16). Les tests encore en cours au laboratoire pour déterminer l'origine de cette contamination potentielle n'ont pas permis d'identifier une source en particulier. Il semble que la contamination soit possible à différentes étapes incluant la préparation ou l'analyse des échantillons. Cependant, des niveaux élevés consécutivement sur plusieurs années sont déterminées au site La Nivelles (côte Atlantique).

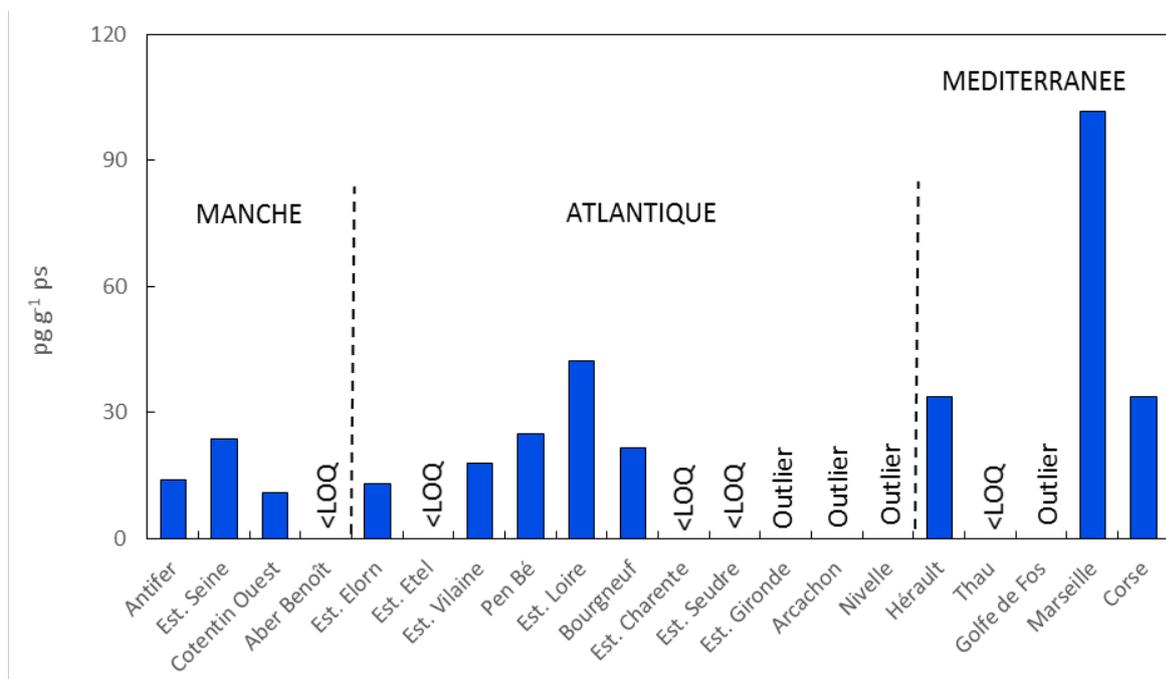


Figure 16: Concentrations en DBDPE (pg g<sup>-1</sup> poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2016

DBDPE pg g <sup>-1</sup> ps	Toutes façades
<b>Médiane</b>	33.5
<b>Max</b>	101.7
<b>Min</b>	10.9

Tableau 7 : Concentrations médianes, maximales et minimales en DBDPE exprimées en pg g<sup>-1</sup> ps dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2016

Dans l'ensemble, entre 2011 et 2016, il ne se dégage pas de tendance générale à l'ensemble des sites (Figure 17). Les niveaux plus forts déterminés en 2015 aux sites de l'estuaire de la Seine et de la Nivelles ne se retrouvent pas en 2016. La concentration déterminée dans l'estuaire de la Nivelles est élevée pour la 2<sup>ème</sup> année consécutive ; il a toutefois été décidé de conserver ces points en « outliers ».

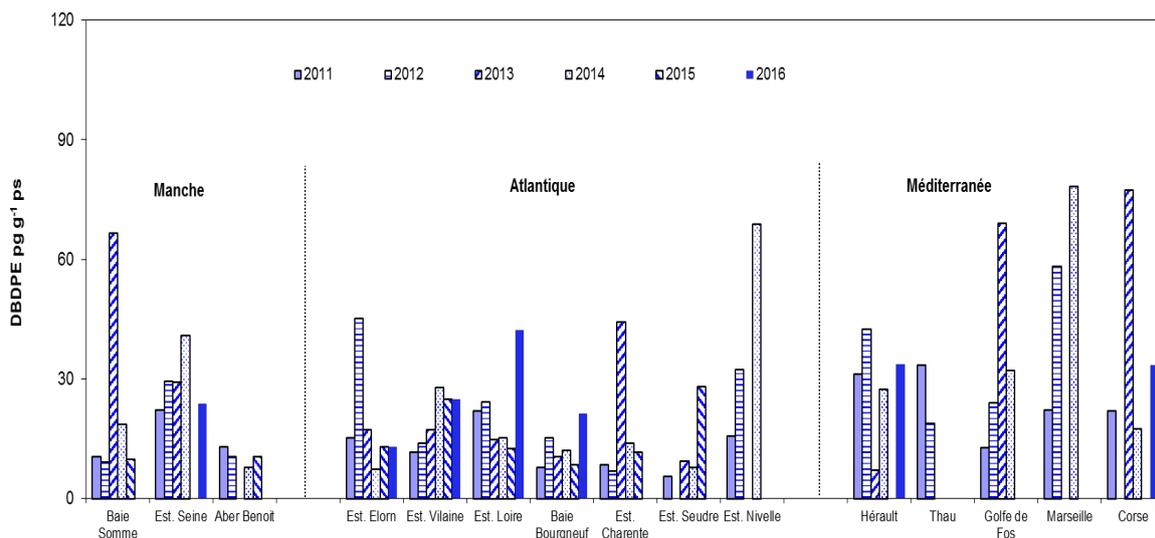


Figure 17: Concentrations en DBDPE ( $\text{pg g}^{-1}$  poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2011 et 2016 (pas de données en Méditerranée en 2015)

Les publications relatives au DBDPE dans les produits de la mer concernent essentiellement les poissons et mettent en évidence des niveaux souvent inférieurs aux limites de quantification (Cruz et al., 2015). En Islande et Norvège, de valeurs de 36 - 86  $\text{pg g}^{-1}$  ph ont été déterminées chez la moule bleue (Schlabach et al., 2011). Plus récemment, le DBDPE n'a pas été détecté dans les moules consommées dans plusieurs pays Européens (Danemark, Pays-Bas, Italie, France, Irlande, Espagne) prélevées en 2014-2015 (Aznar-Alemay et al., 2016), ni dans celles consommées en Espagne ( $< 0.01 \text{ ng g}^{-1}$  ph, Trabalón et al., 2016). Les concentrations reportées par Isobe et al. (2012) variaient de  $< 0.3$  à 22  $\text{ng g}^{-1}$  poids lipides chez différentes espèces de mollusques prélevés sur les côtes asiatiques entre 2003 et 2008.

Il apparaît donc que globalement les concentrations en DBDPE sont assez faibles, ne permettant pas de conclure à ce jour à un remplacement effectif du BDE-209.

### 3.3 Contamination par les RFB historiques

#### 3.3.1 HBB

La distribution des concentrations en HBB dans les échantillons prélevés en 2016 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 18. Ce composé est identifié à des niveaux quantifiables dans la totalité des échantillons à l'exception de la Corse, à des concentrations comprises entre 0.7  $\text{pg g}^{-1}$  ps dans l'estuaire de la Vilaine (Le Halguen, Atlantique) et 15.9  $\text{pg g}^{-1}$  ps sur le site Le Passage (rade de Brest, Atlantique) (Tableau 8). Contrairement aux années précédentes, on observe une distribution peu homogène des concentrations sur l'ensemble des sites avec les niveaux les plus forts qui ne semblent pas associés à des apports liés aux activités urbaines et industrielles (Figure 18).

HBB $\text{pg g}^{-1}$ ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
<b>Médiane</b>	11.9	1.6	2.4
<b>Max</b>	12.5	15.9	8.8
<b>Min</b>	3.2	0.7	1.2

Tableau 8 : Concentrations médianes, maximales et minimales en HBB exprimées en  $\text{pg g}^{-1}$  ps sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2016

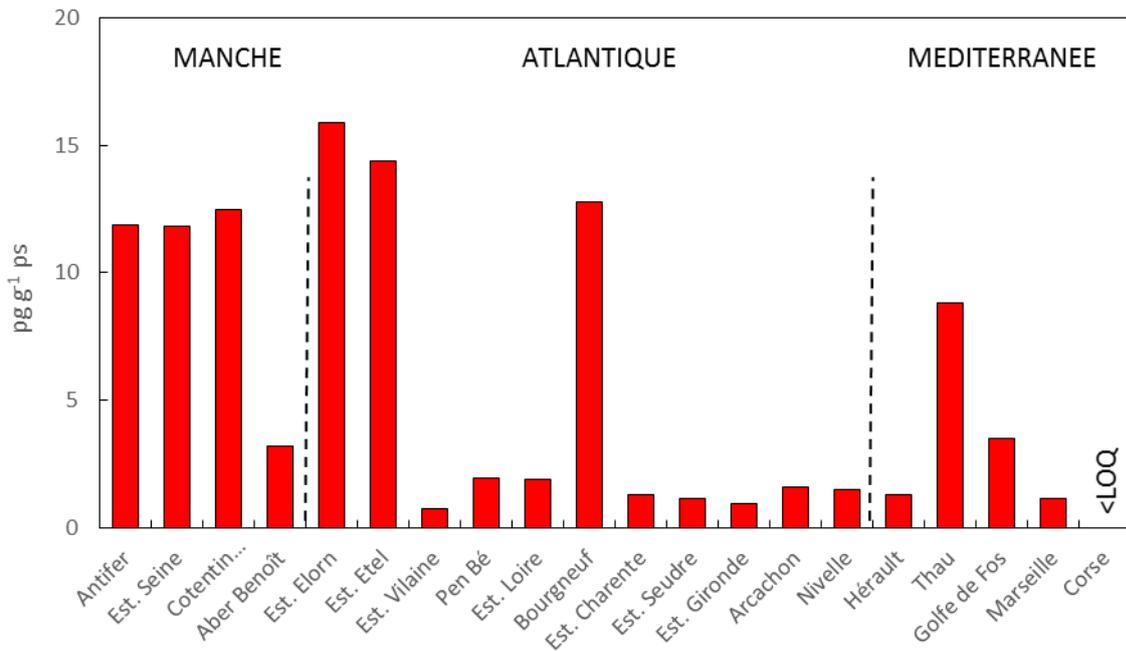


Figure 18: Concentrations en HBB ( $\text{pg g}^{-1}$  poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2016

La comparaison des données obtenues entre 2012 et 2016 ne fait pas apparaître de tendance particulière (augmentation sur certains sites, diminution sur d'autres) (Figure 19).

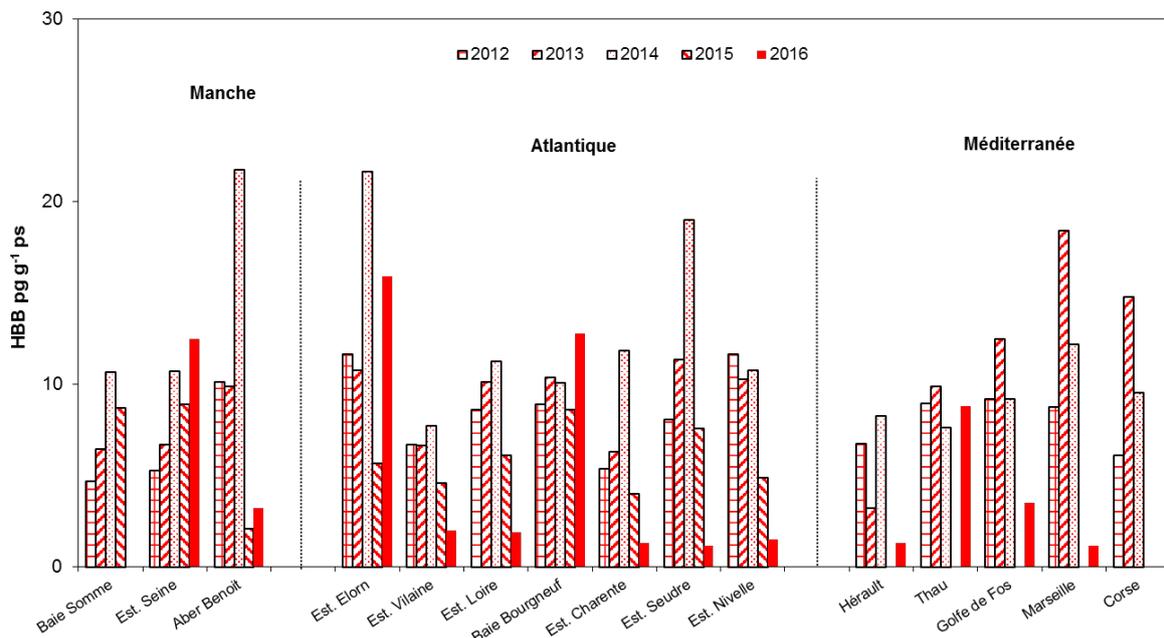


Figure 19: Concentrations en HBB ( $\text{pg g}^{-1}$  poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2012 et 2016 (pas de données en Méditerranée en 2015)

Les données de contamination par l'HBB relatives aux produits de la mer disponibles dans la littérature sont très limitées et concernent principalement les poissons (Munsch et al., 2011 ; Cruz et al., 2015). Récemment, Aznar-Alemay et al., (2017) ont identifié l'HBB dans des moules prélevées en 2014-2015 en Europe avec une fréquence de détection de 60% ( $n = 10$ ) et à des niveaux compris entre  $< \text{LOD}$  et  $5.81 \text{ ng g}^{-1}$  poids lipides (lipides compris entre 0.6% et 2.1% poids humide). Dans des moules de Norvège, Arp et al. (2011) rapportent des concentrations  $< \text{LOQ}$  ( $0.1 \text{ ng g}^{-1}$  ph). En Islande et Norvège, des concentrations en HBB de  $8.1\text{-}11 \text{ pg g}^{-1}$  ph ont été déterminées chez la moule bleue (Schlabach et al., 2011). Dans des moules consommées sur le marché espagnol en 2002-2003, la

présence de l'HBB à une concentration de 0.2 ng g<sup>-1</sup> ps a été identifiée, concentration bien supérieure à celles déterminées dans nos échantillons (Trabalón et al., 2016). Les valeurs obtenues en Europe sont bien inférieures à celles rapportées en Chine, où la présence à des niveaux élevés de ce composé dans des poissons d'eau douce a été associée au recyclage de matériel électronique (Wu et al., 2010).

