



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)**

Mars 2017



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 2016 portant sur la contamination par des contaminants organiques émergents persistants des mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en 2015. 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 2015 sur un nombre de sites réduit en raison de contraintes budgétaires.

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
catherine.munsch@ifremer.fr

IFREMER
Département Ressources Biologiques et Environnement
Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie
Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques
Rue de l'Île d'Yeu
BP 21105
44311 Nantes Cedex 3

Anne Grouhel-Pellouin (responsable ROCCH)

Nathalie Cochennec-Laureau, Alain Lefebvre, Christian Bechemin,
Hélène Oger-Jeanneret, Marie-Pierre Halm-Lemmeille, Claude Le
Bec

Céline Tixier
Cadre de recherche
Même affiliation

Nadège Bely, Karine Héas-Moisan, Nathalie
Olivier
Techniciennes analyses chimiques
Mêmes affiliations
Charles Pollono
Ingénieur chimie analytique
Même affiliation

Département RBE, Unité BE

Département Océanographie et Dynamique
des Ecosystèmes (ODE)
Laboratoires Environnement Ressources

Les correspondants

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

Partenaire : Catherine Munsch, IFREMER, cmunsch@ifremer.fr

Référence du document : 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.

Droits d'usage :

Accès restreint. L'utilisation des données communiquées dans ce rapport à des fins de publication est proscrite sans autorisation préalable des auteurs.

Couverture géographique :

Côtes françaises métropolitaines

Niveau géographique :

National

Niveau de lecture :

Experts, chercheurs, opérateurs de la surveillance

Nature de la ressource:

Document

Veille sur les nouveaux polluants organiques persistants dans les mollusques marins

Rapport final

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

SOMMAIRE

Liste des abréviations utilisées	1
Résumé	2
Abstract	3
Synthèse pour l'action opérationnelle	4
1 Contexte et objectifs	7
1.1 Contexte	7
1.2 Objectifs	7
2 Stratégies et méthodes d'étude	7
2.1 Contaminants étudiés	7
2.1.1 Les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE)	7
2.1.2 Les Retardateurs de Flamme Bromés non PBDE	9
2.1.3 L'Hexabromocyclododécane (HBCDD)	11
2.1.4 Les composés perfluorés (PFC)	12
2.1.5 Les muscs synthétiques	13
2.2 Stratégie de prélèvement	15
2.3 Stratégie d'échantillonnage	16
2.4 Préparation et conditionnement des échantillons	16
2.5 Protocoles analytiques	16
2.5.1 Les Retardateurs de Flamme Bromés	17
2.5.2 Les composés perfluorés	17
2.5.3 Les muscs synthétiques	18
3 Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination	18
3.1 Contamination par des RFB réglementés, les PBDE	18
3.1.1 Niveaux de contamination	18
3.1.2 Empreintes	21
3.2 Contamination par les nouveaux RFB	22
3.2.1 BTBPE	22
3.2.2 DBDPE	24
3.3 Contamination par les RFB historiques	25
3.3.1 HBB	25
3.3.2 BB-153	27
3.4 Contamination par l'HBCDD	28
3.4.1 Niveaux de contamination et composition isomérique	28
3.5 Analyse comparative de la contamination par les RFB	31
3.6 Contamination par les PFC	32
3.6.1 Niveaux	32
3.6.2 Empreintes	34
3.7 Contamination par les muscs synthétiques	34
4 Conclusions et perspectives	38
Références bibliographiques	40
Annexe 1	49
Annexe 2	50

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 a eu 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, considérés comme substances émergentes, sont des retardateurs de flamme bromés (RFB) : PBDE (polybromodiphényléthers) et leurs composés de remplacement BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane) et DBDPE (decabromodiphényl éthane), des RFB historiques HBB (hexabromobenzene) 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 dans des mollusques filtreurs (moules et huîtres) utilisés comme espèces intégratrices de la contamination. En 2015, les échantillons ont été prélevés en Manche et Atlantique.

En 2015, les concentrations en BDE-47, congénère majoritaire dans les échantillons, étaient comprises entre 0.067 ng g⁻¹ ps en Baie d'Arcachon (Atlantique) et 0.964 ng g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Seine (Manche). L'HBCDD était détecté à des concentrations comprises entre 0.065 ng g⁻¹ ps en Baie de Vilaine (Atlantique) et 1.14 ng g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Nivelle (Atlantique). Les nouveaux RFB, BTBPE et DBDPE, montrent quant à eux des niveaux environ 16 fois inférieurs à ceux du BDE-47, avec des valeurs comprises entre 3.9 pg g⁻¹ ps dans la Baie d'Arcachon et 149 pg g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Seine et entre 8.5 pg g⁻¹ ps dans la Baie de Bourgneuf (Atlantique) et 294 pg g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Nivelle, respectivement. Les RFB historiques (HBB, BB-153) présentent quant à eux des niveaux médians 2 fois plus faibles que ceux des nouveaux RFB. La fréquence de détection des composés recherchés est voisine de 100 %. Les résultats obtenus indiquent que les échantillons provenant des sites de la façade Manche présentent des niveaux de contamination (valeurs médianes) les plus élevés pour la majorité des RFB étudiés. L'estuaire de la Seine et Antifer en Manche représentent généralement les sites les plus contaminés.

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-99, et BDE-100. Ces résultats concordent avec les empreintes déterminées dans les mollusques de diverses régions du monde. Le BDE-49 (penta-bromé) est également détecté de façon non négligeable dans les échantillons. Bien que dans le mélange technique d'HBCDD, l'isomère γ soit prépondérant, ce composé est présent dans les mollusques majoritairement sous la forme de son isomère α . Pour les PFC, le PFOS (perfluorooctane sulfonate) est identifié dans tous les échantillons à des concentrations comprises entre 0.111 ng g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Nivelle (Atlantique) à 1.22 ng g⁻¹ ps à Antifer (Manche). Contrairement aux autres années, ce composé n'est pas majoritaire dans tous les échantillons : les PFCA à longues chaînes carbonées (PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) ont en effet été retrouvés à des niveaux de 0.049 ng g⁻¹ ps (PFUnA à Beg er Vil) à 1.664 ng g⁻¹ ps (PFTeDA dans l'estuaire de la Nivelle).

Les concentrations en PBDE, HBCDD et PFOS déterminées montrent des valeurs assez similaires à celles déterminées dans les échantillons prélevés aux mêmes sites en 2014. Les niveaux de contamination des RFB autres que PBDE ne montrent pas non plus d'évolution temporelle marquée en 2015. Globalement, les niveaux de contamination montrent une stabilisation voire une légère diminution.

Les deux muscs polycycliques, le galaxolide (HHCB) et le tonalide (AHTN), sont les composés majoritairement identifiés dans tous les échantillons prélevés en 2015 à des concentrations pouvant atteindre respectivement en Baie de Seine 13.6 et 6.4 ng g⁻¹ ps (valeur médiane : 1.3 et 2.3 ng g⁻¹ ps). Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone - valeur médiane : 0.02 et 0.06 ng g⁻¹ ps) sont nettement inférieurs à ceux observés pour les muscs polycycliques. Les concentrations observées sur le littoral sont très hétérogènes : la Baie de Seine apparaît comme le site le plus impacté par les muscs synthétiques. La Baie de Somme et les estuaires de l'Elorn, de la Loire et de La Nivelle paraissent également particulièrement impactés par ces contaminants. Excepté en baie de Seine, les niveaux de contamination déterminés pour chaque musc sur les échantillons prélevés en 2015 sont similaires (facteur moyen de 1.4 \pm 0.3) à ceux déterminés sur les échantillons des années précédentes. En Baie de Seine, les niveaux de contamination mesurés en 2015 sont nettement inférieurs aux niveaux déterminés les années précédentes, dû à une forte diminution de la contamination 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

Munsch 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 were emerging substances, namely, 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 2015 and used as bioindicators of contamination. In 2015, samples were collected on the coasts of the English Channel and the Atlantic.

In 2015, BDE-47 (the predominant congener in our samples) concentrations were between 0.067 ng g⁻¹ dry weight (dw) in Arcachon Bay (Atlantic) and 0.964 ng g⁻¹ dw (Seine estuary, English Channel). HBCDD was detected at levels of between 0.065 ng g⁻¹ dw in Vilaine Bay (Atlantic) and 1.14 ng g⁻¹ dw in La Nivelle (Atlantic). New BFRs (BTBPE and DBDPE) exhibited concentrations that were around 16 times lower than those of BDE-47, with values ranging between 3.9 pg g⁻¹ dw in Arcachon Bay and 149 pg g⁻¹ dw in Seine estuary (English Channel) and between 8.5 pg g⁻¹ dw in Bay of Bourgneuf (Atlantic) and 294 pg g⁻¹ dw in La Nivelle, respectively. Historical BFR (BB-153 and HBB) median concentrations were 2 times lower than those of the new BFRs. Most contaminants could be detected in 100% of the samples. The results showed that samples from the English Channel were more contaminated (median values) by the majority of the studied BFRs. High concentrations were generally determined for all compounds in samples from the Seine estuary and Antifer in the English Channel.

PBDE congener patterns were dominated by the tetra- and penta- brominated congeners BDE-47, BDE-99 and BDE-100. BDE-49 was also found at significant levels in the samples, as reported in the literature from countries worldwide. Despite the fact that γ -HBCDD is the predominant isomer in HBCDD technical product, α -HBCDD isomer was mostly detected in molluscs, in relation to different assimilation and metabolisation in biota depending on isomers. Among PFCs, PFOS was the most detected compound at concentrations ranging from 0.111 ng g⁻¹ dw in La Nivelle (Atlantic) and 1.22 ng g⁻¹ dw in Antifer (English Channel). Contrary to previous years, PFOS was not predominant in all samples: long-chain PFCAs (PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) were found at levels of between 0.049 ng g⁻¹ dw (PFUnA in Beg er Vil, Atlantic) to 1.664 ng g⁻¹ dw (PFTeDA at La Nivelle, Atlantic).

PBDE, HBCDD and PFOS concentrations exhibited similar levels in 2015 versus 2014, similarly to other BFRs which do not show any significant temporal trend between both years. Globally, the levels of contamination 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 13.6 and 6.4 ng g⁻¹ dw respectively (median value: 1.3 and 2.3 ng g⁻¹ dw) in the Seine Bay (English Channel). The contamination levels observed for the two nitro musks (musk xylene and musk ketone - median values: 0.02 and 0.06 ng g⁻¹ dw) were significantly lower than those observed for polycyclic musks. Large variations in contamination levels were found between samples: the Seine Bay (English Channel) appeared to be the most impacted site by synthetic musks. At each site (except in Seine Bay), the contamination levels determined for each musk in samples collected in 2015 were similar (mean factor of 1.4 \pm 0.3) to those determined in samples collected in previous years (2013 and 2014). In Seine Bay, the contamination level observed in 2015 is clearly lower than the one determined 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 *Munschy 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 émergentes. 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 terme d'émission ou de production diffèrent. Ainsi, les contaminants 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. Les données obtenues dans des échantillons de mollusques intertidaux prélevés en 2015 portent sur les façades Manche et Atlantique.