### 3.3.2 BB-153

En 2016, ce composé est identifié à des niveaux quantifiables dans 80% des échantillons. La distribution des concentrations en BB-153 dans les échantillons prélevés en 2016 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 20. Les niveaux quantifiés sont compris entre 0.6 pg g<sup>-1</sup> ps à Thau et 199.6 pg g<sup>-1</sup> ps dans le golfe de Fos. Comme en 2014, les concentrations médianes les plus élevées sont enregistrées en Manche ; la concentration maximale est enregistrée dans le Golfe de Fos (Tableau 9). Cette dernière semble être liée à une contamination locale pérenne (Figure 21).

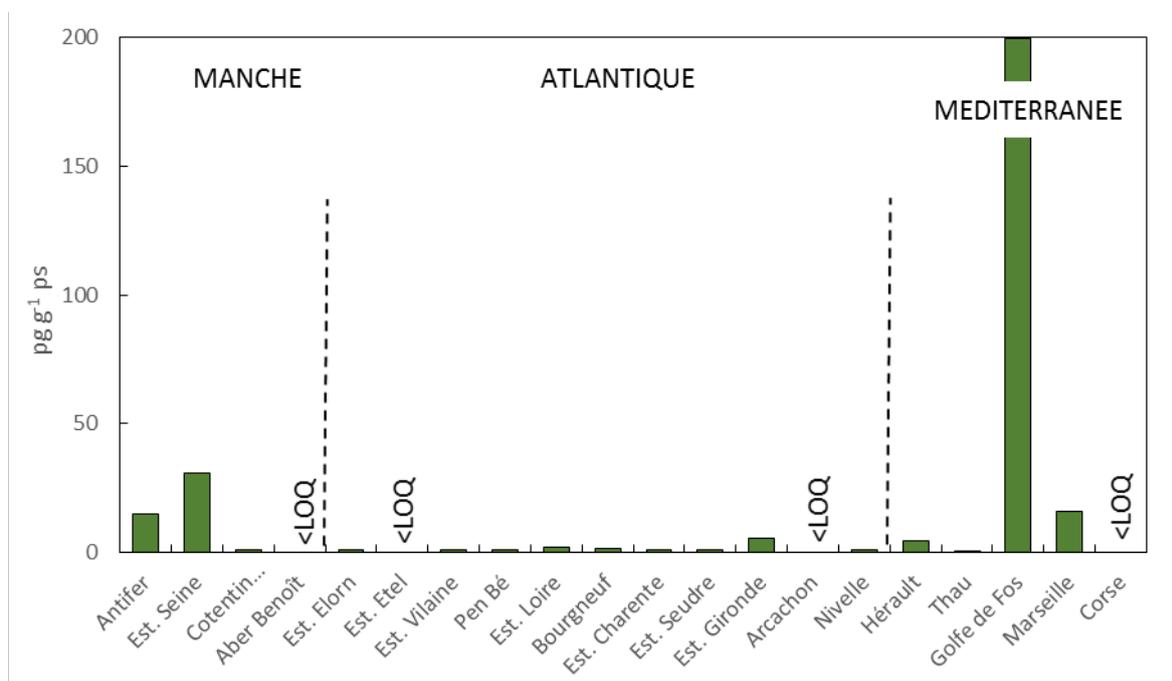


Figure 20: Concentrations en BB-153 (pg g<sup>-1</sup> poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2016

BB-153 pg g <sup>-1</sup> ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
<b>Médiane</b>	15.0	0.8	10.1
<b>Max</b>	30.8	5.2	199.6
<b>Min</b>	1.0	0.7	0.6

Tableau 9 : Concentrations médianes, maximales et minimales en BB-153 exprimées en pg g<sup>-1</sup> ps sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2016

La comparaison des niveaux de contamination déterminés entre 2011 et 2016 montre une stabilisation des concentrations sur l'ensemble des sites, avec des valeurs élevées permanentes en estuaire de Seine et dans le golfe de Fos (Figure 21). Sur ce dernier site, les concentrations montrent des niveaux élevés pour toutes les années étudiées, suggérant l'existence d'une source locale.

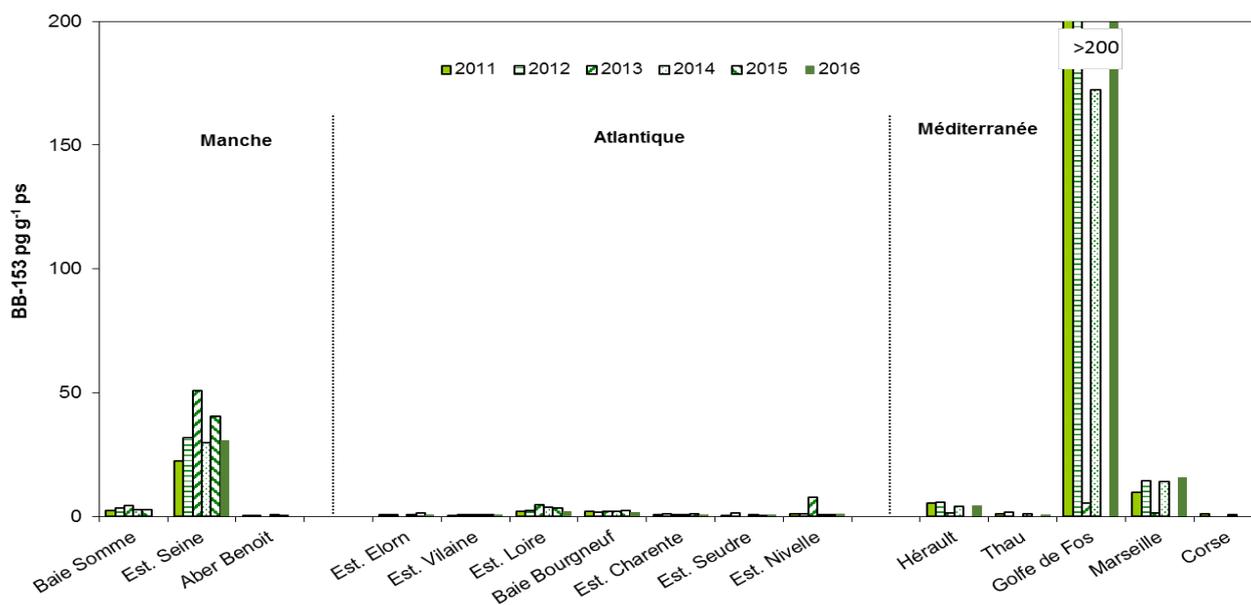


Figure 21 : Concentrations en BB-153 ( $\text{pg g}^{-1}$  poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2011 et 2016 (pas de données en Méditerranée en 2015)

Les données disponibles dans la littérature concernant l'occurrence des biphényl polybromés (PBB) dans les produits de la mer sont peu nombreuses : Cruz et al. (2015) ont recensé 12 articles publiés sur le sujet depuis 2004, essentiellement dans les poissons. Le BB-153 est le congénère le plus recherché et qui atteint les niveaux les plus élevés des PBB. Toutefois, ces niveaux restent très faibles.

### 3.4 Contamination par l'HBCDD

#### 3.4.1 Niveaux de contamination et composition isomérique

Les concentrations en  $\alpha$ -HBCDD (exprimées en  $\text{ng g}^{-1}$  ps) déterminées dans les échantillons prélevés en 2016 sur l'ensemble des sites étudiés sont présentées sur la Figure 22. L' $\alpha$ -HBCDD est identifié dans 75% des échantillons à des concentrations  $>$  LQ. Les concentrations varient de  $0.056 \text{ ng g}^{-1}$  ps dans l'estuaire de la Vilaine (Le Halguen, côte Atlantique) à  $1.83 \text{ ng g}^{-1}$  ps dans l'estuaire de la Nivelle (Atlantique). Le site de la Nivelle (côte Atlantique) montre donc comme les autres années des concentrations élevées.

L'isomère  $\beta$ -HBCDD est identifié uniquement au niveau de La Nivelle et de deux sites Méditerranéens (Hérault et Marseille) à des concentrations de  $0.030$  à  $0.145 \text{ ng g}^{-1}$  ps. Le  $\gamma$ -HBCDD est identifié dans trois échantillons à  $0.024$  et  $0.042 \text{ ng g}^{-1}$  ps. L'isomère  $\alpha$  est donc majoritaire et représente en moyenne  $85 \pm 7\%$  de la somme des 3 isomères calculée en prenant les limites de quantification. Cet isomère est en effet généralement identifié comme celui dominant les profils dans le biote marin (Covaci et al., 2006), y compris chez les mollusques filtreurs en raison de son association avec les particules assimilées par les filtreurs (Haukas et al., 2009).

HBCDD ng g <sup>-1</sup> ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
<b>Médiane</b>	0.495	0.114	0.276
<b>Max</b>	0.666	1.828	0.598
<b>Min</b>	0.128	0.056	0.202

Tableau 10 : Concentrations médianes, maximales et minimales en  $\alpha$ -HBCDD exprimées en ng g<sup>-1</sup> poids sec sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2016

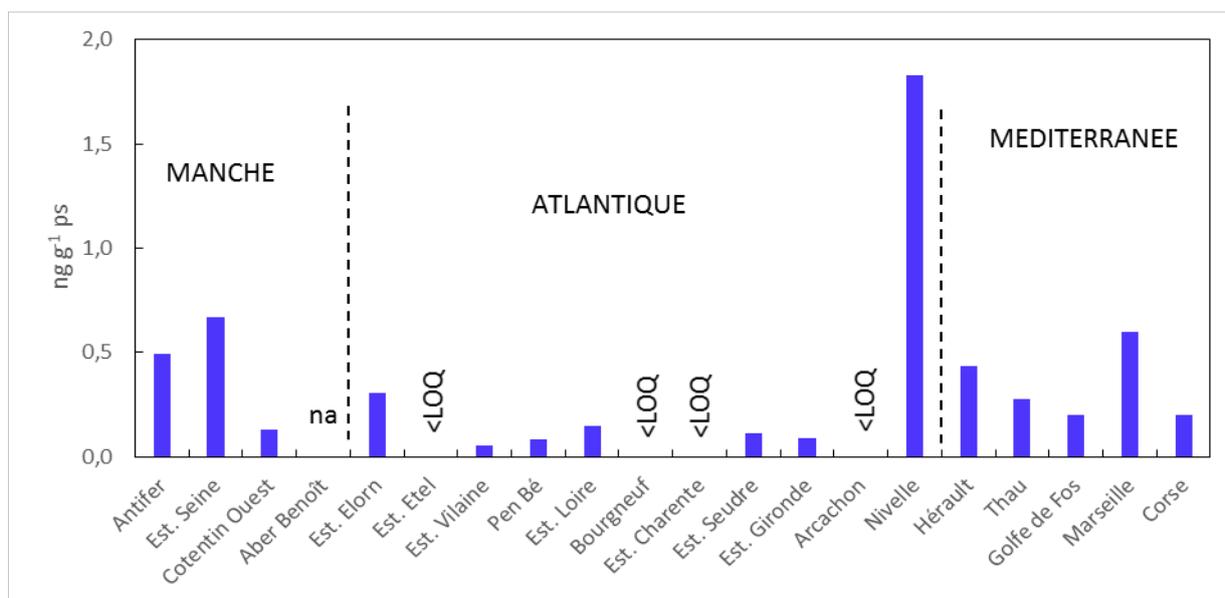


Figure 22 : Concentrations en alpha-HBCDD en ng g<sup>-1</sup> poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2016. Na= non analysable

Les concentrations médianes, maximales et minimales en  $\alpha$ -HBCDD sont synthétisées dans le Tableau 10. La valeur médiane des concentrations déterminées dans les échantillons de la façade Atlantique est comme l'année précédente la plus faible avec 0.114 ng g<sup>-1</sup> ps, soit quatre fois moins élevée qu'en Manche et deux fois moins élevée qu'en Méditerranée.

Sur l'ensemble du littoral, les concentrations sont inférieures (de plusieurs ordres de grandeur) à la NQE de la DCE fixée à 167 ng g<sup>-1</sup> ps.

La comparaison des concentrations déterminées entre 2010 et 2016 montre des niveaux stables sur l'ensemble des années pour un même site avec des variations internannuelles parfois importantes. Toutefois, globalement, les niveaux déterminés en 2016 sont plus faibles (Figure 23).

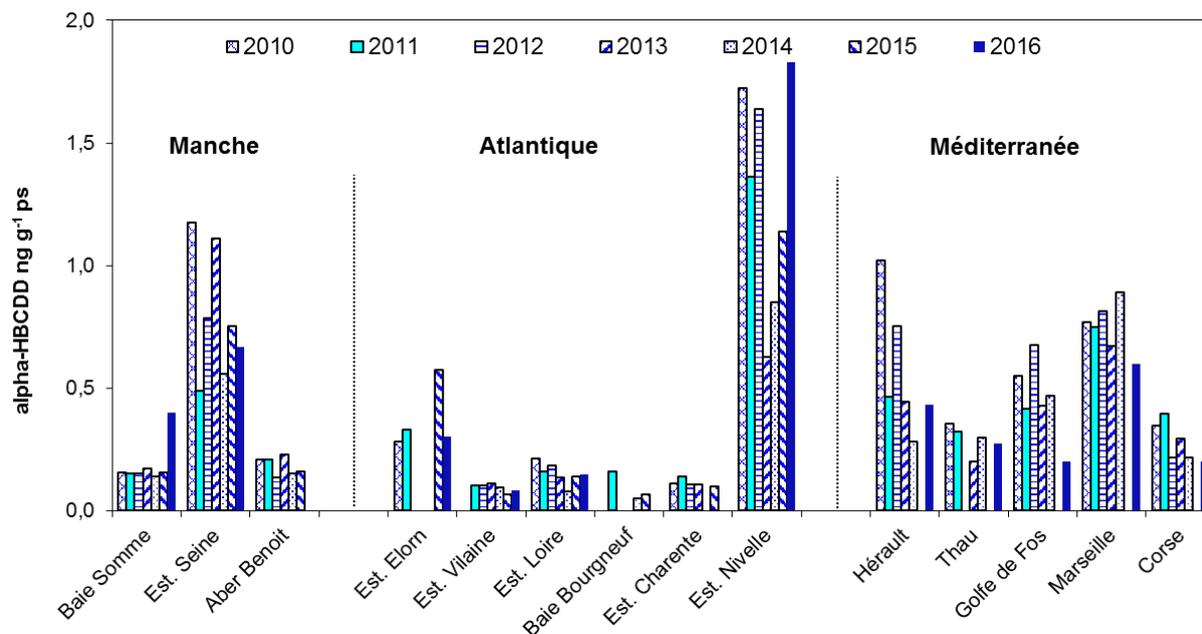


Figure 23 : Concentrations en alpha-HBCDD en  $\text{ng g}^{-1}$  poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2010 et 2016. Les valeurs manquantes correspondent à des échantillons non analysés (pas de données en Méditerranée en 2015)

Les données de contamination en HBCDD dans les organismes marins disponibles dans la littérature concernent principalement les poissons, chez lesquels les concentrations sont plus élevées en raison de la bioamplification de ce composé dans les chaînes trophiques (Covaci et al., 2006 ; Tomy et al., 2008 ; Haukås et al., 2010). Le Tableau 11 présente les données de contamination de différents mollusques en Europe (Munsch et al., 2013 mis à jour). Les données présentées dans ce tableau sont exprimées par unité de masse humide (ph) ou rapportées aux lipides, ces unités étant le plus souvent utilisées dans la littérature, et concernent la somme des 3 isomères (sauf indiqué). Les données de la littérature montrent de grandes variations, de valeurs inférieures aux limites de détection à une concentration de  $329 \text{ ng g}^{-1}$  ph, en relation avec les caractéristiques des zones étudiées. Les niveaux déterminés sur les côtes françaises sont plus faibles même si ils restent du même ordre de grandeur que ceux d'autres pays européens (Pays-Bas, Norvège, Royaume-uni) à l'exception de concentrations importantes déterminées sur la côte ouest de la Norvège, en lien avec une production locale de polystyrène (Berge et al., 2006). Des concentrations importantes en HBCDD dans des huîtres élevées à proximité de bouées en polystyrène utilisées en aquaculture ont également été rapportées en Corée (Bargui et al., 2016).

	Période étudiée	Concentrations min-max / médiane ou moyenne	Organisme	Reference
<b>France</b>	<b>2016</b>	<b>0.016-0.324 / 0.042</b>	<b>Moules/Huîtres</b>	<b>Cette étude</b>
Norvège	2001	10-106 / 34 <sup>a</sup>	Moules	Covaci et al., 2006
Norvège (côte sud)	2003-2004	< 0.17-0.87 / 0.43	Moules	Bethune et al., 2005
Norvège (côte ouest)	2004-2005	55.4-329	Moules	Berge et al., 2006
Norvège (côte nord-ouest)	2006-2007	nd <sup>b</sup> -109 / 48 <sup>a</sup>	Moules	Haukas et al., 2010
Pays-Bas (Escaut / Mer de Wadden)	2003	< 0.1-0.9	Moules	van Leeuwen et de Boer, 2008
Royaume-Uni (Ecosse)	2006	0.19-12.1 / 0.56 <sup>b</sup>	Moules/Huîtres	Fernandes et al., 2008
Espagne (nord-ouest)	2009	17 <sup>a</sup>	Moules	Eljarrat et al., 2014
Royaume-Uni	2013	<0.1-3.41 / 0.02 <sup>c</sup>	Coquillages	Fernandes et al., 2015
Grèce	2005-2007	0.07-1.51 <sup>e</sup>	Moules	Dosis et al., 2016
Europe (Danemark, Pays-Bas, Italie, France, Irlande, Espagne)	2014-2015	<LOD-54.4 / 14.7 <sup>d</sup>	Moules	Aznar-Aleman et al., 2017

<sup>a</sup> ng g<sup>-1</sup> poids lipides

<sup>b</sup> valeur médiane recalculée

<sup>c</sup> alpha-HBCDD. Moyenne = 0.23 ng g<sup>-1</sup> ph

<sup>d</sup> Σ HBCDDs en ng g<sup>-1</sup> poids lipides

<sup>e</sup> somme de 13 congénères

Tableau 11 : Comparaison des concentrations (ng g<sup>-1</sup> ph ou ng g<sup>-1</sup> lipides) en Σ-HBCDD dans les mollusques prélevés en 2016 sur les côtes françaises et dans divers pays européens

### 3.5 Analyse comparative de la contamination par les RFB

Au cours de cette étude, plusieurs retardateurs de flamme bromés dont les usages et réglementations sont différents ont été étudiés :

- Les PBDE, dont les mélanges techniques penta- et octa-bromés sont aujourd'hui interdits d'utilisation en Europe. Ils ont été utilisés en Europe de façon minoritaire par rapport à l'Amérique du Nord : en 2001, ils représentaient respectivement 2 % et 16 % de l'utilisation mondiale ;
- Les BTBPE et DBDPE, arrivés sur le marché en remplacement des mélanges penta- et octa-bromés des PBDE. Ils sont répertoriés comme substances à faible volume de production en Europe (< 1000 tonnes par an). En dehors de cette étude qui porte sur le suivi de leurs niveaux depuis 2011, les données relatives à leur contamination sont quasi-inexistantes au niveau national (des données chez la sole commune *Solea solea* sont également disponibles, Munsch et al., 2001a) ;
- Les BB-153 et HBB, RFB aujourd'hui interdits et non répertoriés par l'Union Européenne comme substances produites, mais qui sont considérés comme des contaminants à répartition globale et dont les données, en dehors de cette étude, sont pratiquement inexistantes au niveau national ;
- L'HBCDD, soumis à la législation REACH et vendu sur le marché européen à raison de 5000 à 7500 tonnes en 2014.

Parmi les RFB étudiés, les PBDE et l'HBCDD montrent les niveaux de contamination les plus élevés, avec des valeurs médianes sur l'ensemble des façades de 203 pg g<sup>-1</sup> ps et de 179 pg g<sup>-1</sup> ps pour le BDE-47 et l'alpha-HBCDD, respectivement. Les autres RFB montrent des niveaux de contamination plus faibles (en moyenne d'un facteur 16) que ceux du BDE-47. L'utilisation des PBDE et de l'HBCDD en quantités plus importantes dans le passé et la durée de leur mise sur le marché peuvent vraisemblablement expliquer leurs niveaux plus élevés comparativement aux composés de remplacement. Les données disponibles sur le littoral français montraient également des concentrations en BTBPE et DBDPE chez la sole plus faibles que celles des PBDE, et inférieures à celles observées chez la moule (Munsch et al., 2011a).

Parmi les BFR autres que PBDE et HBCDD, le BTBPE et le DBDPE montrent les niveaux les plus élevés (valeurs médianes sur l'ensemble des sites de 9.7 pg g<sup>-1</sup> ps et 23.7 pg g<sup>-1</sup> ps, respectivement). Les niveaux de HBB et BB-153 sont quant à eux plus faibles (valeurs médianes sur l'ensemble des

sites de 2.0 pg g<sup>-1</sup> ps et 1.3 pg g<sup>-1</sup> ps, respectivement). La fréquence de détection des RFB non PBDE à des niveaux quantifiables est de 80-100%, à l'exception du DBDPE (55%). La comparaison des résultats de notre étude fait apparaître des niveaux qui sont globalement très faibles et du même ordre de grandeur que ceux reportés en Europe dans les mollusques. Des niveaux plus élevés avaient été reportés dans des coquillages à proximité d'usines de retraitement de déchets électroniques en Chine, indiquant une source potentielle des ces contaminants dans l'environnement (Wu et al., 2010).

En 2016, la distribution géographique des niveaux de contamination des RFB étudiés montre que l'estuaire de la Seine en Manche restée un site caractérisé par de fortes concentrations pour la majorité des composés. Toutefois, plusieurs RFB montrent des concentrations maximales sur d'autres sites tels que l'estuaire de la Nivelle pour l'HBCDD ou le Golfe de Fos pour le BB-153. La façade Méditerranéenne présente également des concentrations plus élevées que celles de la façade Atlantique. Les concentrations les plus élevées sont donc associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle.

Les données acquises au cours des sept dernières années (2010-2016) ont mis en évidence une stabilisation voir une diminution de la contamination des côtes par les PBDE, l'HBCDD et la plupart des autres BFR étudiés. Cependant, il est parfois difficile de généraliser pour l'ensemble des sites et des composés, les variations inter-annuelles pouvant montrer des augmentations pour certains composés sur certains sites et des diminutions pour d'autres. Par ailleurs, certains sites fortement contaminés sur l'ensemble des années sont identifiés (Golfe de Fos, estuaire de la Nivelle). La poursuite d'un suivi temporel à long terme sur le littoral est nécessaire pour statuer sur l'évolution temporelle de la contamination par ces composés.

### **3.6 Contamination par les PFC**

#### **3.6.1 Niveaux**

En 2016, le PFOS (perfluorooctane sulfonate) a été identifié dans tous les échantillons analysés à des concentrations comprises entre 0.032 ng g<sup>-1</sup> ps en Corse (Méditerranée) à 1.001 ng g<sup>-1</sup> ps à La Fosse (estuaire de la Gironde en Atlantique) (Figure 24). Les concentrations médianes sont similaires sur les 3 façades (Tableau 12). Ces concentrations sont inférieures à la NQE biote de 9.1 µg kg<sup>-1</sup> ph de la DCE.

Les PFCA à longue chaîne carbonée (PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) sont également détectés dans l'ensemble des échantillons à des concentrations comprises entre 0.016 ng g<sup>-1</sup> ps (PFDA à l'Aber Benoit) et 3.19 ng g<sup>-1</sup> ps (PFTrDA) dans le golfe de Fos (Tableau 13). Ces composés sont détectés à des fréquences et des niveaux plus importants que ceux des années précédentes.

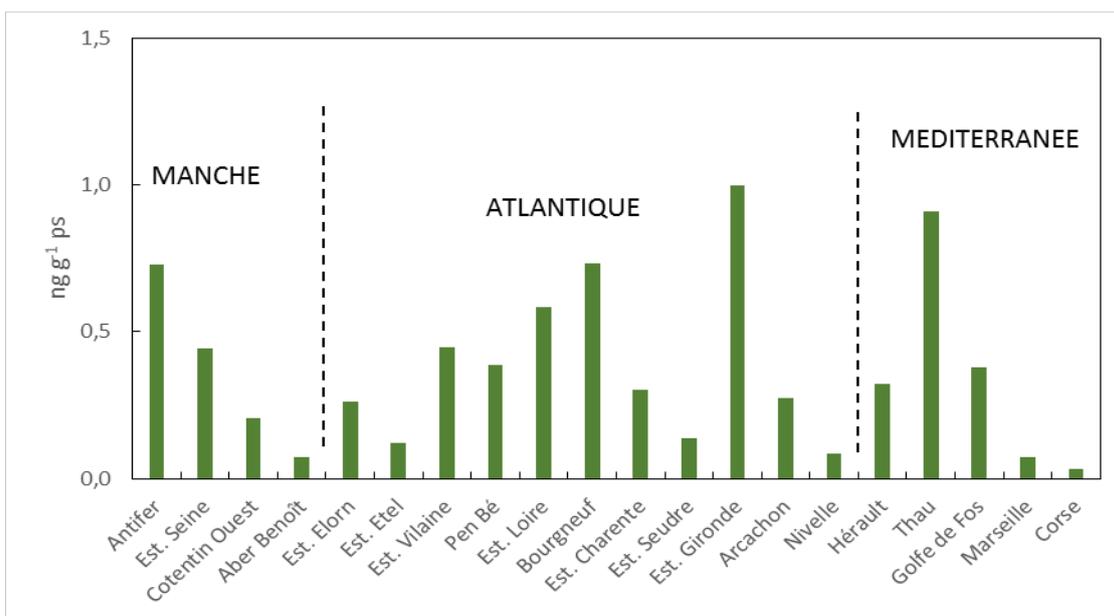


Figure 24 : Concentrations en PFOS en ng g<sup>-1</sup> poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2016

PFOS ng g <sup>-1</sup> ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
<b>Médiane</b>	0.324	0.301	0.324
<b>Max</b>	0.729	1.001	0.909
<b>Min</b>	0.074	0.085	0.032

Tableau 12 : Concentrations médiane, maximales et minimales pour l'ensemble des sites de chaque façade en PFOS exprimées en ng g<sup>-1</sup> poids sec dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2016

PFCA ng g <sup>-1</sup> ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
<b>Médiane</b>	0.708	0.637	2.850
<b>Max</b>	1.556	2.725	7.553
<b>Min</b>	0.315	0.352	0.725

Tableau 13 : Concentrations médiane, maximales et minimales pour l'ensemble des sites de chaque façade en PFCA (somme PFDA, PFUnA, PFDo, PFTTrDA et PFTeDA) exprimées en ng g<sup>-1</sup> poids sec dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2016

Très peu d'études concernant la présence de PFC dans les coquillages sont disponibles dans la littérature. Le Tableau 14 (Munsch et al., 2013 mis à jour) présente la comparaison des niveaux de contamination par le PFOS dans les mollusques des côtes françaises en 2016 avec ceux observés dans les mollusques d'autres pays européens. Excepté dans les moules des estuaires du Nord du Portugal (Cunha et al., 2005), le PFOS est généralement non détecté ou détecté à des concentrations très faibles sur la plupart des côtes européennes.

	Période étudiée	Concentrations min-max / médiane ou moyenne	Organisme	Reference
<b>France</b>	<b>2016</b>	<b>0.007-0.218 / 0.066</b>	<b>Moules/Huîtres</b>	<b>Cette étude</b>
Royaume-Uni	2006	1-10 / 2.5	Huîtres	Clarke et al., 2010
Danemark	--	nd <sup>a</sup>	Moules	Bossi et al., 2008
Espagne (Nord)	2009	nd <sup>a</sup> -0.06	Moules (transplantées)	Gómez et al., 2011
Espagne (Nord)	2006-2009	nd <sup>a</sup>	Moules (transplantées)	Fernández-Sanjuan et al., 2010
Espagne	--	0.15	Coquillages	Ericson et al., 2008
Portugal (estuaires du Nord)	--	36.8-125.9 / 72.0 <sup>b</sup>	Moules	Cunha et al., 2005
Mer Méditerranée	--	<2-3 / <2	Moules / Palourdes	Nania et al., 2009
Italie	2008	0.54-1.0 / 0.78	Moules	Renzi et al., 2013
Méditerranée (Grèce, marchés)	2011	<0.49	Moules	Vassiliadou et al., 2015

<sup>a</sup> nd: non détecté

<sup>b</sup> moyenne des moyennes calculée à partir des données de Cunha et al., 2005

Tableau 14 : Comparaison des concentrations (ng g<sup>-1</sup> ph) en PFOS dans les mollusques prélevés en 2016 sur les côtes françaises et dans divers pays européens

Depuis 2010, les concentrations en PFOS montrent une diminution globale : les concentrations déterminées en 2016 sont par exemple 4 fois plus faibles en estuaire de Seine et 8 fois plus faibles en estuaire de Loire (Figure 25).