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 dangereuse prioritaire 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 ont visé à acquérir de nouvelles connaissances sur l'état de la contamination de l'environnement marin côtier métropolitain par des contaminants pour lesquels très peu de données sont disponibles, 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 l'action 9 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. En 2016, en raison de contraintes budgétaires, le nombre de sites étudiés a été réduit. Ainsi, pour des raisons logistiques, les mollusques ont été prélevés en 2015 uniquement sur les sites de la Manche et de l'Atlantique. 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.

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 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 les échantillons prélevés en 2015 à des fréquences voisines de 100%, indiquant la contamination globale du littoral métropolitain par ces composés. Toutefois, les niveaux de contamination montrent des différences importantes entre composés. Ainsi, les PBDE et l'HBCDD montrent les niveaux les plus élevés. Les nouveaux RFB (BTBPE et DBDPE) sont présents à des niveaux 16 fois plus faibles en moyenne que le BDE-47.

En 2015, la distribution géographique des niveaux de contamination des RFB étudiés montre une contamination plus élevée (valeurs médianes) généralement en Manche, l'estuaire de la Seine sur cette façade restant un site caractérisé par de fortes concentrations. Les concentrations les plus élevées sont donc associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle. Toutefois, les PBDE et l'HBB montrent des niveaux similaires sur les deux façades étudiées.

Les données acquises au cours des six dernières années (2010-2015) 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. Seuls le DBDPE et le BB-153 montrent une augmentation sur certains sites. La poursuite d'un suivi temporel sur le littoral permettra de 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 niveaux montrent une diminution dans le temps. Les PFCA à longue chaîne carbonée (PFUnA, PFDoA, PFTTrDA 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 2015, 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 quatorze sites dont 9 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 2015 à des concentrations pouvant atteindre respectivement en Baie de Seine 13.6 et 6.4 ng g⁻¹ ps (valeur médiane : 1.3 et 2.3 ng g⁻¹ ps). Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone - valeur médiane : 0.02 et 0.06 ng g⁻¹ ps) sont nettement inférieurs à ceux observés pour les muscs polycycliques. Les concentrations observées sur le littoral sont très hétérogènes : la Baie de Seine apparaît comme le site le plus impacté par les muscs synthétiques. La Baie de Somme et les estuaires de l'Elorn, de la Loire et de La Nivelle paraissent également particulièrement impactés par ces contaminants. Excepté en baie de Seine, les niveaux de contamination déterminés pour chaque musc sur les échantillons prélevés en 2015 sont similaires (facteur moyen de 1.4) à ceux déterminés sur les échantillons des années précédentes. En Baie de Seine, les niveaux de contamination mesurés en 2015 sont nettement inférieurs aux niveaux déterminés les années précédentes, dû à une forte diminution de la contamination en HHCB. 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 Quadrigé² 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 sont 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., 2015. 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.

Contact : 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 terme 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'-hexabromobiphényl), 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).

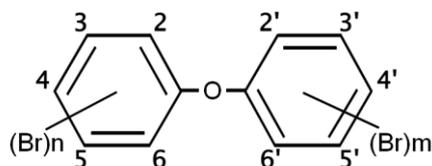


Figure 1 : Structure moléculaire de PBDE. Les positions 2,3,4,5,6 de chacun des cycles peuvent être substituées par des atomes de brome

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.

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). A présent, 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, 2009). Le mélange déca-bromé reste le seul PBDE à être utilisé avec toutefois certaines restrictions. Le VECAP (Voluntary Emissions Control Action Program, <http://www.bsef.com/our-substances/deca-bde/deca-bde-and-vecap>) 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, aucun chiffre n'est communiqué.

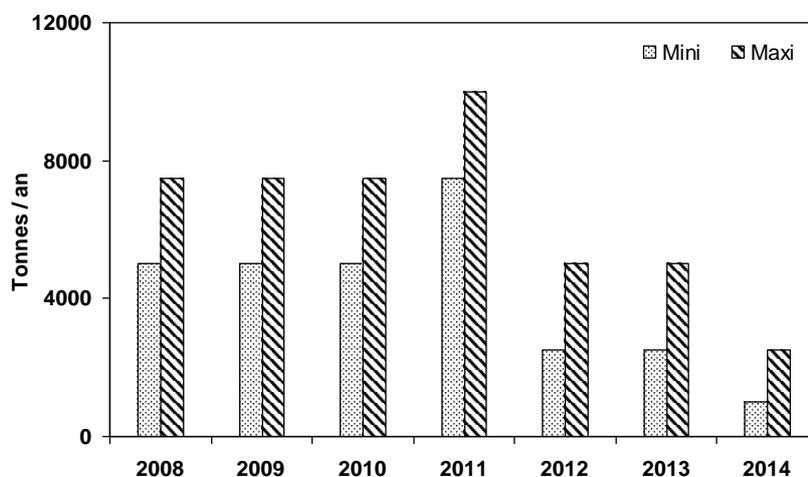


Figure 2 : Quantités (tonnes/an) de Déca-BDE vendues en Europe entre 2008 et 2014 (source VECAP)

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

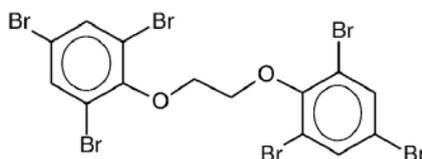


Figure 3 : Structure moléculaire du BTBPE

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, 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_{ow} 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

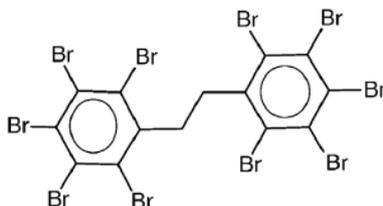


Figure 4 : Structure moléculaire du DBDPE

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**, hexabromobenzène

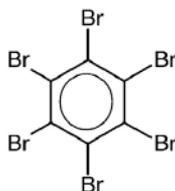


Figure 5 : Structure moléculaire de l'HBB

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

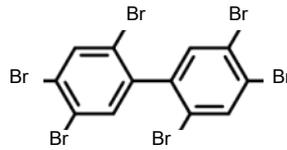


Figure 2 : Structure moléculaire du BB-153

Le BB-153 (Figure 6) est le constituant principal de l'hexabromobiphényle technique, l'un des trois mélanges techniques de biphényle 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.

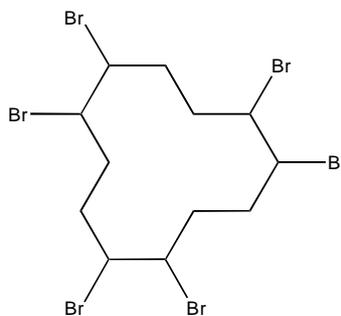


Figure 7 : Structure moléculaire de l'HBCDD (1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododécane)

Ce composé représente 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)
HBCDD	9500	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). Son utilisation est prévue jusqu'en 2020 (Vojta et al., 2017).

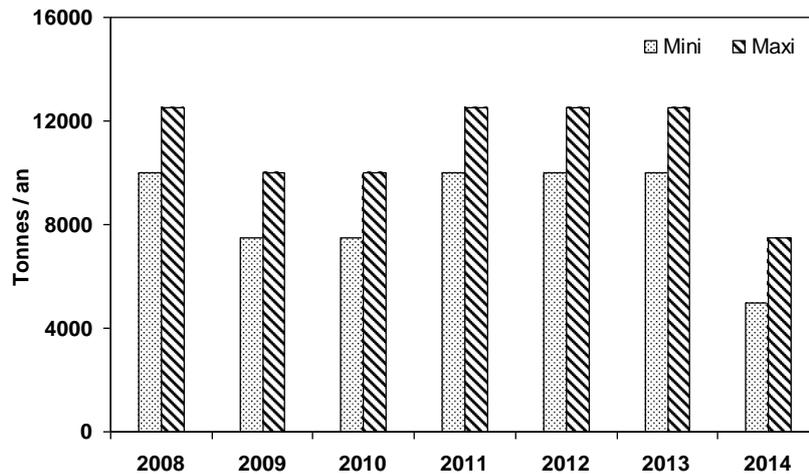


Figure 8 : Quantités (tonnes) de HBCDD vendues en Europe entre 2008 et 2014 (source VECAP)

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).

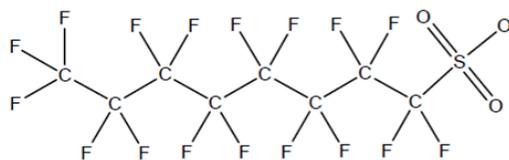


Figure 9 : Structure moléculaire du PFOS ($C_8F_{17}SO_3^-$)

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 sulfonyle 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
Muscs nitrés					
Musc xylène	174	110	86	67	83.5
Musc cétone	124	61	40	35	26
Muscs polycycliques					
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 _{ow}	Pression de vapeur (mPa – 25°C)	Solubilité (mg/L – 25°C)	Structure chimique
Musc xylène (MX) 1-tertbutyl-3,5-diméthyl-2,4,6-trinitrobenzène	297.3	4.9	0.03	0.15	
Musc cétone (MK) 4-tertbutyl-2,6-diméthyl-3,5-dinitroacétophénone	294.3	4.3	0.04	0.46	
Galaxolide® (HHCB) 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	
Tonalide® (AHTN) 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 ; Casatta et al. 2015 ; Lu et al. 2015 ; Zhang et al. 2015a ; Homem et al. 2016 ; Hopkins et Blaney 2016) et biologiques (palourde, 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 ; Casatta et al. 2015 ; Lange et al., 2015 ; Trabalón et al. 2015 ; Zhang et al. 2015b ; Ziarrusta et al., 2015 ; Saraiva et al. 2016). 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 (Schiaivone 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. Parolini et al. (2015) ont récemment montré que l'exposition de moules d'eau douce (*Dreissena polymorpha*) à des concentrations environnementales de HHCB et AHTN se traduisait par des dommages oxydatifs et génétiques.

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 2015 sur 15 sites répartis en Manche et Atlantique (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.



MANCHE

SoB: Baie de Somme (St Quentin)
 An: Antifer
 SeE: Est. SEINE (Villerville)
 WCo: Cotentin ouest (Pirou Nord)
 ABE: Aber Benoit

ATLANTIQUE

EIE: Est. Elorn (Le Passage)
 EtE: Est. Etel (Beg er Vil)
 ViB: Baie de Vilaine (Pen Bé)
 LoE: Est. LOIRE (Chemoulin)
 BoB: Baie de Bourgneuf (Coupelasse)
 ChE: Est. Charente (La Mouclière)
 SeE: Est. Seudre (Mus de Loup)
 GiE: Est. GIRONDE (Pontaillac)
 ArB: Baie d'Arcachon (Les Jacquets)
 NIE: Est. Nivelle (Ciboure)

Figure 10 : Sites de prélèvements des mollusques intertidaux (moules et huîtres) sur le littoral métropolitain en novembre 2015

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 à différents niveaux. Les méthodes d'analyse des PBDE ont été décrites de façon détaillée dans les publications citées ci-dessous ainsi que dans la fiche méthode Aquaref MA-07. Les méthodes d'analyse des muscs synthétiques, des HBCDD et des composés perfluorés ont été développées récemment au laboratoire. Elles ont fait l'objet d'une

validation interne finalisée (muscs synthétiques) ou en cours de finalisation (HBCDD et composés perfluorés) selon les directives, règlements, décisions et recommandations européen, 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 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 μ 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). 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 à des niveaux bien plus faibles. Le détail des conditions analytiques est donné dans Munsch et al. (2011a).

Les LQ moyennes des PBDE sont comprises entre 0.8 ± 0.5 (BDE-28) et 6.9 ± 2.0 pg g^{-1} (BDE-47) poids sec. Les LQ des RFB non PBDE sont de 2.4 ± 1.8 pg g^{-1} (BTBPE), 2.1 ± 0.9 pg g^{-1} (DBDPE), 0.6 ± 0.2 pg g^{-1} (HBB) et 0.2 ± 0.1 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 (matériaux certifiés), 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 0.3 et 3.5 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 0.8 % (DBDPE) et 22 % (BTBPE).

2.5.1.2 Les HBCDD

Une quantité de 2 g de lyophilisat est extraite par extraction accélérée par solvant (ASE, Dionex) avec 100% de dichlorométhane, puis l'extrait est purifié par chromatographie de perméation de gel (colonne 460 \times 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 α -, β - et γ -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 μ m 2.1 \times 150 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.

Les LQ des différents isomères d'HBCDD sont comprises entre 0.013 ± 0.002 (β -HBCDD) et 0.033 ± 0.005 ng.g^{-1} (γ -HBCDD) de poids sec. Les valeurs de blancs en équivalent poids sec sont comprises entre 0.003 (α -HBCDD et β -HBCDD) et 0.016 ng.g^{-1} (γ -HBCDD). Différents paramètres de validation ont été évalués sur un matériel de référence interne. La justesse, caractérisée par des déviations vis à vis des valeurs assignées est comprises entre 2 % (β -HBCDD) et 9 % (α -HBCDD).

2.5.2 Les composés perfluorés

Une quantité d'1 g de lyophilisat est extraite 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/ammoniac

(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 µm 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.

Les LQ des différents composés perfluorés sont comprises entre 0.026 ± 0.001 (PFUnA) et 0.314 ± 0.011 ng.g⁻¹ (PFBS) de poids sec. Les valeurs de blancs en équivalent poids sec sont comprises entre 0.010 (PFTeDA) et 0.112 ng.g⁻¹ (PFOA). La justesse, caractérisée par des déviations vis à vis des valeurs assignées sur un matériel de référence interne, est comprise entre 0.7% (PFUnA) et 52 % (PFTeDA) L'ajout d'un étalon interne marqué au ¹³C pour le PFTeDA a permis d'améliorer la justesse de 39% à 19%. L'absence d'étalon marqué sur le marché pour le PFTeDA reste préjudiciable à la justesse de la quantification de ce composé.

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 florisisil 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 µm). 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 0.004 ± 0.002 (MX) et 0.22 ± 0.06 (HHCB) ng.g⁻¹ 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 0.16 (HHCB) ng.g⁻¹ 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 % (MK) et 3 % (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 2015, tous les congénères ont été quantifiés dans la totalité des échantillons à l'exception des BDE-153 et BDE-183 quantifiables dans 80% et 73% des échantillons respectivement. Les concentrations en BDE-47, composé majoritaire dans nos échantillons, sont comprises entre 0.067 ng g⁻¹ ps sur la côte Atlantique (Baie d'Arcachon) et 0.964 ng g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Seine (Villerville, Manche), qui reste comme les années précédentes le site le plus contaminé (Figure 11). Ces niveaux sont proches de ceux déterminés dans les échantillons de l'année précédente.

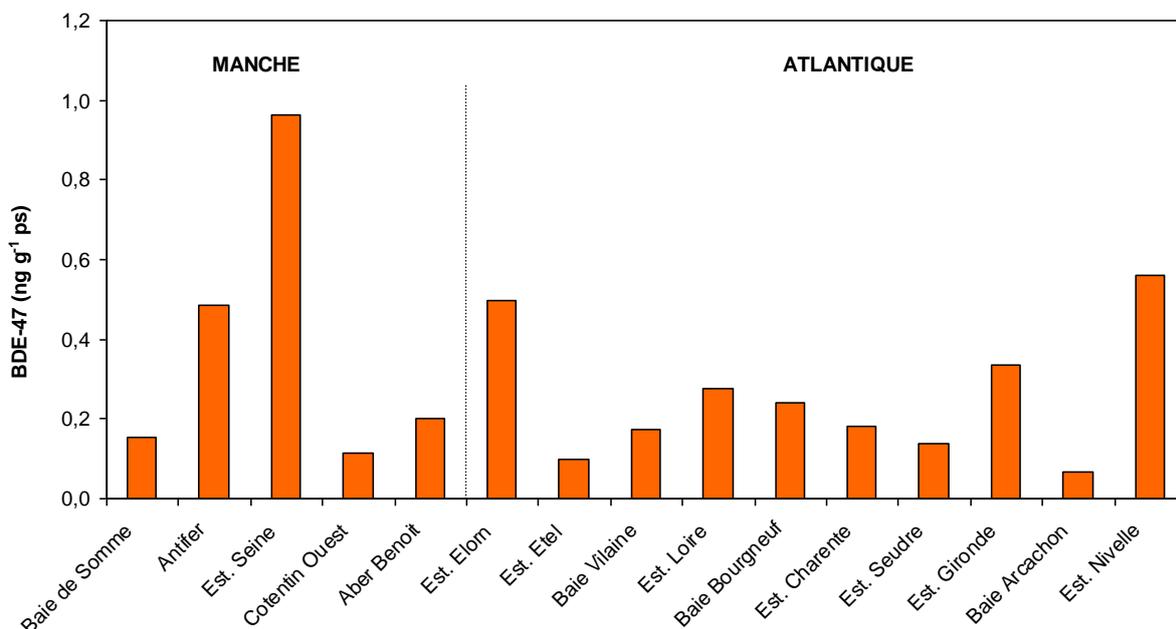


Figure 11 : Concentrations en BDE-47 (ng g⁻¹ poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2015

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 deux façades métropolitaines. Les concentrations médianes sont similaires en Manche (0.482 ng g⁻¹ ps) et en Atlantique (0.401 ng g⁻¹ ps). Les niveaux maximal et minimal sont proches de ceux déterminés en 2014.

PBDE ng g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique
Médiane	0.482	0.401
Max	1.732	1.044
Min	0.231	0.103

Tableau 4 : Concentrations médianes, maximales et minimales en PBDE (somme 7 congénères) exprimées en ng g⁻¹ poids sec sur les deux façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2015

Les concentrations en BDE-47 déterminées dans les échantillons de mollusques prélevés entre 2010 et 2015 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 une diminution en Vilaine au cours des 2 dernières années ainsi qu'au niveau de l'estuaire de la Nivelle au cours des 3 dernières années.

A noter que la norme de qualité environnementale (NQE) définie par la Directive 2013/39/EU pour la somme des 6 PBDE (28, 47, 99, 100, 153 and 154) de 0.0085 ng g⁻¹ ph est dépassée dans tous les échantillons (facteur de 2 à 53, en moyenne de 11).

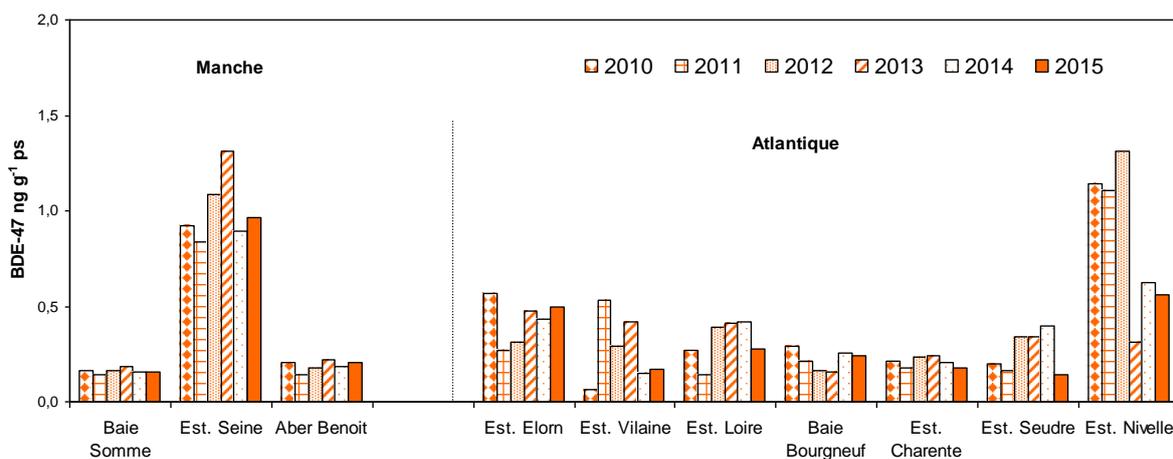


Figure 12: Concentrations en BDE-47 (ng g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2010 et 2015.