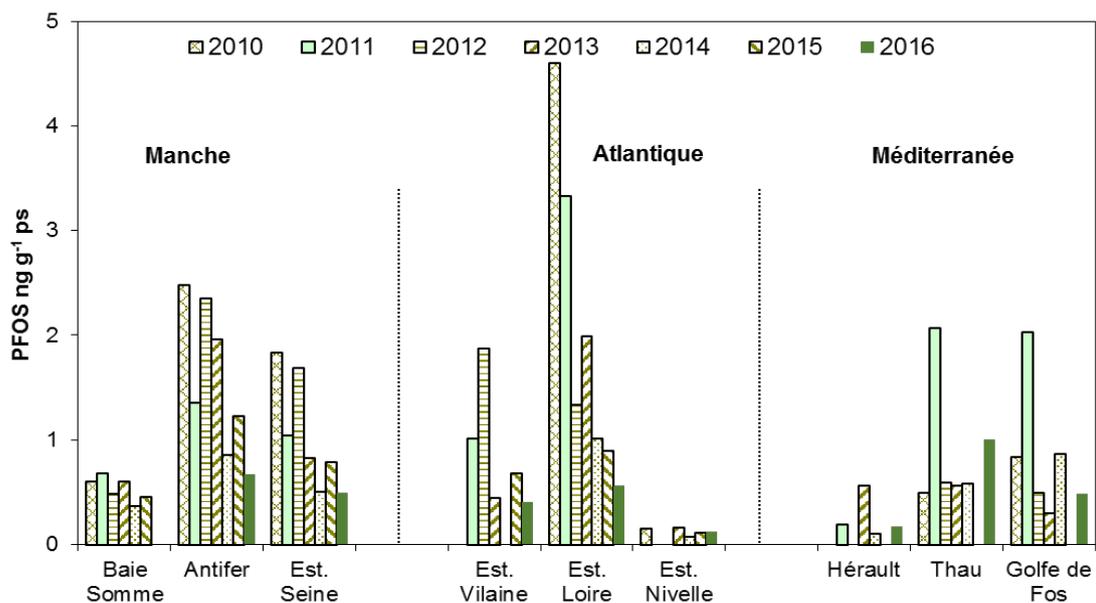


Figure 25 : Concentrations en PFOS en ng g<sup>-1</sup> poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2010 et 2016 (pas de données en Méditerranée en 2015)

A l'opposé, et de façon similaire aux données obtenues précédemment en Méditerranée (Munschy et al., 2016), on observe une augmentation des concentrations en PFCA depuis 2010 (exemple du site d'Antifer, Figure 26). Ces tendances temporelles concordent avec celles rapportées dans la littérature. En effet, si la tendance globale de l'évolution des concentrations en PFOS montre une diminution après le milieu des années 1990 dans les pays industrialisés européens (pour des références précises, voir Munschy et al., 2013), il a été montré une augmentation des concentrations en PFCA suggérant des apports continus en ces composés dans l'environnement marin (Huber et al., 2012). Une tendance à l'augmentation de certains PFCA a également été observée au cours de la dernière décennie dans le plasma humain en Suède (Axmon et al., 2014).

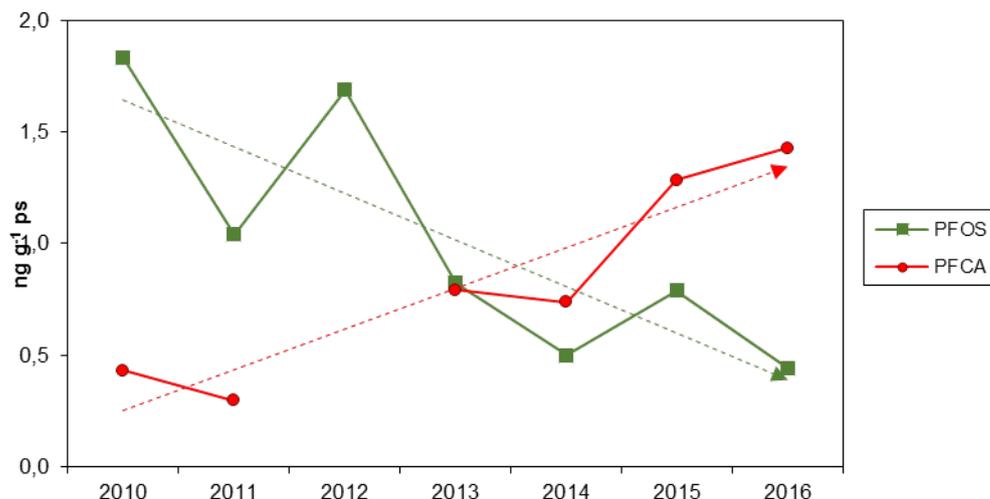


Figure 26 : Concentrations en PFOS et en PFCA (somme PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) en  $\text{ng g}^{-1}$  poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux prélevés à Villerville au mois de novembre entre 2010 et 2016

### 3.6.2 Empreintes

Les profils de contamination montrent que les PFCA représentent les composés majoritaires sur l'ensemble des sites (Figure 27), cette prédominance étant plus marquée à La Nivelles (22 fois plus élevés que le PFOS) ainsi que sur les sites méditerranéens (16 à 50 fois plus élevés à l'exception de Thau où le facteur est de 3). Cette prédominance à tous les sites constitue une nouveauté par rapport aux années précédentes et notamment au début du suivi réalisé dans cette étude (le PFOS était prédominant en Manche et Atlantique). L'examen de ces empreintes met donc en évidence une évolution des sources de contamination par les PFC au niveau géographique et temporel.

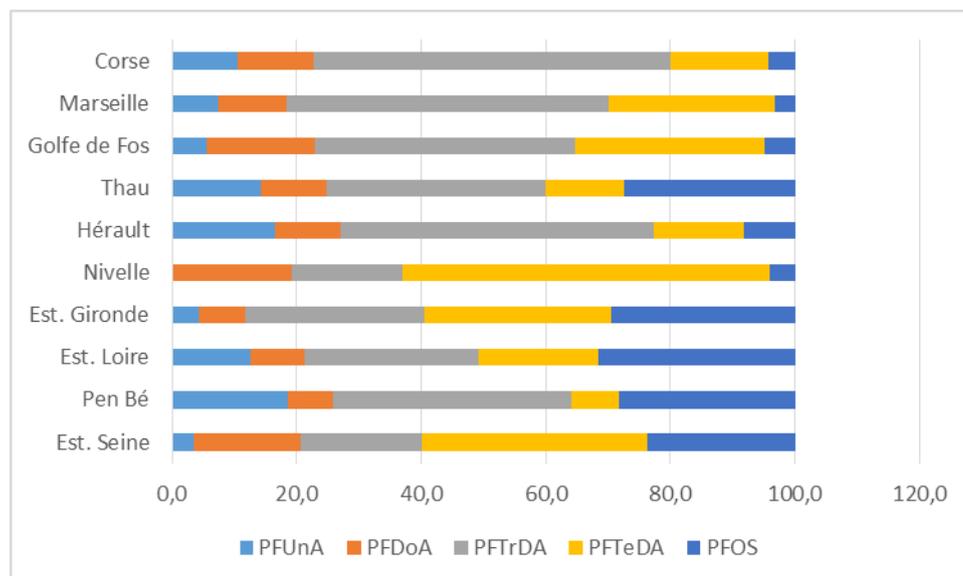


Figure 27 : Profil de contamination en PFC des échantillons de mollusques prélevés en 2016 sur différents sites du littoral. La signification des abréviations utilisées pour la dénomination des composés est donnée dans l'Annexe 2.

### 3.7 Contamination par les muscs synthétiques

Les concentrations en muscs synthétiques déterminées dans 17 échantillons de mollusques (dont 8 en zones estuariennes) prélevés en 2016 sur l'ensemble du littoral sont présentées sur les Figures 28 et 29. Les deux muscs polycycliques, HHCB et AHTN présentent les niveaux de concentration les plus élevés. Pour HHCB, les concentrations observées sur le littoral varient de < LQ sur trois sites (deux situés en Manche et un sur la côte atlantique) à 4.3 ng g<sup>-1</sup> ps à l'embouchure de l'Hérault. Les niveaux les plus forts (> 2 ng g<sup>-1</sup> ps) ont été observés en estuaire de Seine, dans l'estuaire de la Nivelle et sur deux sites méditerranéens (Embouchure de l'Hérault et Baie de Marseille). Pour AHTN, les concentrations très hétérogènes observées sur le littoral varient de 0.2 ng g<sup>-1</sup> ps en estuaire de Vilaine à 6.9 ng g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de La Nivelle. Des concentrations élevées (> 1.3 ng g<sup>-1</sup> ps) ont été obtenues sur différents sites : Baie de Seine, Aber Benoît, estuaire de l'Elorn et estuaire de la Gironde.

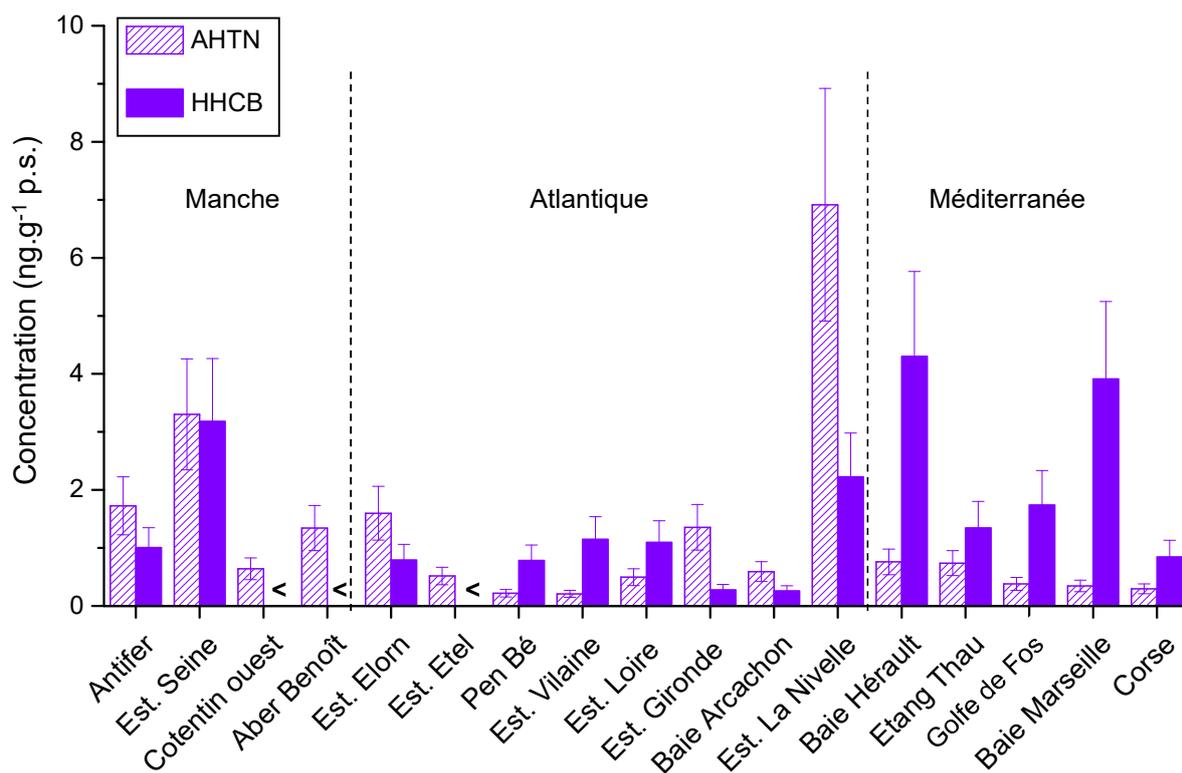


Figure 28: Concentrations en muscs polycycliques (HHCB : galaxolide et AHTN : tonalide) en ng g<sup>-1</sup> poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2016. < : inférieur à la limite de quantification

Les niveaux de contamination observés pour les muscs nitrés sont nettement inférieurs à ceux observés pour les muscs polycycliques. Pour le musc cétone (MK), ils varient entre < LQ en Corse et 460 pg g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de la Nivelle. Pour le musc xylène (MX), ils varient de 12 pg g<sup>-1</sup> ps en estuaire de Loire à 93 pg g<sup>-1</sup> ps dans l'estuaire de la Nivelle.

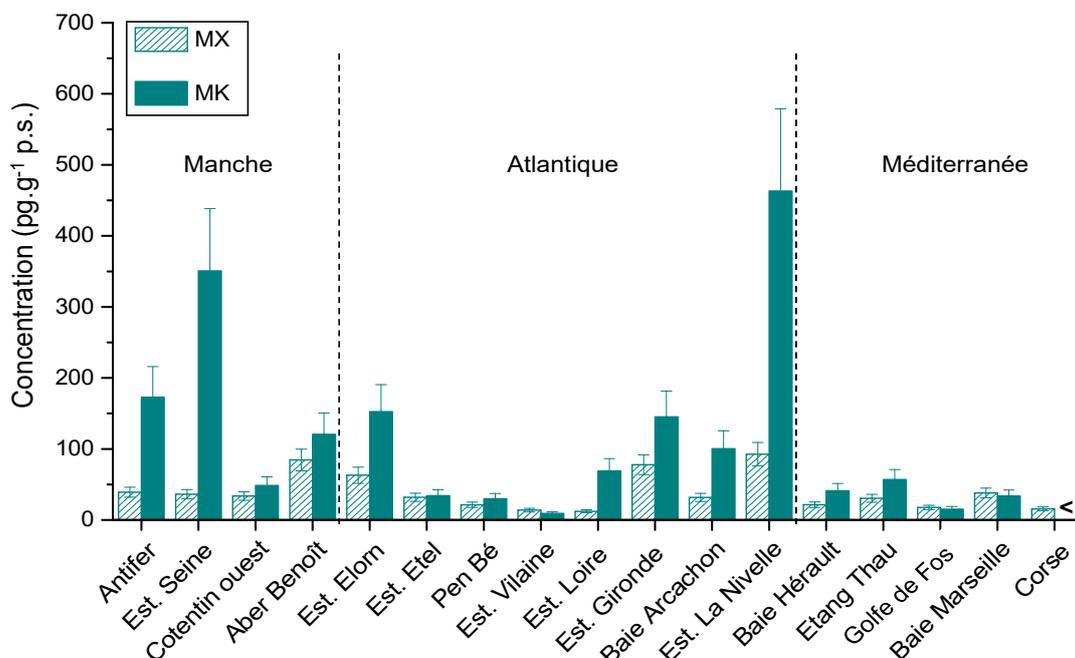


Figure 29: Concentrations en muscs nitrés (MX : musc xylène et MK : musc cétone) en  $\text{pg g}^{-1}$  poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2016. < : inférieur à la limite de quantification

La figure 30 présente les concentrations en muscs synthétiques (somme des muscs nitrés (MX et MK) et muscs polycycliques (HHCB et AHTN)) observées sur des échantillons prélevés en 2016, 2015, 2014 et sur des échantillons prélevés en 2013 ou disponibles dans la banque d'échantillons du ROCCH (échantillons prélevés entre 2009 et 2011 suivant les sites) et déjà analysés pour les autres contaminants (Munsch et al., 2014). Excepté dans les estuaires de la Nivelle et de la Gironde, les niveaux de contamination déterminés pour chacun des muscs sur les échantillons prélevés en 2016 sont nettement inférieurs à ceux déterminés sur les années précédentes, essentiellement en raison d'une forte diminution des concentrations en HHCB. Les concentrations ont particulièrement diminué en Baie de Seine par rapport à leur valeur maximale déterminée en 2013 (d'un facteur 9 en estuaire de Seine et 13 à Antifer).