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). Les PBDE 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 à partir de 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 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 ⁻¹ ph)	min-max / médiane ou moyenne		
France	2015	0.016-0.461 / 0.092^a		Moules/Huîtres	Cette étude
Royaume-Uni (Ecosse)	2006	0.172-2.737 ^b		Moules / Huîtres	Fernandes et al., 2008
	2013	0.04-2.2 / 0.22 ^b		Coquillages	Fernandes et al., 2015
Espagne (NE, Méditerranée)	2006-2007	5.43 ^{a, c}		Moules	Losada et al., 2010
Golfe de Finlande (mer Baltique)	2007	0.06-0.2 ^d		Moules	Turja et al., 2013
				(transplantées)	
Italie (Sud, mer Adriatique)	2008	nd-0.13 / 0.03 ^{d, e}		Moules	Giandomenico et al., 2013
Italie (Sud, mer Ionienne)	2008	nd-0.78 / 0.21 ^{d, e}		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 ^d		Moules	Turja et al., 2014
				(transplantées)	
Espagne (NW, Atlantique)	2010	0.03-0.33 / 0.09		Moules	Bellas et al., 2014
Espagne (côte Nord)	2011	0.11+/-0.04 ^g -0.28+/-0.04 ^h		Moules	Villaverde-de-Sáa et al., 2013
Europe (Danemark, Pays-Bas, Italie, France, Irlande, Espagne)	2014-2015	6.10-1.41 ^{a, i}		Moules	Aznar-Alemany et al., 2017
Grèce	2005-2007	0.07-1.51 ^j		Moules	Dosis et al., 2016

^a somme de 7 congénères

^b somme de 17 congénères

^c ng g⁻¹ poids lipides (lipides de 0.61% ph)

^d recalculé à partir des données en poids sec avec un pourcentage d'humidité de 80%

^e somme BDE-85 + 99 + 100

^f ng g⁻¹ poids lipides (% lipides entre 0,03% et 2.1% ph)

^g moules de culture

^h moules sauvages

ⁱ ng g⁻¹ poids lipides

^j somme de 13 congénères

Tableau 5 : Comparaison des concentrations (ng g⁻¹ ph sauf indication) en BDE-47 (ou somme de congénères tel que précisé) dans les mollusques prélevés en 2015 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 2015. Ce profil montre la prédominance des BDE-47 > BDE-99 > BDE-100 > BDE-49. Ces 4 congénères comptent quantitativement à eux seuls pour 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 Munsch et al., 2016).

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.

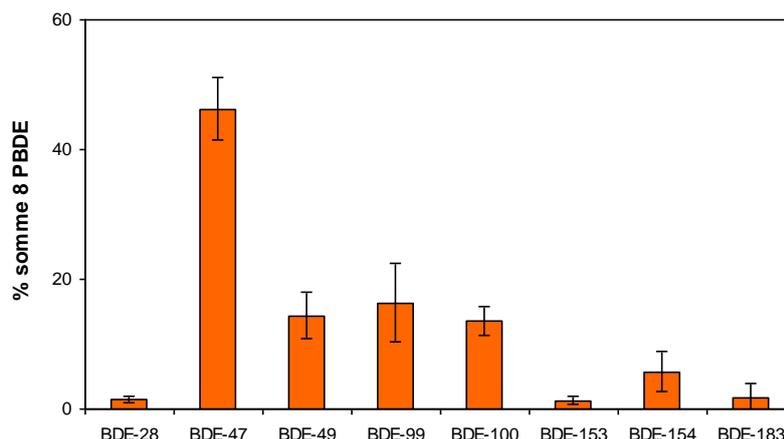


Figure 13 : Profil moyen de contamination en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères majoritaires identifiés dans les échantillons prélevés en novembre 2015 sur l'ensemble des sites étudiés

Le rapport BDE-99 / BDE-100, qui renseigne notamment sur la capacité de métabolisation des organismes (Voorspoels et al., 2003), est en moyenne de 1.2 ± 0.5 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 ; Munschy 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 14 ± 4 % 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 lesquelles son origine a été attribuée à la dégradation du BDE-99 (Browne et al., 2009 ; Munschy et al., 2011b). L'origine de ce congénère chez les mollusques via la métabolisation n'a toutefois pas été décrite dans la littérature.

3.2 Contamination par les nouveaux RFB

3.2.1 BTBPE

Le BTBPE est quantifié dans l'ensemble des échantillons prélevés en 2015 à des concentrations comprises entre $3.9 \text{ pg g}^{-1} \text{ ps}$ en baie d'Arcachon (Atlantique) et $149 \text{ pg g}^{-1} \text{ ps}$ 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 (Tableau 6). Les valeurs médianes sont légèrement inférieures à celles de 2014.

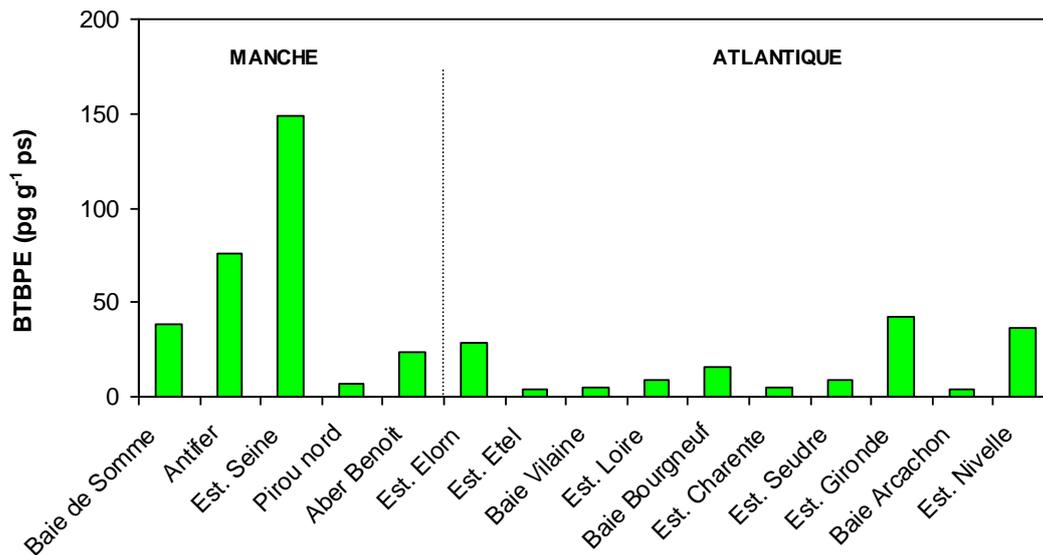


Figure 14 : Concentrations en BTBPE (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2015

BTBPE pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique
Médiane	38.3	8.6
Max	149	42.5
Min	6.5	3.9

Tableau 6 : Concentrations médianes, maximales et minimales en BTBPE exprimées en pg g^{-1} ps sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2015

Comparativement aux années antérieures, on n'observe pas d'évolution temporelle marquée des niveaux de contamination aux différents sites (Figure 15).

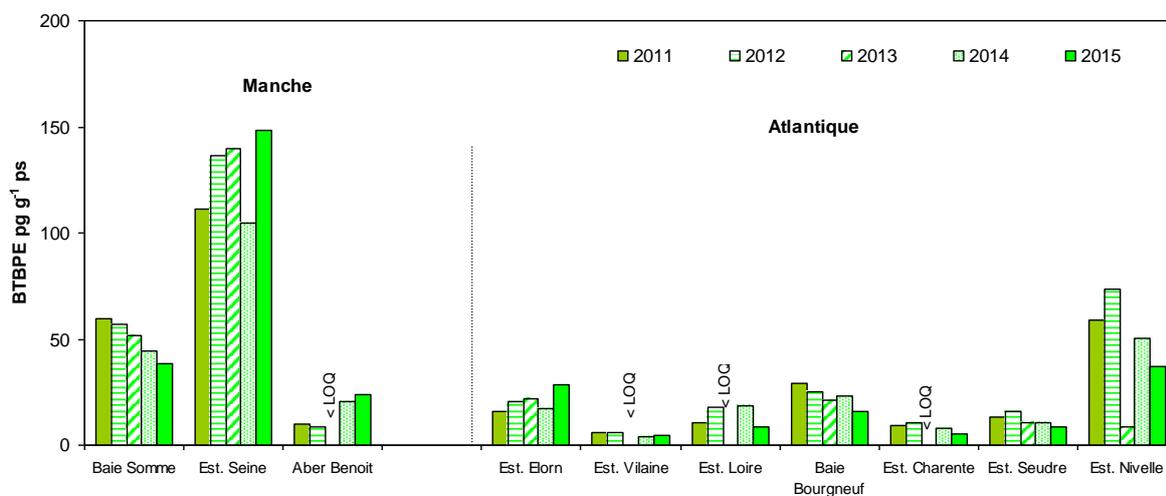


Figure 15 : Concentrations en BTBPE (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2011 et 2015

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 identifié 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, des valeurs de 8.5 à 33 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 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⁻¹ 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 2015 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 16. Ce composé est identifié à des concentrations supérieures aux limites de quantification dans tous les échantillons à l'exception du site de Beg er Vil (Etel, Atlantique). Les niveaux sont compris entre 8.5 pg g⁻¹ ps en Baie de Bourgneuf (côte Atlantique) et 294 pg g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Nivelle. Comme les autres années, des concentrations exceptionnelles sont observées sur certains sites. Ces concentrations fortes n'ont pas été considérées dans la présentation des résultats (suspicion de contamination externe, notés comme "outlier" sur la Figure 16). Des tests et un suivi sur le plus long terme ainsi que dans d'autres échantillons devrait permettre d'apporter des explications sur ce problème et d'apporter des précisions sur la prise en compte ou non des valeurs extrêmes. Les valeurs médianes des concentrations sont environ deux fois plus importantes en Manche (Tableau 7).