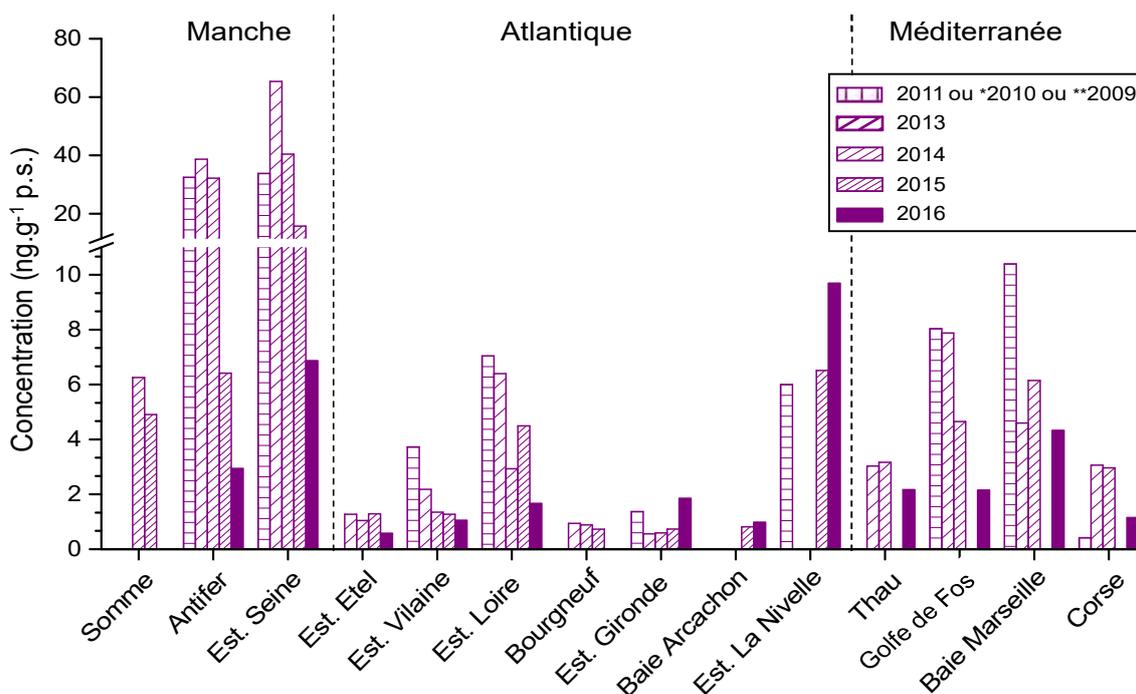


Figure 30: Concentrations en muscs synthétiques (somme des muscs nitrés (MX et MK) et muscs polycycliques (HHCB et AHTN)) en  $\text{ng g}^{-1}$  poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2011 (ou 2009 ou 2010), 2013, 2014, 2015 et 2016.

La figure 31 présente le profil de contamination moyen (+/- écart-type) en muscs synthétiques exprimé en pourcentage de la somme des 4 muscs étudiés identifiés sur les échantillons prélevés depuis 2013 et celui obtenu pour les années précédentes sur des sites communs en zones estuariennes. Ces profils très similaires obtenus pour les différentes années et les différents sites sur les trois façades du littoral font apparaître la prédominance des muscs polycycliques HHCB > AHTN. Ainsi, pour les échantillons prélevés en 2016, ces muscs comptent quantitativement à eux seuls pour 95 % (en moyenne) de la somme des 4 muscs synthétiques étudiés. Comme illustré sur la Figure 28, la contribution relative de HHCB et de AHTN est variable suivant les sites. En 2016, AHTN est devenu prédominant sur un nombre important de sites : les quatre sites en Manche et une majorité de sites en Atlantique. HHCB reste majoritaire sur tous les sites de méditerranée. Ce résultat est aussi illustré sur la figure 31 avec une diminution du pourcentage relatif de HHCB au profit de AHTN en 2015 et 2016.

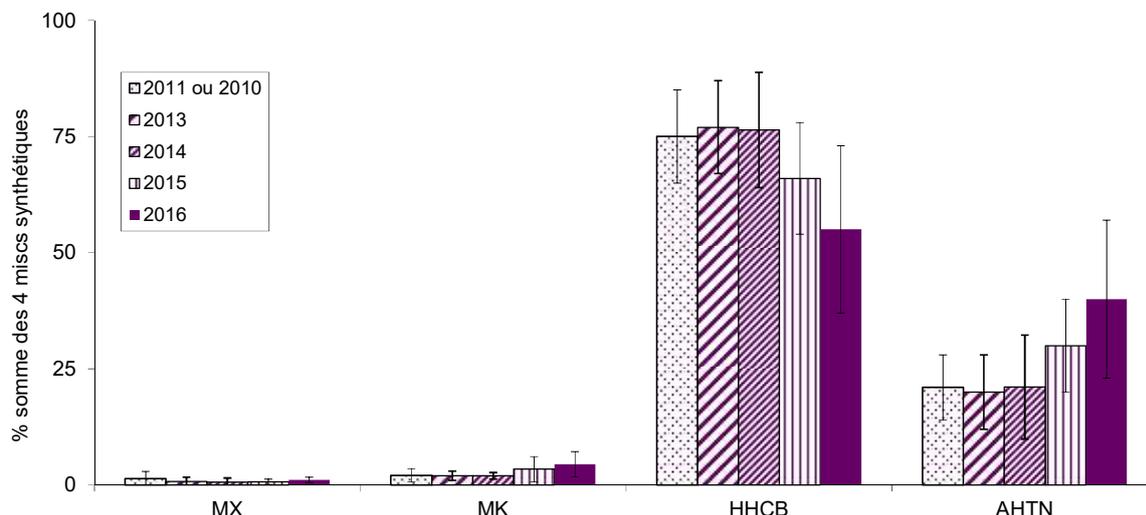


Figure 31 : Profil moyen de contamination en muscs synthétiques exprimé en pourcentage de la somme des 4 muscs recherchés et identifiés dans des échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2010-2011, 2013,2014, 2015 et 2016 (n=4)

Le Tableau 15 présente la comparaison des niveaux de contamination par les muscs synthétiques dans les mollusques le long des côtes françaises observés dans cette étude avec ceux reportés dans la littérature dans les mollusques pour d'autres pays. Pour faciliter la comparaison, nous avons converti les données de cette étude en concentration par poids de lipides (pl) en considérant un taux moyen de lipides de 8.5 %. Les niveaux observés sont similaires à ceux reportés en Europe. Les niveaux maximaux observés sont également similaires à ceux récemment reportés pour trois sites situés à l'embouchure de différents fleuves en Europe du sud (Italie, Espagne et Portugal ; Cunha et al. 2015 ; Saraiva et al. 2016) ou sur des plages du Sud du Portugal à forte fréquentation touristique (Picot-Groz et al. 2014). Ils sont par ailleurs nettement inférieurs à ceux reportés en Asie, au Canada ou sur la côte pacifique des Etats-Unis. Toutes ces études font cependant état d'une très grande hétérogénéité dans les niveaux de contamination observés. Ainsi, au niveau de la côte pacifique, Nakata et al. (2012) a observé des niveaux de contamination en HHCB variant de 1600 à 2200 ng g<sup>-1</sup> pl dans la Baie de San Francisco alors que pour toutes les autres stations de la côte ouest, les niveaux étaient inférieurs à 200 ng g<sup>-1</sup> pl. Des observations similaires ont été faites pour les diverses stations situées en baie de Hong Kong. Le niveau de contamination semble donc directement lié à la distance du point d'échantillonnage par rapport à la source ponctuelle de contamination, telle que les rejets de STEP.

Concentration en muscs synthétiques						
Période d'étude		min - max				Référence
		(ng g <sup>-1</sup> poids lipides ou poids sec*)				
		HHCB	AHTN	MX	MK	
France	2016	<3.4 - 51	2.5 - 81.4	0.17 - 1.09	0.19 - 5.45	Cette étude
	2016*	<0.29 - 4.30*	0.21 - 6.92	0.01- 0.09*	0.02 - 0.46*	
La Rochelle	2013	3.17 ± 0.01*	2.04± 0.01*	0.028± 0.001*	0.010 ± 0.001*	Saraiva et al., 2016
Baie Arcachon	2013	<1.94*	2.14± 0.04*	<0.01*	<0.002*	Saraiva et al., 2016
<b>Europe</b>						
Portugal, Aveiro	2013	2.7*	3.1*	0.04*	<0.002*	Saraiva et al., 2016
Espagne, Urdaibai	2013	4.3*	6.9*	<0.01*	0.009*	Saraiva et al., 2016
Italie, Est. Pô	2013	35*	13*	nd	nd	Cunha et al., 2015
Espagne, Delta Ebre	2013	9*	7*	nd	nd	Cunha et al., 2015
Portugal, Est. Tage	2013	13*	8*	nd	nd	Cunha et al., 2015
Portugal Sud	2011	<0.5 - 11*	nd	na	<50*	Picot Groz et al. 2014
Mer du Nord	1992-2000	51 - 130	40 - 170	<10	<10 - 26	Rüdel et al., 2006
Mer Baltique	1992-2000	<20 - 320	<20 - 400	<10	<10	Rüdel et al., 2006
<b>Asie</b>						
Corée (côtes)	2010	56.2 - 1110	nd - 360	nd	2.36-	Lee et al., 2014
	2005	nd - 14000	nd - 700	na	na	Nakata et al., 2012
Cambodge, Indonésie, Malaisie, Philippines, Vietnam	2003-2004	nd - 5100	nd - 650	na	na	Nakata et al., 2012
Chine/Hong Kong	2004	nd - 2600	nd - 480	na	na	Nakata et al., 2012
Japon	2007	nd - 7000	nd - 2500	na	na	Nakata et al., 2012
<b>Canada</b>						
Port Halifax	1997	1650	<	<	2200	Gatermann et al., 1999
<b>Etats-Unis</b>						
Côte pacifique	2004-2005	nd - 2200	na	na	na	Nakata et al., 2012
New York (Hudson river)	2006	10.3 - 19.3	42.2 - 65.9	na	na	Reiner et al., 2011
New Bedford (Massachussets)	2005	836	376	na	na	Subedi et al., 2014

Tableau 15 : Comparaison des concentrations (ng g<sup>-1</sup> poids lipides ou poids sec\*) en muscs synthétiques dans les mollusques observées lors de cette étude sur les côtes françaises ou reportés dans la littérature pour divers pays ; nd : non détecté, na : non analysé, < : inférieur à la limite de quantification

## 4 Conclusions et perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont mis en évidence une contamination des mollusques marins filtreurs par différentes familles de contaminants organiques persistants organohalogénés considérés comme émergents. Ce type d'étude s'appuie sur des stratégies de prélèvement, d'échantillonnage et sur une méthodologie analytique robuste, et nécessite une expertise solide dans le domaine. Elle nécessite l'existence d'un réseau opérationnel expert pour la réalisation des prélèvements en milieu marin.

Les RFB recherchés ont été retrouvés dans les échantillons prélevés en 2016 à des fréquences voisines de 100% pour tous les composés, indiquant une contamination globale du littoral métropolitain par ces composés. Toutefois, certains congénères sont détectés à des fréquences plus faibles (BDE-183 à 60%, DBDPE à 50%). Les niveaux de contamination montrent des différences importantes entre composés. Ainsi, les PBDE et l'HBCDD montrent les niveaux les plus élevés, alors que les nouveaux RFB (BTBPE et DBDPE) utilisés en remplacement des PBDE interdits d'utilisation sont présents à des niveaux 10 à 20 fois plus faibles en moyenne que le BDE-47.

En 2016, la distribution géographique des niveaux de contamination des RFB étudiés montre que l'estuaire de la Seine en Manche reste un site caractérisé par de fortes concentrations pour la majorité des composés. Toutefois, plusieurs RFB montrent des concentrations maximales sur d'autres sites tels que l'estuaire de la Nivelle pour l'HBCDD ou le Golfe de Fos pour le BB-153. La façade Méditerranéenne présente également des concentrations plus élevées que celles de la façade Atlantique. Les concentrations les plus élevées sont donc associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle.

Les données acquises au cours des sept dernières années (2010-2016) ont mis en évidence une stabilisation voir une diminution de la contamination des côtes par les PBDE, l'HBCDD et la plupart des autres BFR étudiés. Cependant, il est parfois difficile de généraliser pour l'ensemble des sites et des composés, les variations inter-annuelles pouvant montrer des augmentations pour certains composés sur certains sites et des diminutions pour d'autres. Par ailleurs, certains sites fortement contaminés sur l'ensemble des années sont identifiés (Golfe de Fos, estuaire de la Nivelle). La poursuite d'un suivi temporel à long terme sur le littoral est nécessaire pour statuer sur l'évolution temporelle de la contamination par ces composés.

Parmi les PFC, le PFOS est identifié dans tous les échantillons. Ses concentrations montrent une diminution dans le temps sur l'ensemble des sites. Les PFCA à longue chaîne carbonée (PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) sont également détectés dans l'ensemble des échantillons à des concentrations qui sont d'un même ordre de grandeur voir supérieures à celles du PFOS. Il apparaît donc une évolution des profils en PFC en 2016, le PFOS tendant à diminuer alors que la présence des PFCA devient plus importante.