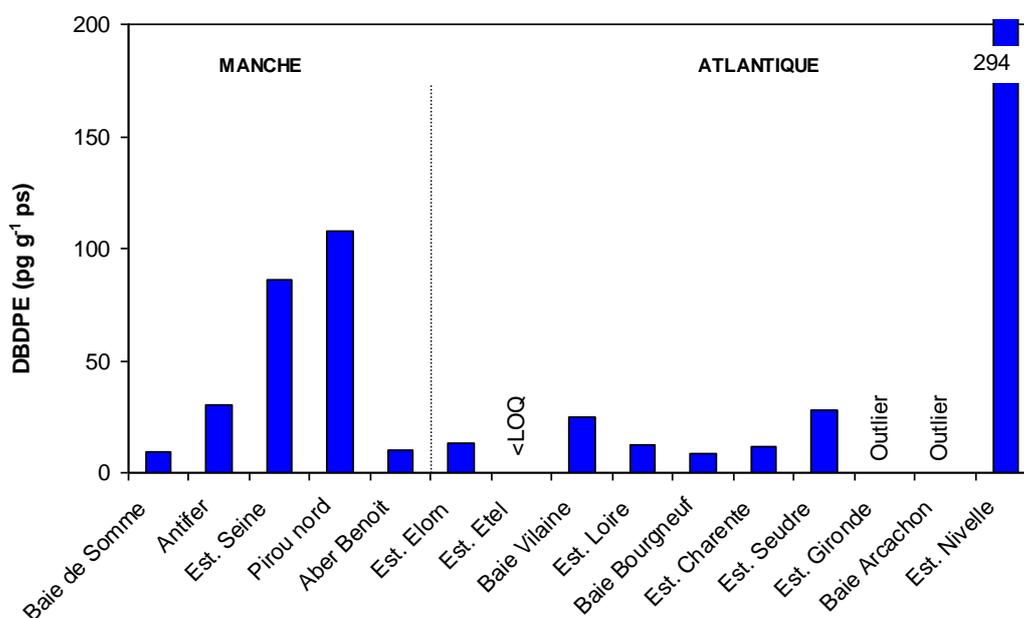


Figure 16: Concentrations en DBDPE (pg g⁻¹ poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2015

DBDPE pg g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique
Médiane	30.3	12.9
Max	107.5	293.9
Min	9.7	8.5

Tableau 7 : Concentrations médianes, maximales et minimales en DBDPE exprimées en pg g⁻¹ ps sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2015

Dans l'ensemble, les concentrations déterminées en 2015 sont similaires à celles déterminées en 2014, avec toutefois des valeurs plus élevées sur certains sites (estuaire de la Seine, estuaire de la Seudre, estuaire de la Nivelle). Entre 2011 et 2015, il ne se dégage pas de tendance générale à l'ensemble des sites, mais une augmentation semble se dessiner notamment dans l'estuaire de la Seine et la Nivelle (Figure 17). Il sera intéressant de surveiller cette tendance au cours des prochaines

années.

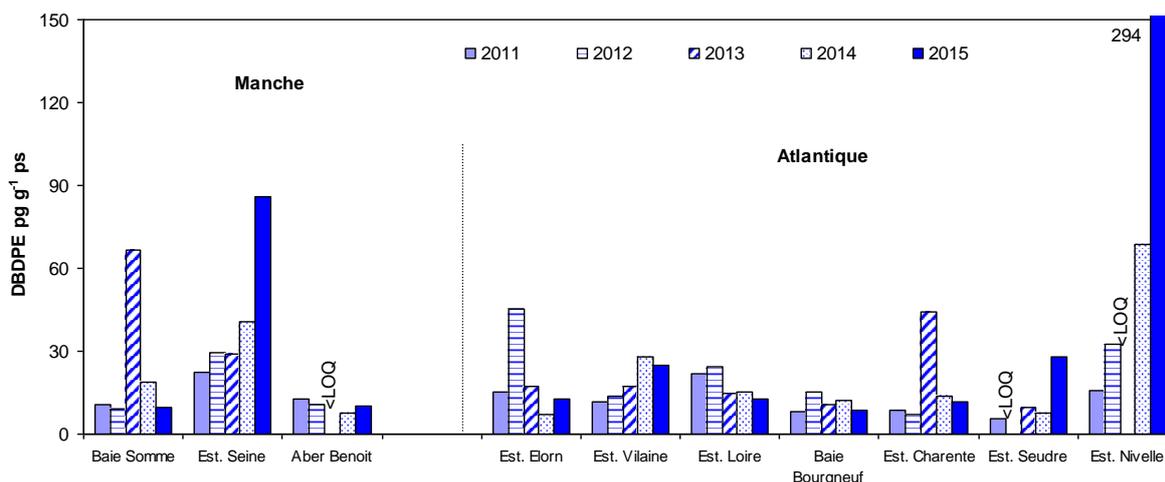


Figure 17: Concentrations en DBDPE (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2011 et 2015

Entre 2004 et 2013, 9 publications relatives au DBDPE dans les produits de la mer ont été répertoriées (essentiellement dans les poissons), mettant en évidence des niveaux souvent inférieurs aux limites de quantification (Cruz et al., 2015). En Islande et Norvège, de valeurs de 36 - 86 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-Alemany 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 ng g^{-1} poids lipides chez différentes espèces de mollusques prélevés sur les côtes asiatiques entre 2003 et 2008.

3.3 Contamination par les RFB historiques

3.3.1 HBB

La distribution des concentrations en HBB dans les échantillons prélevés en 2015 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 des concentrations comprises entre 2.1 pg g^{-1} ps dans l'Aber Benoit (Manche) et 11.1 pg g^{-1} ps dans la Baie d'Arcachon (Atlantique). Globalement, les niveaux déterminés en 2015 sont assez proches de ceux de 2014 en Manche (à l'exception de l'Aber Benoit) et plus faibles sur les côtes Atlantiques (en moyenne deux fois). Comme les années précédentes, on observe une distribution assez homogène des concentrations sur l'ensemble des sites (Tableau 8), indiquant une origine diffuse de ce contaminant au niveau national. De plus, les plus forts niveaux de contamination ne semblent pas associés à des apports liés aux activités urbaines et industrielles.

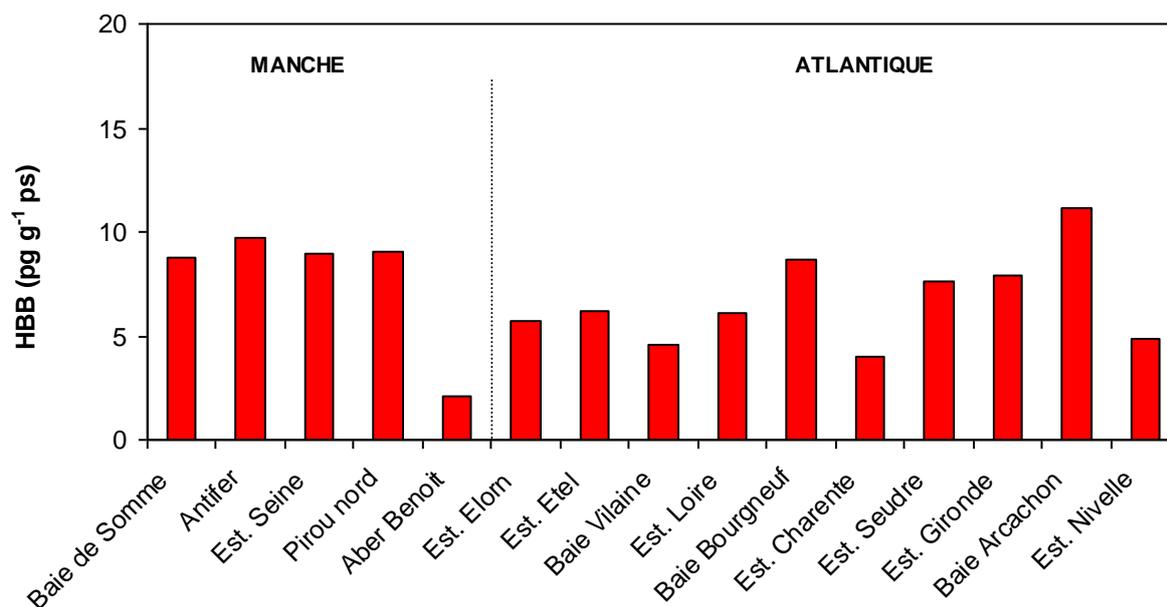


Figure 18: Concentrations en HBB (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2015

HBB pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique
Médiane	8.9	6.1
Max	9.8	11.1
Min	2.1	4.0

Tableau 8 : Concentrations médianes, maximales et minimales en HBB exprimées en pg g^{-1} ps sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2015

La comparaison des données obtenues entre 2012 et 2015 fait apparaître une baisse globale des niveaux de contamination, en moyenne d'un facteur 0.6 pour l'ensemble des sites (Figure 19).

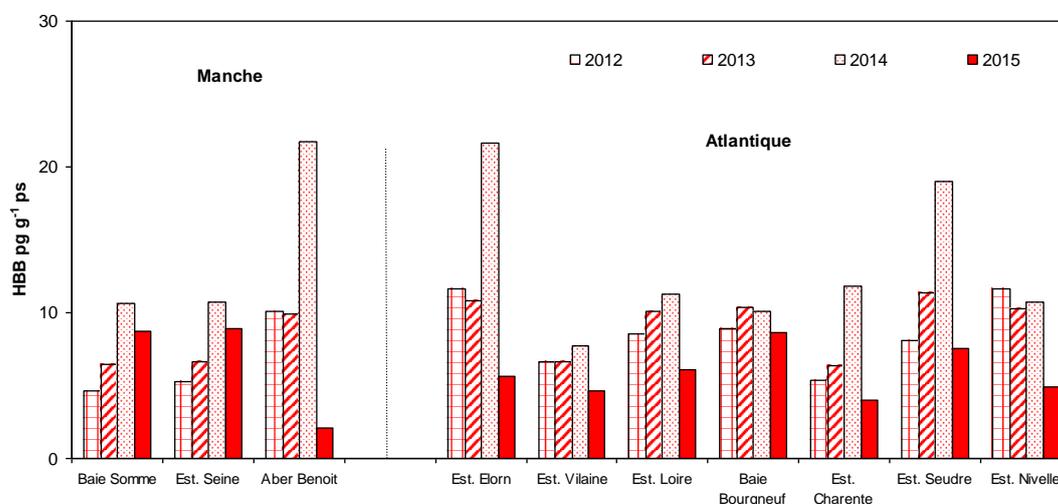


Figure 19: Concentrations en HBB (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2012 et 2015

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 2014-26

2015 en Europe avec une fréquence de détection de 60% (n = 10) et à des niveaux compris entre < LOD et 5.81 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 < LOQ (0.1 ng g⁻¹ ph). En Islande et Norvège, des concentrations en HBB de 8.1-11 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⁻¹ ph 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 2015, ce composé est identifié à des niveaux quantifiables dans tous les échantillons sauf ceux de Beg er Vil (Estuaire Etel, Atlantique) et de la Baie d'Arcachon (Atlantique). La distribution des concentrations en BB-153 dans les échantillons prélevés en 2015 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 20. Les niveaux quantifiés sont compris entre 0.4 pg g⁻¹ ps à l'Aber Benoit (Atlantique) et 40.6 pg g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Seine. Comme en 2014, les concentrations médianes les plus élevées sont enregistrées en Manche (Tableau 9).

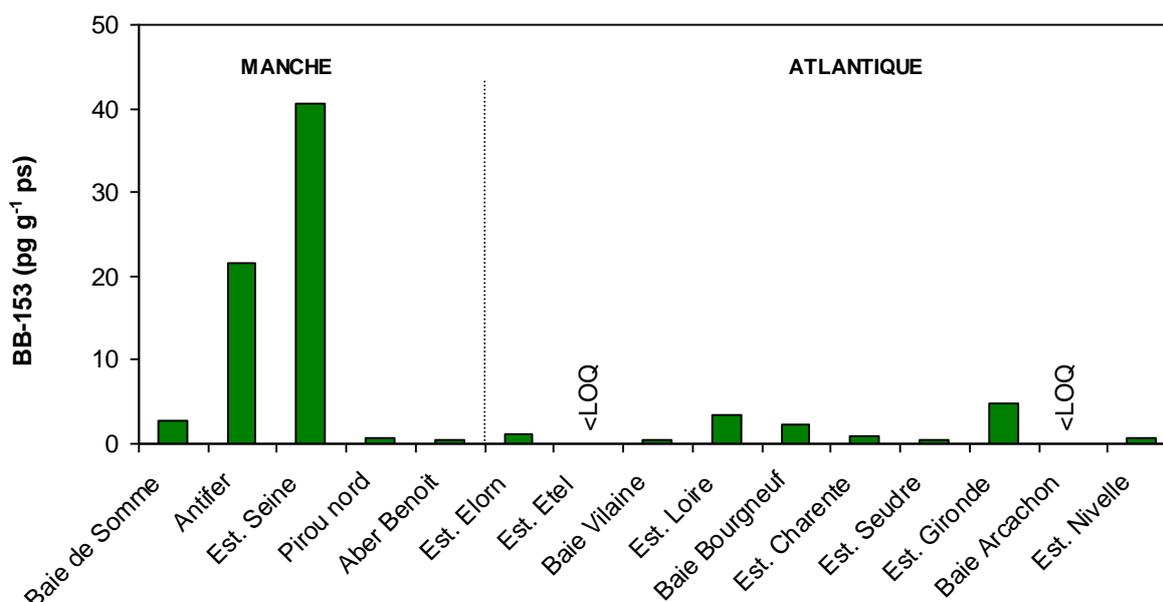


Figure 20: Concentrations en BB-153 (pg g⁻¹ poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2015

BB-153 pg g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique
Médiane	2.7	1.0
Max	40.6	4.7
Min	0.4	0.5

Tableau 9 : Concentrations médianes, maximales et minimales en BB-153 exprimées en pg g⁻¹ ps sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2015

La comparaison des niveaux de contamination déterminés entre 2011 et 2015 montre une tendance à l'augmentation (facteur 1.8) au niveau des sites d'Antifer et de l'estuaire de la Seine, de même qu'en estuaire de Loire (Figure 21). Sur les autres sites, les concentrations sont stables.

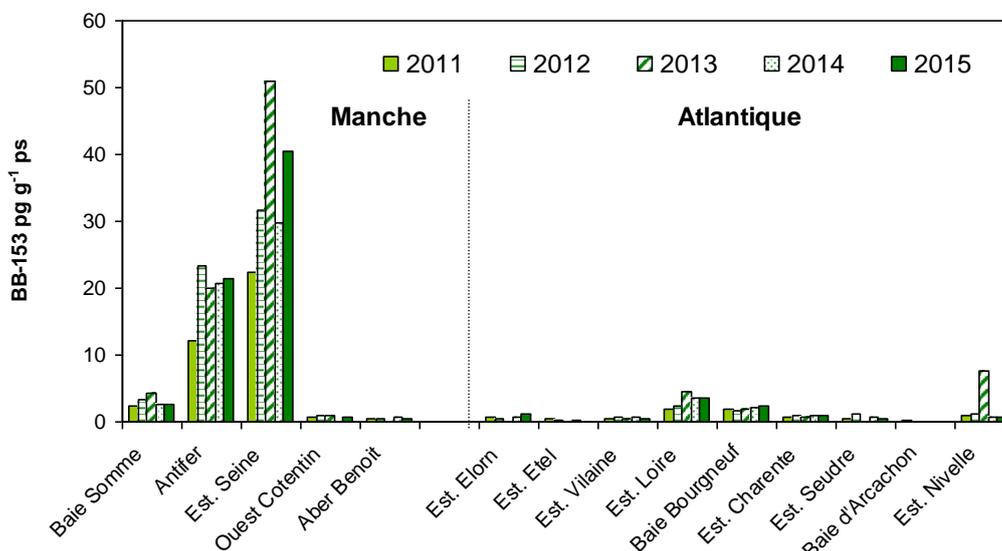


Figure 21 : Concentrations en BB-153 (pg g⁻¹ poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2011 et 2015

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 α -HBCDD (exprimées en ng g⁻¹ ps) déterminées dans les échantillons prélevés en 2015 sur l'ensemble des sites étudiés sont présentées sur la Figure 22. L' α -HBCDD est identifié dans tous les échantillons à des concentrations > LQ sauf au niveau de l'estuaire de la Seudre (Mus de loup, Atlantique), indiquant une contamination globale par ce composé. Les concentrations varient de 0.065 ng g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Vilaine (Pen Bé, côte Atlantique) à 1.140 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, de même que l'estuaire de la Seine en Manche (0.753 ng g⁻¹ ps). A noter une concentration non négligeable également au niveau du site Le Passage (Elorn, Atlantique).

L'isomère β -HBCDD est quant à lui identifié uniquement au niveau des deux sites les plus contaminés (Villerville et la Nivelle) à des concentrations de 0.018 et 0.068 ng g⁻¹ ps respectivement. Le γ -HBCDD est identifié uniquement à Villerville à une concentration de 0.143 ng g⁻¹ ps. L'isomère α est donc majoritaire et représente en moyenne $76 \pm 11\%$ 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).

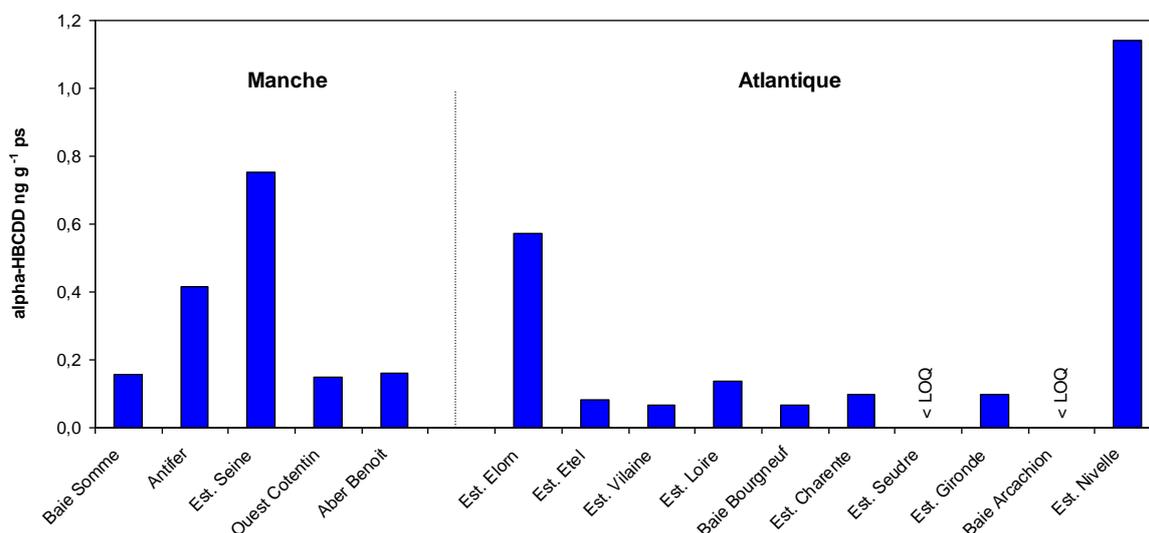


Figure 22 : Concentrations en alpha-HBCDD en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2015

Les concentrations médianes, maximales et minimales en α -HBCDD sont synthétisées dans le Tableau 10. La valeur médiane des concentrations déterminées dans les échantillons de la façade Atlantique est la plus faible avec 0.099 ng g^{-1} ps, soit deux fois moins élevée qu'en Manche.

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^{-1} ph.

HBCDD ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique
Médiane	0.160	0.099
Max	0.753	1.140
Min	0.148	0.065

Tableau 10 : Concentrations médianes, maximales et minimales en α -HBCDD exprimées en ng g^{-1} poids sec sur les façades Manche et Atlantique dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2015

La comparaison des concentrations déterminées entre 2010 et 2015 montre des valeurs stables sur les sites présentant les niveaux les plus faibles, alors que sur les sites les plus contaminés de Villerville et la Nivelle, on observe des niveaux plus faibles en 2015 qu'en 2010, mais les variations inter-annuelles sur ces sites sont les plus importantes (Figure 23).

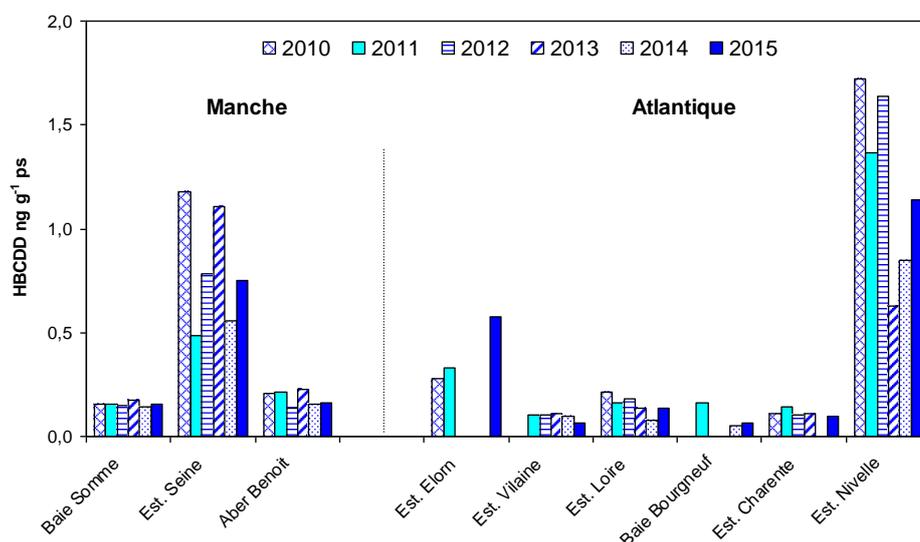


Figure 23 : Concentrations en alpha-HBCDD en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2010 et 2015. Les valeurs manquantes correspondent à des échantillons non analysés.