Cette étude a également permis de faire un état des lieux de la contamination du littoral par les muscs synthétiques sur dix-sept stations dont huit situées en zones estuariennes. Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone) sont inférieurs (facteur 10) à ceux observés pour les muscs polycycliques. Sur toutes les stations en zone estuarienne, le profil de contamination est ainsi dominé par les muscs polycycliques qui représentent à eux seuls pour plus de 90 % de la somme des 4 muscs synthétiques étudiés. Les niveaux de contamination observés sur le littoral sont par contre très hétérogènes : l'estuaire de la Nivelle et la Baie de Seine apparaissent comme les sites les plus impactés par les quatre muscs synthétiques recherchés pour cette étude et présentent respectivement un niveau de contamination jusqu'à 6 à 17 fois supérieur à celui des autres sites étudiés.

En termes de perspectives, les données obtenues lors de cette étude, réalisée dans un cadre pluriannuel, mettent en évidence la nécessité d'inscrire les données dans la durée. La détermination des niveaux et tendances de la contamination constitue en effet une priorité de la surveillance de l'environnement. De tels suivis permettent notamment d'apprécier l'efficacité des mesures de réduction des émissions ou d'interdiction d'utilisation des substances et leur impact sur la contamination de l'environnement marin côtier. Par ailleurs, c'est sur la base des données obtenues au cours des différentes années qu'est construite la stratégie d'étude future : abandon de certaines substances, introduction de nouvelles substances, sélection de sites ou de certains contaminants sur certains sites. Une réflexion approfondie sera menée en 2018 afin de proposer une action remaniée dans le cadre d'un nouveau cycle d'étude. D'ores et déjà, une mise au point analytique sera entreprise en 2018 sur les composés retardateurs de flammes organophosphorés (OPFR), dont la production a augmenté suite à l'interdiction de certains RFB. Quelques échantillons prélevés en 2017 pourraient faire l'objet de tests afin d'obtenir les 1ères données d'occurrence sur les côtes françaises.

Les données obtenues fournissent des informations pertinentes à mettre en regard des critères de priorisation des substances pour le milieu marin, en lien également avec l'action Onema "Contribution à la priorisation des substances et à la prise en compte des données chimiques du milieu marin dans les exercices de priorisation" qui assure leur transfert vers la base de données Empodat du réseau Norman.

## Références bibliographiques

- Ali N., Harrad S., Goosey E., Neels H., Covaci A., 2011. "Novel" brominated flame retardants in Belgian and UK indoor dust: implications for human exposure. *Chemosphere* 83, 1360-1365.
- Ali N., Dirtu A.C., Van den Eede N., Goosey E., Harrad S., Neels H., Mannetje A., Coakley J., Douwes J., Covaci A., 2012. Occurrence of alternative flame retardants in indoor dust from New Zealand: indoor sources and human exposure assessment. *Chemosphere* 88, 1276-1282.
- Arp H.P.H., Møskeland T., Andersson P.L., Nyholm J.R., 2011. Presence and partitioning properties of the flame retardants pentabromotoluene, pentabromoethylbenzene and hexabromobenzene near suspected source zones in Norway. *J Environ Monit* 13, 505-513.
- Axmon A., Axelsson J., Jakobsson K., Lindh C.H., Jönsson B.A.G., 2014. Time trends between 1987 and 2007 for perfluoroalkyl acids in plasma from Swedish women. *Chemosphere* <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.12.021>.
- Aznar-Alemay E., Trabalón L., Jacobs S., Barbosa V.L., Tejedor M.F., Granby K., Kwadijk C., Cunha S.C., Ferrari F., Vandermeersch G., Sioen I., Verbeke W., Vilavert L., Domingo J.L., Eljarrat E., Barceló D., 2017. Occurrence of halogenated flame retardants in commercial seafood species available in European markets. *Food Chem Toxicol* doi:10.1016/j.fct.2016.12.034.
- Bargui M., Shin E.-s., Son M.-H., Choi S.-D., Pyo H., Chnag Y.-S., 2016. Hexabromocyclododecane (HBCD) in the Korean food basket and estimation of dietary exposure. *Environ Pollut* 213, 268-277.
- Baron E., Santin G., Eljarrat E., Barcelo D., 2013. Occurrence of classic and emerging halogenated flame retardants in sediment and sludge from Ebro and Llobregat river basins (Spain). *J Haz Mat*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.069>.
- Bellas J., Albentosa M., Vidal-Linan L., Besada V., Franco M.A., Fumega J., Gonzalez-Quijano A., Vinas L., Beiras R., 2014. Combined use of chemical, biochemical and physiological variables in mussels for the assessment of marine pollution along the N-NW Spanish coast. *Mar. Environ. Res.* 96, 105-117.
- Berge J.A., Schlabach M., Fjeld E., 2006. BFR contamination of the marine environment around the city of Ålesund, Norway. *Organohalogen Compd* 68, 53-56.
- Bergman A., Ryden A., Law R.J., de Boer J., Covaci A., Alae M., Birnbaum L., Petreas M., Rose M., Sakai S., Van den Eede N., van der Veen I., 2012. A novel abbreviation standard for organobromine, organochlorine and organophosphorus flame retardants and some characteristics of the chemicals. *Environ Int* 49, 57-82.
- Bethune C., Nielsen J., Lundebye A.-K., Julshamn K., 2005. Current levels (2003-2004) of brominated flame retardants in feed and selected Norwegian seafood. *Organohalogen Compd* 67, 619-621.
- Bianco G., Novario G., Anzilotta G., Palma A., Mangone A., Cataldi, T.R.I., 2010. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Mediterranean mussels (*Mytilus galloprovincialis*) from selected Apulia coastal sites evaluated by GC-HRMS. *J Mass Spectr* 45, 1046-1055.
- Borga M., Martinez E., Ginebreda A., Eljarrat E., Barcelo D., 2013. Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain). *Sci Total Environ* 444, 51-59.
- Bossi R., Strand J., Sortkjaer O., Larsen M.M., 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environ Int* 34, 443-450.
- Browne E.P., Stapleton H.M., Kelly S.M., Tilton S.C., Gallagher E.P., 2009. In vitro hepatic metabolism of 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE-99) in Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). *Aquatic Toxicol* 92, 281-287.
- Buerge, I.J., Buser, H.-R., Müller, M.D., Poiger, T., 2003. Behavior of the polycyclic musks HHCB and AHTN in lakes, two potential anthropogenic markers for domestic wastewater in surface waters. *Environ. Sci. Technol.* 37, 5636-5644.
- Bustnes J.O., Yoccoz N.G., Bangjord G., Polder A., Skaare J.U., 2007. Temporal trends (1986-2004) of organochlorines and brominated flame retardants in tawny owl eggs from Northern Europe. *Environ Sci Technol* 41, 8491-8497.
- Cavalheiro J., Prieto A., Monperrus M., Etxebarria N., Zuloaga O., 2013. Determination of polycyclic and nitro musks in environmental water samples by means of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta* 773, 68-75

CE, 2003a. Directive 2003/11/CE du parlement européen et du conseil du 6 février 2003. JO de l'Union européenne L42/46.

CE, 2003b. Directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. Journal officiel n° L 037 du 13/02/2003 p. 0019 - 0023

CE, 2009. Règlement 552/2009 de la Commission du 22 juin 2009 modifiant le règlement (CE) no 1907/2006 du Parlement européen et du Conseil concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques, ainsi que les restrictions applicables à ces substances (REACH), en ce qui concerne l'annexe XVII. L164/7-131.

Chase D.A., Karnjanapiboonwong A., Fang Y., Cobb G.P., Morse A.N., Anderson T.A., 2012. Occurrence of synthetic musk fragrances in effluent and non-effluent impacted environments. *Sci Total Environ* 416, 253–260

Chen, S.-J., Ma, Y.-J., Wang, J., Chen, D., Luo, X.-J., Mai, B.-X., 2009. Brominated flame retardants in children's toys: concentration composition and children's exposure and risk assessment. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4200–4206.

Chen S.-J., Feng A.-H., He M.-J., Chen M.-Y., Luo X.-J., Mai B.-X., 2013. Current levels and composition profiles of PBDEs and alternative flame retardants in surface sediments from the Pearl River Delta, southern China: Comparison with historical data. *Sci Total Environ* 444, 205-211.

Claisse D. (coordination), 2007. Surveillance chimique: Guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques R.INT.DCN-BE/2007.05/ Nantes, 25p.

Clarke D.B., Bailey V.A., Routledge A., Lloyd A.S., Hird S., Mortimer D.N., Gem M., 2010. Dietary intake estimate for perfluorooctanesulphonic acid (PFOS) and other perfluorocompounds (PFCs) in UK retail foods following determination using standard addition LC–MS/MS. *Food Addit Contam* 27, 530-545.

Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R., de Boer J., 2006. Hexabromocyclododécanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ Sci Technol* 40, 12, 3679-3688.

Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A.E., Ali N., Law R.J., Herzke D., de Wit C.A., 2011. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ Int* 37, 532-556.

Cristale J., Katsoyiannis A., Sweetman A.J., Jones K.C., Lacorte S., 2013. Occurrence and risk assessment of organophosphorus and brominated flame retardants in the River Aire (UK). *Environ Pollut* 179, 194-200.

Cruz R., Cunha S.C., Casal S., 2015. Brominated flame retardants and seafood safety: a review. *Environ Int* 77, 116-131.

Cunha I., Hoff P., Van de Vijver K., Guilhermino L., Esmans E., De Coen W., 2005. Baseline study of perfluorooctane sulfonate occurrence in mussels, *Mytilus galloprovincialis*, from north-central portuguese estuaries. *Mar Pollut Bull* 50, 1121-1145.

Darnerud, P.-O., Eriksen, G.S., Jóhannesson, T., Larsen, P.B., and Viluksela, M., 2001. Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology. *Environ Health Perspect* 109 (suppl 1), 49-68.

de Boer J., Wester P.G., van der Horst A., Leonards P.E.G., 2003. Polybrominated diphenyl ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands. *Environ Pollut* 122, 63-74.

Decision 2455/2001/EC of 20 November 2001 establishing a list of priority substances in the field of water policy, Official Journal of the European Communities L 331, 15.12.2001, 1.

de Wit, C.A., 2002. An overview of brominated flame retardants. *Chemosphere* 46, 683-624.

de Wit C.A., Herzke D., Vorkamp K., 2010. Brominated flame retardants in the Arctic environment - trends and new candidates. *Sci Tot Environ* 408, 2885-2918.

Directive 2006/122/ECOF. Official Journal of the European Union, L372, 32-34.

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

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.

Dosis I., Athanassiadis I., Karamanlis X., 2016. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from cultures and natural population. *Mar Pollut Bull* <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2016.04.013>.

Drouillard K.G., Chan S., O'Rourke S., Haffner G.D., Letcher R.J., 2007. Elimination of 10 polybrominated diphenyl ether (PBDE) congeners and selected polychlorinated biphenyls (PCBs) from the freshwater mussel, *Elliptio complanata*. *Chemosphere* 69, 362-370.

Dulio V., Andres S., 2014. Recommandations du CEP auprès du MEDDE pour la sélection des Substances Pertinentes à Surveiller dans les Milieux Aquatiques pour le Second Cycle de la DCE (2016-2021), Rapport du Comité Experts Priorisation (CEP), octobre 2014.

EC 2005a. Risk Assessment Musk Ketone. European Union Risk Assessment Report. Final draft June 2003.

EC 2005b. Risk Assessment Musk Xylene. European Union Risk Assessment Report. Final draft June 2003.

EC 2008a. Risk assessment 1,3,4,6,7,8-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylcyclopenta- $\square$ -2-benzopyran (1,3,4,6,7,8,-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylin-den[5,6-C]pyran (HHCB). European Union Risk Assessment Report. Final draft May 2008.

EC 2008b. Risk assessment 1-(5,6,7,8-Tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthyl)ethan-1-one (AHTN). European Union Risk Assessment Report. Final draft May 2008.

EC 2011. Commission regulation (EU) N° 143/2011 of 17 February 2011 amending Annex XIV to regulation (EC) No 1907/2006 of the European parliament and of the Council on the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals ('REACH'). *Off. J. Eur. Union* 2-6. L44.

Egebäck, A.-L., Sellström, U., McLachlan, M.S., 2012. Decabromodiphenyl ethane and decabromodiphenyl ether in Swedish background air. *Chemosphere* 86, 264–269.

Eljarrat, E., Gorga, M., Gasser, M., Diaz-Ferrero, J., Barcelo, D., 2014. Dietary exposure assessment of Spanish citizens to hexabromocyclododecane through the diet. *J. Agric. Food Chem.* 62, 2462-2468.

Ericson I., Marti-Cid R., Nadal M., van Bavel B., Lindström G., Domingo J.L., 2008. Human exposure to perfluorinated chemicals through the diet: intake of perfluorinated compounds in foods from the Catalan (Spain) market. *J. Agric. Food Chem.* 56, 1787–1794.

Fernandes A., Dicks P., Mortimer D., Gem M., Smith F., Driffield M., White S., Rose M., 2008. Brominated and chlorinated dioxins, PCBs and brominated flame retardants in Scottish shellfish: methodology, occurrence and human dietary exposure. *Mol Nut Food Res* 52, 238-249.

Fernandes, A.R., Mortimer, D., Rose, M., Smith, F., Panton, S., Garcia-Lopez, M., 2015. Bromine content and brominated flame retardants in food and animal feed from the UK. *Chemosphere* <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.042>.

Fernandez-Sanjuan M., Meyer J., Damasio J., Faria M., Barata C., Lacorte S., 2010. Screening of perfluorinated chemicals (PFCs) in various aquatic organisms. *Anal Bioanal Chem* 398, 1447-1456.

Gatermann R., Hellou J., Hühnerfuss, H., Rimkus, G., Zitko, V., 1999. Polycyclic and nitro musks in the environment: A comparison between Canadian and European aquatic biota. *Chemosphere* 38, 3431-3441.

Gatermann R., Biselli S., Hühnerfuss, H., Rimkus, G. G., Hecker, M., Karbe, L., 2002. Synthetic Musks in the Environment. Part 1: Species-Dependent Bioaccumulation of Polycyclic and Nitro Musk Fragrances in Freshwater Fish and Mussels. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 42, 437–446.

Gauthier L.T., Potter D., Hebert C.E., Letcher R.J., 2009. Temporal trends and spatial distribution of non-polybrominated diphenyl ether flame retardants in the eggs of colonial populations of Great Lakes herring gulls. *Environ Sci Technol* 43, 312–317.

Giandomenico S., Spada L., Annicchiarico C., Assennato G., Cardellicchio N., Ungaro N., Di Leo A., 2013. Chlorinated compounds and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) collected from Apulia Region coasts. *Mar Pollut Bull* 73, 243-251.

Gieron J., Grochowalski A., Chrzaszcz R., 2010. PBB levels in fish from the Baltic and North seas and

- in selected food products from Poland. *Chemosphere* 78, 1272-1278.
- Godayol A., Besalú E., Anticó E., Sanchez J. M. 2015. Monitoring of sixteen fragrance allergens and two polycyclic musks in wastewater treatment plants by solid phase microextraction coupled to gas chromatography. *Chemosphere* 119, 363–370
- Gómez C., Vicente J., Echavarri-Erasun B., Porte C., Lacorte S., 2011. Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain). *Mar Pollut Bull* 62, 948-955.
- Gorga, M., Ginebreda, A., Eljarrat, E., Barceló, D., 2013. Determination of PBDEs, HBB, PBEB, DBDPE, HBCD, TBBPA and related compounds in sewage sludge from Catalonia (Spain). *Sci. Total Environ.* 444, 51–59.
- Gouteux B., Alae M., Mabury S.A., Pacepavicius G., Muir D.C.G., 2008. Polymeric brominated flame retardants: are they a relevant source of emerging brominated aromatic compounds in the environment? *Environ Sci Technol* 42, 9039-9044.
- Guerra P., Alae M., Jiménez B., Pacepavicius G., Marvin C., MacInnis G., Eljarrat E., Barceló D., Champoux L., Fernie K., 2011. Emerging and historical brominated flame retardants in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from Canada and Spain. *Environ Int* 40, 179-186.
- Guerranti C., Bains M., Casini S., Giannetti M., Mancusi C., Marsili L., Perra G., Fossi M.C., 2014. Pilot study on levels of chemical contaminants and porphyrins in *Caretta caretta* from the Mediterranean Sea. *Marine Environ Res*, 100, 33-37.
- Haukås M., Hylland K., Berge J.A., Nygård T., Mariussen E., 2009. Spatial diastereomer patterns of hexabromocyclododecane (HBCD) in a Norwegian fjord. *Sci Total Environ* 407, 5907-5913.
- HERA, 2004. Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of household cleaning products. Polycyclic musks AHTN (CAS 1506-02-1) and HHCB (CAS 1222-05-05). <http://www.heraproject.com/files/28-E-36551E10-F8EF-E807-E4199-B9BB0076A9F.pdf>.
- Hoh E., Zhu L., Hites R.A., 2005. Novel flame retardants, 1,2-bis(2,4,5,6-tribromophenoxy)-ethane and 2,3,4,5,6-pentabromoethylbenzene, in United States environmental samples. *Environ Sci Technol* 39, 2472-2477.
- Homem V., Avelino Silva J., Ratola N., Santos L., Alves A., 2015. Long lasting perfume - A review of synthetic musks in WWTPs. *J. Environ. Manage.* 149, 168-192.
- Homem V., Alves A., Alves A., Santos L. 2016. Ultrasound-assisted dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of synthetic musk fragrances in aqueous matrices by gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta* 148, 84–93.
- Hong S.H., Munschy C., Kannan N., Tixier C., Tronczynski J., Heas-Moisan K., Shim W.J., 2009. PCDD/F, PBDE, and nonylphenol contamination in a semi-enclosed bay (Masan Bay, South Korea) and a Mediterranean lagoon (Thau, France). *Chemosphere* 77, 854-862.
- Houde M., De Silva A.O., Muir D.C.G., Letcher R.J., 2011. Monitoring of perfluorinated compounds in aquatic biota: an updates review. *Environ Sci Technol* 45, 7962-7973.
- Huber S., Ahrens L., Bårdsen B.-J., Siebert U., Bustnes J.O., Vikingsson G.A., Ebinghaus R., Herzke D., 2012. Temporal trends and spatial differences of perfluoroalkylated substances in livers of harbor porpoise (*Phocoena phocoena*) populations from Northern Europe, 1991–2008. *Sci. Total Environ* 419, 216-224.
- Ikonomou M.G., Rayne S., Addison R.F., 2002. Exponential increase of the brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers, in the Canadian Arctic from 1981 to 2000. *Environ Sci Technol* 36, 1886-1892.
- Isobe T., Ogawa S.P., Ramu K., Sudaryanto A., Tanabe S., 2012. Geographical distribution of non-PBDE-brominated flame retardants in mussels from Asian coastal waters. *Environ Sci Pollut Res* 2012 19, 3107–3117.
- Johansson I., Moisan K., Guiot N., Truquet I., Munschy C., Tronczyński J., 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003. *Chemosphere* 64, 296-305.
- Kannan K., Reiner J.L., Yun S.H., Perrotta E.E., Tao L., Johnson-Restrepo B., Rodan B.D., 2005. Polycyclic musk compounds in higher trophic level aquatic organisms and humans from the United States. *Chemosphere* 61, 693–700.
- Kierkegaard A., Björklund J., Friden U., 2004. Identification of the flame retardant decabromodiphenyl

- ethane in the environment. *Environ Sci Technol* 38, 3247-3253.
- Lange C., Kuch B., Metzger J. W. 2015. Occurrence and fate of synthetic musk fragrances in a small German river. *J Hazard. Mater.* 282 34–40.
- Law R.J., Allchin C.R., de Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P., Morris S., Tronczynski J., de Wit C., 2006a. Levels and trends of brominated flame retardants in the European and Greenland environments. *Chemosphere* 64, 187-208.
- Law K., Halldorson T., Danell R., Stern G., Gewurtz S., Alaei M., Marvin C., Whittle M., Tomy G., 2006b. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environ Toxicol Chem* 25, 2177-2186.
- Lee I-S., Lee S-H., Oh J-E., 2010. Occurrence and fate of synthetic musk compounds in water environment. *Water Res.* 44:213–222.
- Lee I-S., Kim U-J., Oh J-E., Choi M., Hwang D-W., 2014. Comprehensive monitoring of synthetic musk compounds from freshwater to coastal environments in Korea: With consideration of ecological concerns and bioaccumulation. *Sci Total Environ* 470–471, 1502–1508.
- Legler J., 2008. New insights into the endocrine disrupting effects of brominated flame retardants. *Chemosphere* 73, 216-222.
- Leslie H.A., Leonards P.E.G., Brandsma S.H., de Boer J., Jonkers N., 2016. Propelling plastics into the circular economy - weeding out the toxics first. *Environ. Int.* 94, 230–234.
- Lindstrom A.B., Strynar M.J., Libelo L., 2011. Polyfluorinated compounds: past, present, future. *Environ Sci Technol* 45, 7954-7961.
- Losada S., Parera J., Abalos M., Abad E., Santos F.J., Galceran M.T., 2010. Suitability of selective pressurized liquid extraction combined with gas chromatography–ion-trap tandem mass spectrometry for the analysis of polybrominated diphenyl ethers. *Analytica Chimica Acta* 678, 73-81.
- Lu B., Feng Y., Gao P., Zhang Z., Lin N. 2015. Distribution and fate of synthetic musks in the Songhua River, North eastern China: influence of environmental variables, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22, 9090–9099.
- Luckenbach T, Epel D., 2005. Nitromusk and polycyclic musk compounds as long-term inhibitors of cellular xenobiotics defense systems mediated by multidrug transporters. *Environ. Health Perspect.* 113, 17–24.
- Möller A., Xie Z., Surm R., Ebinghaus R., 2011. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and alternative brominated flame retardants in air and seawater of the European Arctic. *Environ Pollut* 159, 1577-1583.
- Moon H-B, An Y-R, Park KJ, Choi S-G, Moon D-Y, Choi M, Choi H-G., 2011. Occurrence and accumulation features of polycyclic aromatic hydrocarbons and synthetic musk compounds in finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from Korean coastal water. *Mar Pollut Bull.* 62,1963–1968.
- Moon H-B, An Y-R, Choi S-G, Choi M, Choi H-G., 2012. Accumulation of PAHs and synthetic musks compounds in minke whales (*Balaenoptera acutorostrata*) and long-beaked common dolphins (*Delphinus capensis*) from Korean coastal water. *Environ. Toxicol. Chem.* 31, 477–485.
- Munsch C., Héas-Moisan K., Tixier C., Boulesteix L., Morin J., 2011a. Classic and novel brominated flame retardants (BFRs) in common sole (*Solea solea* L.) from main nursery zones along the French coasts. *Sci Total Environ* 409, 4618-4627.
- Munsch C., Héas-Moisan K., Tixier C., Olivier N., Gastineau O., Le Bayon N., Buchet V., 2011b. Dietary exposure of juvenile common sole (*Solea Solea* L.) to polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): part 1. bioaccumulation and elimination kinetics of individual congeners and their debrominated metabolites. *Environ Pollut* 159, 229-237.
- Munsch C., Marchand P., Venisseau A., Veyrand B., Zengdong Z., 2013. Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.12.063>.
- Munsch C., Tixier C., Héas-Moisan K., Olivier N., 2014. Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin – Emergent-Mer. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2013, 45 pages.
- Munsch C., Olivier N., Veyrand B., Marchand P., 2015a. Occurrence of legacy and emerging

halogenated organic contaminants in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere* 118, 329-335.

Munsch C., Tixier C., Pollono C., Héas-Moisan K., Olivier N., 2015b. Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins – Veille-POP. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2014, 37 pages.

Munsch C., Tixier C., Pollono C., Héas-Moisan K., Olivier N., 2016. Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins – Veille-POP. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2016, 48 pages.

Munsch C., Tixier C., Pollono C., Bely N., Héas-Moisan K., Olivier N., 2017. Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins – Veille-POP. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2016, 50 pages.

Nakata, H., 2005. Occurrence of synthetic musk fragrances in marine mammals and sharks from Japanese coastal waters. *Environ. Sci. Technol.* 39, 3430–3434.

Nakata H, Sasaki H, Takemura A, Yoshioka M, Tanabe S, Kannan K., 2007. Bioaccumulation, temporal trend, and geographical distribution of synthetic musks in the marine environment. *Environ. Sci. Technol.* 41, 2216–2222.

Nakata H, Shinohara R-I, Nakazawa Y, Isobe T, Sudaryanto A, Subramanian A, et al., 2012. Asia-Pacific mussel watch for emerging pollutants: distribution of synthetic musks and benzotriazole UV stabilizers in Asian and US coastal water. *Mar. Pollut. Bull.* 64, 2211–2218.

Nania V., Pellegrini G.E., Fabrizi L., Sesta G., Sanctis P.D., Lucchetti D., Pasquale M.D., Coni E., 2009. Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea. *Food Chem* 115, 951-957.

Norén, K., Meironyté, D., 1998. Contaminants in Swedish human milk. Decreasing levels of organochlorine and increasing levels of organobromine compounds. *Organohalogen Compd.* 38, 1–4.

Nyholm J.R., Grabic R., Arp H.P.H., Moskeland T., Andersson P.L., 2013. Environmental occurrence of emerging and legacy brominated flame retardants near suspected sources in Norway. *Sci Total Environ* 443, 307–314.

Oros D.R., Hoover D., Rodigari F., Crane D., Sericano J., 2005. Levels and distribution of polybrominated diphenyl ethers in water, surface sediments, and bivalves from the San Francisco Estuary. *Environ Sci Technol* 39, 33-41.

OSPAR, 2004. OSPAR background document on musk xylene and other musks. OSPAR Commission ISBN 1-904426-36-0, 45p.

OSPAR, 2006. Hazardous Substances Series: OSPAR Background Document on Perfluorooctane Sulphonate (PFOS) OSPAR Commission ISBN 1-905859-03-1, Publication Number: 269/2006.

OSPAR, 2008. Towards the cessation target: Emissions, discharges and losses of OSPAR chemicals identified for priority action. OSPAR Commission : ISBN 978-1-905859-93-1, Publication Number 354/2008: 78p.

OSPAR, 2012. JAMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Biota (Agreement 1999-02). Update 2010. Revision 2012.

Paul A.G., Jones K.C., Sweetman A.J., 2009. A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ Sci Technol* 43, 386-392.

Peck A.M., 2006. Analytical methods for the determination of persistent ingredients of personal care products in environmental matrices. *Anal. Bioanal Chem.* 386, 907–939.

Peck A.M., Hornbuckle K., 2006. Environmental sources, occurrence, and effects of synthetic musk fragrances. *J. Environ. Monit.* 8, 874-879.

Picot Groz M., Martinez Bueno M.J., Rosain D., Fenet H., Casellas C., Pereira C., Maria V., Bebianno M.J., Gomez E.. 2014. Detection of emerging contaminants (UV filters, UV stabilizers and musks) in marine mussels from Portuguese coast by QuEChERS extraction and GC–MS/MS. *Sci. Total Environ* 493, 162–169.

Piersanti A., Tavoloni T., Bastari E., Lestingi C., Romanelli S., Saluti G., Moretti S., Galarini R., 2015. Polybrominated diphenyl ethers in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) collected from Central Adriatic Sea. *Mar Pollut Bull* 101, 417-421.