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 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		Organisme	Reference
		min-max	médiane ou moyenne		
France	2015	0.012-0.200	0.032	Moules/Huîtres	Cette étude
Norvège	2001	10-106	34 ^a	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 ^b -109	48 ^a	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 ^b	Moules/Huîtres	Fernandes et al., 2008
Espagne (nord-ouest)	2009	17	^a	Moules	Eljarrat et al., 2014
Royaume-Uni	2013	<0.1-3.41	0.02 ^c	Coquillages	Fernandes et al., 2015
Europe (Danemark, Pays-Bas, Italie, France, Irlande, Espagne)	2014-2015	<LOD-54.4	14.7 ^d	Moules	Aznar-Aleman et al., 2017

^a ng g^{-1} poids lipides

^b valeur médiane recalculée

^c alpha-HBCDD. Moyenne = 0.23 ng g^{-1} ph

^d Σ HBCDDs en ng g^{-1} poids lipides

Tableau 11 : Comparaison des concentrations (ng g^{-1} ph ou ng g^{-1} lipides) en Σ -HBCDD dans les mollusques prélevés entre 2001 et 2015 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., 2011a) ;
- 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⁻¹ ps et de 148 pg g⁻¹ 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. A noter que ces différences sont semblables au cours du temps, n'indiquant pas d'évolution du profil de contamination par ces composés. L'utilisation des PBDE en quantités plus importantes dans le passé et la durée de leur mise sur le marché peuvent vraisemblablement expliquer leurs niveaux plus élevés. Les données disponibles sur le littoral français montraient également des concentrations chez la sole plus faibles que celles des PBDE, et inférieures à celles observées chez la moule pour le BTBPE et le DBDPE (Munsch et al., 2011a).

Le BTBPE et le DBDPE montrent les niveaux les plus élevés et similaires entre eux (valeurs médianes sur l'ensemble des sites de 15.6 pg g⁻¹ ps et 18.9 pg g⁻¹ ps, respectivement). Les niveaux de HBB et BB-153 sont quant à eux plus faibles (valeurs médianes sur l'ensemble des sites de 7.6 pg g⁻¹ ps et 1.2 pg g⁻¹ ps, respectivement). Ces valeurs sont similaires à celles de 2014. La fréquence de détection des RFB non PBDE à des niveaux quantifiables est de 100% pour tous ces composés à l'exception du BB-153 (< LOQ à Beg er Vil et en Baie d'Arcachon) et du DBDPE à Beg er Vil. 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).

La distribution géographique de la contamination fait apparaître des niveaux en PBDE assez similaires sur les 2 façades, avec une concentration maximale déterminée dans l'estuaire de la Seine, alors que des concentrations médianes en HBCDD plus élevées qu'en Atlantique sont retrouvées en Manche. Les concentrations en BTBPE et BB-153 sont clairement plus élevées en Manche (facteur 45 et 5 respectivement), alors que celles du DBDPE sont deux fois plus importantes en Manche qu'en Atlantique. A noter pour ce composé que des valeurs extrêmes sont encore observées en 2015. La contamination en HBB montre une distribution géographique homogène sur les deux façades, indiquant l'absence de sources localisées pour ce composé.

Globalement, les concentrations en PBDE et en HBCDD déterminées dans les échantillons prélevés en 2015 montrent des valeurs assez similaires à celles déterminées dans les échantillons prélevés aux mêmes sites depuis 2010, suggérant une stabilisation globale des niveaux de contamination en PBDE. Les niveaux de contamination des RFB autres que PBDE ne montre pas d'évolution temporelle marquée en 2015. La poursuite de leur suivi dans les échantillons prélevés dans le futur permettra d'obtenir une série de données à moyen terme et de suivre leurs niveaux et leur distribution géographique sur le littoral.

3.6 Contamination par les PFC

3.6.1 Niveaux

En 2015, le PFOS (perfluorooctane sulfonate) a été identifié dans tous les échantillons analysés à des concentrations comprises entre 0.111 ng g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Nivelle (Atlantique) à 1.22 ng g⁻¹ ps à Antifer (Manche) (Figure 24). Les concentrations médianes sont similaires en Manche et en Atlantique (Tableau 12) et similaires à celles de l'année précédente. Ces concentrations sont inférieures à la NQE biote de 9.1 µg kg⁻¹ 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 0.049 ng g⁻¹ ps (PFUnA à Beg er Vil) et 1.664 ng g⁻¹ ps (PFTeDA) dans l'estuaire de la Nivelle. Les années précédentes, ces composés étaient détectés à des fréquences et des niveaux plus faibles en Manche et Atlantique (leur présence était majoritairement identifiée en Méditerranée).

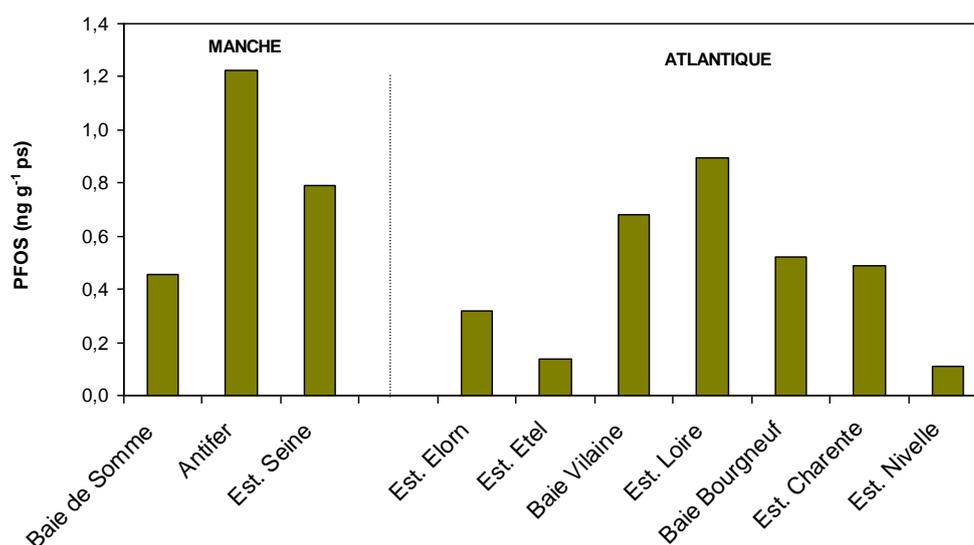


Figure 24 : Concentrations en PFOS en ng g⁻¹ poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2015

PFOS ng g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique
Médiane	0.789	0.490
Max	1.224	0.896
Min	0.454	0.111

Tableau 12 : Concentrations médiane, maximales et minimales pour l'ensemble des sites de chaque façade en PFOS exprimées en ng g⁻¹ poids sec dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2015

Très peu d'études concernant la présence de PFC dans les coquillages sont disponibles dans la littérature. Le Tableau 13 (Munsch et al., 2013 mis à jour) présente la comparaison des niveaux de contamination par le PFOS dans les mollusques des côtes françaises en 2015 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
France	2015	0.018-0.342 / 0.126	Moules/Huîtres	Cette étude
Royaume-Uni	2006	1-10 / 2.5	Huîtres	Clarke et al., 2010
Danemark	--	nd ^a	Moules	Bossi et al., 2008
Espagne (Nord)	2009	nd ^a -0.06	Moules (transplantées)	Gómez et al., 2011
Espagne (Nord)	2006-2009	nd ^a	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 ^b	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

^a nd: non détecté

^b moyenne des moyennes calculée à partir des données de Cunha et al., 2005

Tableau 13 : Comparaison des concentrations (ng g⁻¹ ph) en PFOS dans les mollusques prélevés en 2015 sur les côtes françaises et dans divers pays européens

Depuis 2010, les concentrations en PFOS montrent une diminution globale : les concentrations déterminées en 2015 sont 1.3 à 5 fois plus faibles que celles déterminées sur les mêmes sites en 2010 (Figure 25). La diminution importante des concentrations en estuaire de Loire qui avait été observée en 2012 et qui faisait suite à des niveaux élevés en 2010 et 2011 est confirmée à nouveau en 2015 et semble donc indiquer une diminution établie dans le temps.

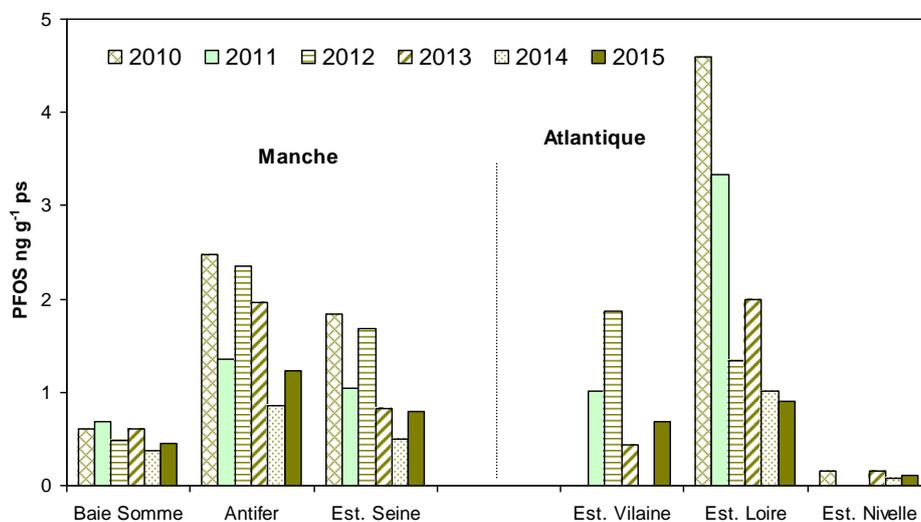


Figure 25 : Concentrations en PFOS en ng g⁻¹ poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre entre 2010 et 2015

A l'opposé, et de façon similaire aux données obtenues précédemment en Méditerranée (Munsch 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 Munsch 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).

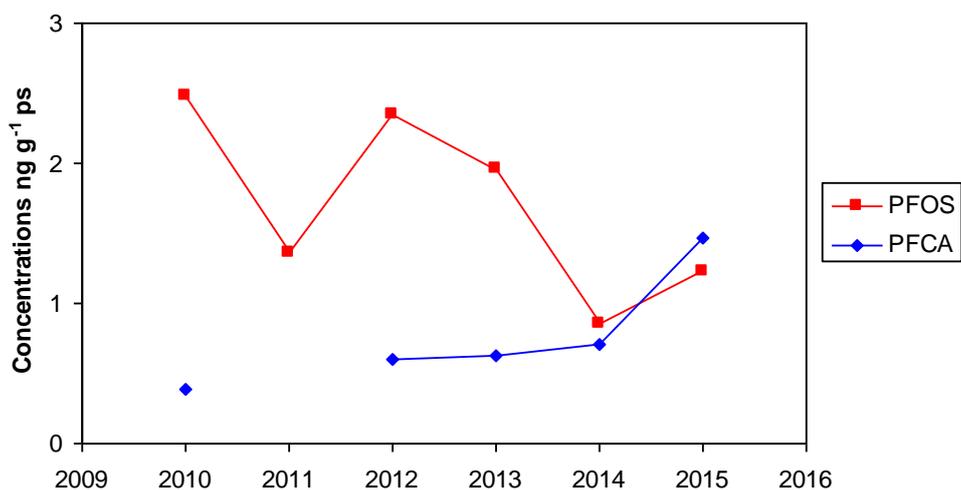


Figure 26 : Concentrations en PFOS et en PFCA (somme PFUnA, PFDoA, PFTrDA et PFTeDA) en ng g^{-1} ps dans les échantillons de mollusques intertidaux prélevés à Antifer prélevés au mois de novembre entre 2010 et 2015

3.6.2 Empreintes

Les profils de contamination obtenus en Manche et Atlantique en 2015 font apparaître des différences selon les sites. Ainsi, le PFOS est le composé prédominant sur la plupart des sites, alors qu'aux sites le Passage, Beg er Vil et la Nivelles, ce sont les PFCA qui prédominent avec en particulier les PFTrDA et PFTeDA (Figure 27).