- Pizzini S., Marchiori E., Piazza R., Cozzi G., Barbante C., 2015. Determination by HRGC/HRMS of PBDE levels in edible Mediterranean bivalves collected from north-western Adriatic coasts. *Microchem J* 121, 184-191.
- Qiu X.H., Zhu T., Hu J.X., 2010. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and other flame retardants in the atmosphere and water from Taihu Lake, East China. *Chemosphere* 80, 1207-1212.
- Ramu K., Kajiwara N., Isobe T., Takahashi S., Kim E.-Y., Min B.-Y., We S.-U., Tanabe S., 2007. Spatial distribution and accumulation of brominated flame retardants, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in blue mussels (*Mytilus edulis*) from coastal waters of Korea. *Environ Pollut* 148, 562-569.
- Reiner J.L., Kannan K., 2011. Polycyclic musks in water, sediment and fishes from the upper Hudson River, New York, USA. *Water Air Soil Pollut.* 214, 335–342.
- Renzi M., Guerranti C., Giovani A., Perra G., Focardi S.E., 2013. Perfluorinated compounds: Levels, trophic web enrichments and human dietary intakes in transitional water ecosystems. *Mar Pollut Bull* 76, 146-157.
- Ricklund N., Kierkegaard A., McLachlan M.S., 2008. An international survey of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) and decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in sewage sludge samples. *Chemosphere* 73, 1799-1804.
- Ricklund N., Kierkegaard A., McLachlan M.S., 2010. Levels and potential sources of decabromodiphenyl ethane (DBDPE) and decabromodiphenyl ether (DecaBDE) in lake and marine sediments in Sweden. *Environ Sci Technol* 44, 1987-1991.
- Rimkus G.G., Gatermann R., Huhnerfuss H., 1999. Musk xylene and musk ketone amino metabolites in the aquatic environment. *Toxicol Lett.* 111, 5-15.
- Rüdel H., Böhmer W., Schröter-Kermani C., 2006. Retrospective monitoring of synthetic musk compounds in aquatic biota from German rivers and coastal areas. *J. Environ. Monit.* 8, 812-823.
- Sapozhnikova Y., Liebert D., Wirth E., Fulton M., 2010. Polycyclic musk fragrances in sediments and shrimp tissues. *Polycyclic Aromatic Compounds* 30: 298-308.
- Schiavone A., Kannan K., Horii Y., Focardi S., Corsolini S., 2009. Occurrence of brominated flame retardants, polycyclic musks, and chlorinated naphthalene in seal blubber from Antarctica: comparison to organochlorines. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1415–1419.
- Schlabach M., Remberger M., Brorström-Lundén E., Norström K., Kaj L., Andersson H, Herzke D., Borgen A, Harju M., 2011. Brominated flame retardants (BFRs) in the Nordic environment. *TemaNord* 2011:528. Nordic Council of Ministers, Copenhagen.
- Schmid P., Kohler M., Gujer E., Zennegg M., Lanfranchi M., 2007. Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland. *Chemosphere* 67, S16–S21.
- Schnell S., Martin-Skilton R., Fernandes D., Porte C., 2009. The interference of nitro- and polycyclic musks with endogenous and xenobiotic metabolizing enzymes in carp: an in vitro study. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9458–9464.
- Shi T., Chen S.J., Luo X.J., Zhang X.L., Tang C.M., Luo Y., Ma Y.-J., Wu J.-P., Peng X.-Z., Mai B.-X., 2009. Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from southern China. *Chemosphere* 74, 910-916.
- Sjödin A., Jones R.S., Focant J.F., Lapeza C., Wang R.Y., McGahee III E.E., Zhang Y., Turner W.E., Slazyk B., Needham L.L., Patterson Jr D.G. 2004. Retrospective time trend study of polybrominated diphenyl ether and polybrominated and polychlorinated biphenyl levels in human serum from the United States. *Environ Health Perspect* 112, 654-658.
- Subedi B., Yun S., Jayaraman S., Bergen B. J., Kannan K. 2014. Retrospective monitoring of persistent organic pollutants, including PCBs, PBDEs, and polycyclic musks in blue mussels (*Mytilus edulis*) and sediments from New Bedford Harbor, Massachusetts, USA: 1991–2005. *Environ Monit Assess* 186, 5273–5284.
- Sumner NR, Guitart C, Fuentes G, Readman JW., 2010. Inputs and distributions of synthetic musk fragrances in and estuarine and coastal environment; a case study. *Environ. Pollut.* 158, 215–222.
- Sun P., Casteel K., Dai H., Wehmeyer K. R., Kiel B., Federle T., 2015. Distributions of polycyclic musk fragrance in wastewater treatment plant (WWTP) effluents and sludges in the United States. *Sci. Total Environ.* 493, 1073–1078.

- Thoma H., Hutzinger O., 1987. Pyrolysis and GC/MS analysis of brominated flame retardants in on-line operation. *Chemosphere* 16, 1353-1360.
- Tomy G.T., Palace V.P., Pleskach K., Ismail N., Oswald T., Danell R., Wautier K., Evans B., 2007. Dietary exposure of juvenile rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to 1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane: bioaccumulation parameters, biochemical effects, and metabolism. *Environ Sci Technol* 41, 4913-4918.
- Tomy G.T., Pleskach K., Oswald T., Halldorson T., Helm P.A., Macinnis G., Marvin C.H., 2008. Enantioselective bioaccumulation of hexabromocyclododecane and congener-specific accumulation of brominated diphenyl ethers in an eastern Canadian Arctic marine food web. *Environ Sci Technol* 42, 3634-3639.
- Trabalón L., Cano-Sancho G., Pocurull E., Nadal M., Domingo J. L., F. Borrull. 2015. Exposure of the population of Catalonia (Spain) to musk fragrances through seafood consumption: Risk assessment. *Environ. Res.* 143, 116–122.
- Turja R., Soirinsuo A., Budzinski H., Devier M.H., Lehtonen K.K., 2013. Biomarker responses and accumulation of hazardous substances in mussels (*Mytilus trossulus*) transplanted along a pollution gradient close to an oil terminal in the Gulf of Finland (Baltic Sea). *Comp Biochem Physiol C* 157, 80-92.
- Turja R., Höher N., Snoeijs P., Barsiene J., Butrimaviciene L., Kuznetsova T., Kholodkevich S.V., Devier M.H., Budzinski H., Lehtonen K.K., 2014. A multibiomarker approach to the assessment of pollution impacts in two Baltic Sea coastal areas in Sweden using caged mussels (*Mytilus trossulus*). *Sci total Environ.* 473-474, 398-409.
- UN, 2013. United Nations SC-6/13: Listing of hexabromocyclododecane. <https://treaties.un.org/doc/Publication/CN/2013/CN.934.2013-Eng>.
- van der Burg B., Schreurs R., van der Linden S., Seinen W., Brouwer A., Sonneveld E., 2008. Endocrine effects of polycyclic musks: do we smell a rat? *International Journal of Andrology* 31, 188-193.
- Vandermeersch G., Lourenco H.M., Alvarez-Munoz D., Cunha S., Diogene J., Cano-Sancho G., Sloth J.J., Kwadijk C., Barcelo D., Allegaert W., Bekaert K., Fernandes J., Marques A., Robbens J., 2015. Environmental contaminants of emerging concern in seafood - European database on contaminant levels. *Environ Res* 143, 29-45.
- Van Leeuwen S.P.J., de Boer J., 2008. Brominated flame retardants in fish and shellfish – levels and contribution of fish consumption to dietary exposure of Dutch citizens to HBCD. *Mol Nutr Food Res* 52, 194-203.
- Vassiliadou I., Costopoulou D., Kalogeropoulos N., Karavoltsos S., Sakellari A., Zafeiraki E., Dassenakis M., Leondiadis L., 2015. Levels of perfluorinated compounds in raw and cooked Mediterranean finfish and shellfish. *Chemosphere* 127, 117-126.
- Verreault J., Gebbink W.A., Gauthier L.T., Gabrielsen G.W., Letcher R.J., 2007. Brominated flame retardants in glaucous gulls from the Norwegian Arctic: more than just an issue of polybrominated diphenyl ethers. *Environ Sci Technol* 41, 4925-4931.
- Villa S., Assi L., Ippolito A., Bonfanti P., Finizio A., 2012. First evidence of the occurrence and polycyclic synthetic musk fragrances in surface water systems in Italy: spatial and temporal trends in the Molgora River (Lombardia Region, Northern Italy). *Sci. Total. Environ.* 416, 137–141.
- Villa S., Vighi M., Finizio A., 2014. Theoretical and experimental evidences of medium range atmospheric transport processes of polycyclic musk fragrances. *Sci. Total. Environ.* 481, 27–34.
- Villaverde-de-Saa, E., Valls-Cantenys, C., Quintana, J. B., Rodil, R., Cela, R., 2013. Matrix solid-phase dispersion combined with gas chromatography-mass spectrometry for the determination of fifteen halogenated flame retardants in mollusks. *J. Chromatogr.* 1300, 85-94.
- Vojta S., Becanova J., Melymuk L., Komprdova K., Kohoutek J., Kukucka P., Klanova J., 2017. Screening for halogenated flame retardants in European consumer products, building materials and wastes. *Chemosphere* 168, 457-466.
- Voorspoels S., Covaci A., Schepens P., 2003. Polybrominated Diphenyl Ethers in marine species from the Belgian North Sea and the Western Scheldt estuary: levels, profiles, and distribution. *Environ Sci Technol* 37, 4348-4357.
- Vos J.G., Becher G., van den Berg M., de Boer J., Leonards P.E.G., 2003. Brominated flame

- retardants and endocrine disruption. *Pure Appl Chem* 75, 2039-2046.
- Wang Y., Wu X., Zhao H., Xie Q., Hou M., Zhang Q., Du J., Chen J., 2016. Characterization of PBDEs and novel brominated flame retardants in seawater near a coastal mariculture area of the Bohai Sea, China. *Sci Total Environ* <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.12.114>.
- Watanabe I., Kashimoto T., Tatsukawa R., 1986. Hexabromobenzene and its debrominated compounds in river and estuary sediments in Japan. *Bull Environ Contam Toxicol* 36, 778-784.
- Watanabe I., Sakai S., 2003. Environmental release and behavior of brominated flame retardants. *Environ Int* 29, 665-682.
- Wu J.P., Guan Y.T., Zhang Y., Luo X.J., Zhi H., Chen S.J., Mai B.-X., 2010. Trophodynamics of hexabromocyclododecanes and several other non-PBDE brominated flame retardants in a freshwater food web. *Environ Sci Technol* 44, 5490-5495.
- Wu J.P., Guan Y.T., Zhang Y., Luo X.J., Zhi H., Chen S.J., Mai B.-X., 2011. Several current-use, non-PBDE brominated flame retardants are highly bioaccumulative: evidence from field determined bioaccumulation factors. *Environ Int* 37, 210-215.
- Xie Z., Ebinghaus R., Temme C., Heemken O., Ruck W., 2007. Air-sea exchange fluxes of synthetic polycyclic musks in the North Sea and the Arctic. *Environ. Sci. Technol.* 41, 5654–5659.
- Yamaguchi Y., Kawano M., Tatsukawa R., Moriwaki S., 1988. Hexabromobenzene and its debrominated compounds in human adipose tissues of Japan. *Chemosphere* 17, 703-717.
- Yamauchi R, Ishibashi H, Hirano M, Mori T, Kim JW, Arizono K., 2008. Effects of synthetic polycyclic musks on estrogen receptor, vitellogenin, pregnane X receptor, and cytochrome P450 3A gene expression in the livers of male medaka (*Oryzias latipes*). *Aquat Toxicol* 90, 261–268.
- Yang R., Wei H., Guo J., Li A., 2012. Emerging brominated flame retardants in the sediment of the Great Lakes. *Environ Sci Technol* 46, 3119-3126.
- Zhang X.-L., Luo X.-J., Chen S.-J., Wu J.-P., Mai B.-X., 2009. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China. *Environ Pollut* 157, 1917-1923.
- Zhang X., Xu Q., Man S., Zeng X., Yu Y., Pang Y., Sheng G., Fu J. 2013. Tissue concentrations, bioaccumulation, and biomagnification of synthetic musks in freshwater fish from Taihu Lake, China. *Environ Sci Pollut Res* 20, 311–322
- Zhang H., Bayen S., Kelly B. C., 2015a. Multi-residue analysis of legacy POPs and emerging organic contaminants in Singapore's coastal waters using gas chromatography–triple quadrupole tandem mass spectrometry. *Sci. Total. Environ.* 523, 219-232.
- Zhang H., Bayen S., Kelly B. C., 2015b. Co-extraction and simultaneous determination of multi-class hydrophobic organic contaminants in marine sediments and biota using GC-EI-MS/MS and LC-ESI-MS/MS. *Talanta* 143, 7–18.
- Ziarrusta H., Olivares M., Delgado A., Posada-Ureta O., Zuloaga O., Etxebarria N., 2015. Multiscreening determination of organic pollutants in molluscs using matrix solid phase dispersion. *J. Chromatogr. A* 1391, 18–30

## Annexe 1

### Liste des stations de prélèvements des moules et huîtres réalisés en novembre 2016 sur les côtes françaises

Zone marine	Point (ref carte)	Taxon
Baie de Seine et Orne	Digue d'Antifer (An)	MYTIEDU
Estuaire de la Seine	Villerville (SeE)	MYTIEDU
Cotentin Ouest	Pirou nord (WCo)	MYTIEDU
Ouessant-Abers	Aber Benoît (ABE)	CRASGIG
Rade de Brest	Le Passage (Br)	CRASGIG
Rivière d'Etel	Beg er Vil (EtE)	CRASGIG
Pen Bé	Pen-Bé (PB)	MYTIEDU
Estuaire de la Vilaine	Le Halguen (ViE)	MYTIEDU
Loire - large	Pointe de Chémoulin (LoE)	MYTIEDU
Baie de Bourgneuf	Bourgneuf – Coupelasse (BoB)	CRASGIG
Rivière de la Charente	La Mouclière (ChE)	MYTIEDU
Rivière de la Seudre	Mus de Loup (SeE)	CRASGIG
Estuaire de la Gironde	La Fosse (GiE)	CRASGIG
Bassin d'Arcachon	Les Jacquets (ArB)	CRASGIG
Côte basque	Ciboure - la Nivelle (NiE)	MYTIEDU
Littoral de l'embouchure du Tech au Grau d'Agde	Embouchure de l'Hérault (HéB)	MYTIGAL
Etang de Thau	Etang de Thau 4 (ThL)	MYTIGAL
Golfe de Fos	Anse de Carteau 2 (RhD)	MYTIGAL
Marseille et calanques	Pomègues Est (MaB)	MYTIGAL
Porto Vecchio	Sant'Amanza (Co)	MYTIGAL

**MYTIEDU = *Mytilus edulis***

**CRASGIG = *Crassostrea gigas***

**MYTIGAL = *Mytilus galloprovincialis***

## Annexe 2

### Liste des PFC analysés

<b>Abréviation</b>	<b>Nom</b>	<b>Nombre de carbone</b>
PFHxA	Perfluorohexanoate	C6
PFHpA	Perfluoroheptanoate	C7
PFOA	Perfluorooctanoate	C8
PFNA	Perfluorononanoate	C9
PFDA	Perfluorodecanoate	C10
PFUnA	Perfluoroundecanoate	C11
PFDoA	Perfluorododecanoate	C12
PFTTrDA	Perfluorotridecanoate	C13
PFTeA	Perfluorotetradecanoate	C14
PFBS	Perfluorobutane sulfonate	C4
PFHxS	Perfluorohexane sulfonate	C6
PFHpS	Perfluoroheptane sulfonate	C7
PFOS	Perfluorooctane sulfonate	C8
PFDS	Perfluorodecane sulfonate	C10

**Agence Française pour la Biodiversité (AFB)**  
**Hall C – Le Nadar**  
**5 square Félix Nadar**  
**94300 Vincennes**  
**01 45 14 36 00**  
**<https://www.afbiodiversite.fr/>**

**IFREMER**  
**Rue de l'Île d'Yeu**  
**BP 21105**  
**44311 Nantes Cedex 3**  
**02 40 37 40 00**  
**[www.ifremer.fr](http://www.ifremer.fr)**

**Veille-POP, Munschy C.**