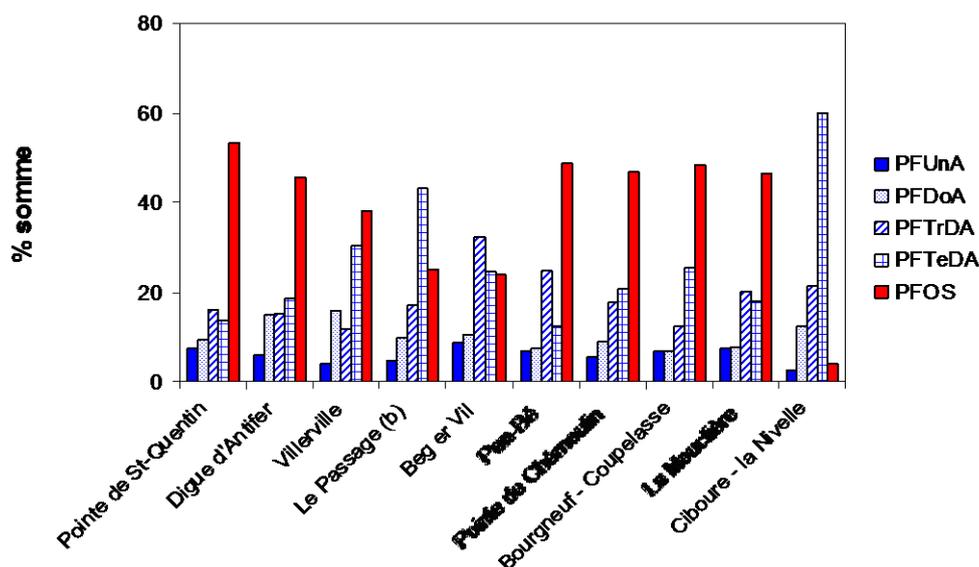


Figure 27 : Profil de contamination en PFC des échantillons de mollusques prélevés en 2015 en Manche et Atlantique. La signification des abréviations utilisées pour la dénomination des composés est donnée dans l'Annexe 2.

3.7 Contamination par les muscs synthétiques

Les concentrations en muscs synthétiques (exprimées en ng g^{-1} ps) déterminées dans quatorze échantillons de mollusques (dont 9 en zones estuariennes) prélevés en 2015 sur deux façades du littoral (Manche et Côte Atlantique) sont présentées sur les Figures 28 et 29. Quel que soit le musc considéré, les niveaux de contamination les plus forts ont été observés en estuaire de Seine. Les deux muscs polycycliques, HHCb et AHTN présentent les niveaux de concentration les plus élevés. Pour

HHCB, les concentrations très hétérogènes observées sur le littoral varient de < LQ sur trois sites situés sur la côte atlantique à 13.6 ng g⁻¹ ps en estuaire de Seine. Des concentrations importantes en HHCB (> 2.5 ng g⁻¹ ps) ont également été observées sur quatre autres sites : Baie de Somme, Antifer, Estuaire de Loire et Estuaire de La Nivelle. Pour AHTN, les concentrations observées sur le littoral varient de 0.3 ng g⁻¹ ps en estuaire de Seudre à 6.4 ng g⁻¹ ps en estuaire de Seine. Des concentrations élevées (> 3.5 ng g⁻¹ ps) ont été observées sur deux sites de la côte Atlantique : Estuaire de l'Elorn et Estuaire de la Nivelle.

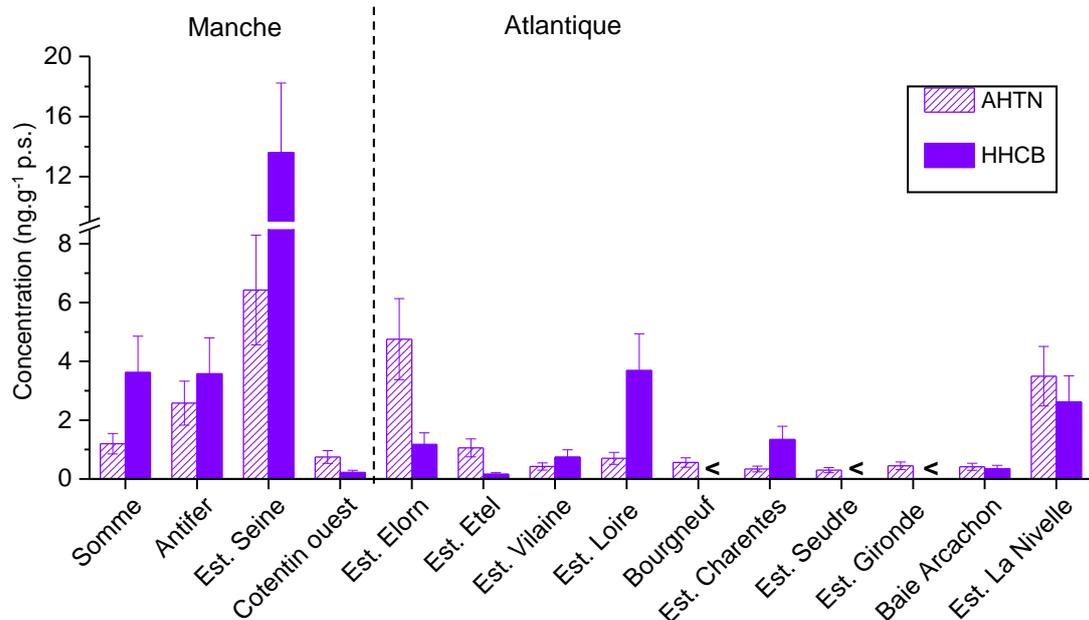


Figure 28: Concentrations en muscs polycycliques (HHCB : galaxolide et AHTN : tonalide) en ng g⁻¹ poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2015. < : inférieur à la limite de quantification

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 16 pg g⁻¹ en Estuaire de Gironde et 345 pg g⁻¹ ps dans l'estuaire de La Nivelle. Des niveaux de contamination importants (> 225 pg g⁻¹) sont également observés en Baie de Seine et en Estuaire de l'Elorn. Pour le musc xylène (MX), les niveaux sont relativement similaires sur les différents sites avec une moyenne de 24 pg g⁻¹, excepté sur deux sites, Estuaires de l'Elorn et de la Nivelle) où ils atteignent des valeurs maximales voisines de 65 pg g⁻¹.

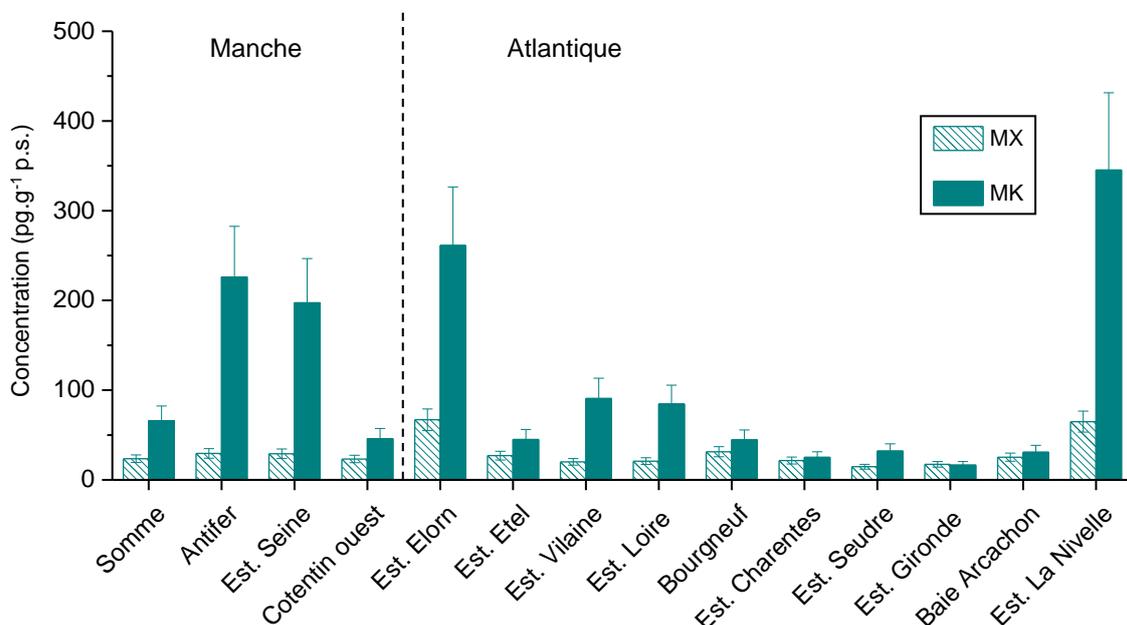


Figure 29: Concentrations en muscs nitrés (MX : musc xylène et MK : musc cétone) en pg g⁻¹ poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de

novembre en 2015

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 2015, 2014 et 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 en baie de Seine, les niveaux de contamination déterminés pour chaque musc sur les échantillons prélevés en 2015 sont similaires (facteur moyen de 1.4) à ceux déterminés sur les échantillons des années précédentes (Figure 30). A noter que pour les échantillons analysés à partir de 2013, de nouveaux développements analytiques ont permis d'améliorer les performances de la méthode utilisée précédemment en terme de sensibilité, de spécificité et de contamination du blanc d'analyse (en particulier pour les muscs nitrés). En 2015, les niveaux mesurés en baie de Seine sont nettement inférieurs (facteur de 2 à 6) aux concentrations déterminées les années précédentes, dû à une très forte diminution de la contamination en HHCB. Sur la période étudiée, les niveaux de contamination en muscs synthétiques les plus élevés ont été observés en Baie de Seine, Estuaire de la Nivelle, Estuaire de l'Elorn, Estuaire de la Loire et la Baie de Somme.

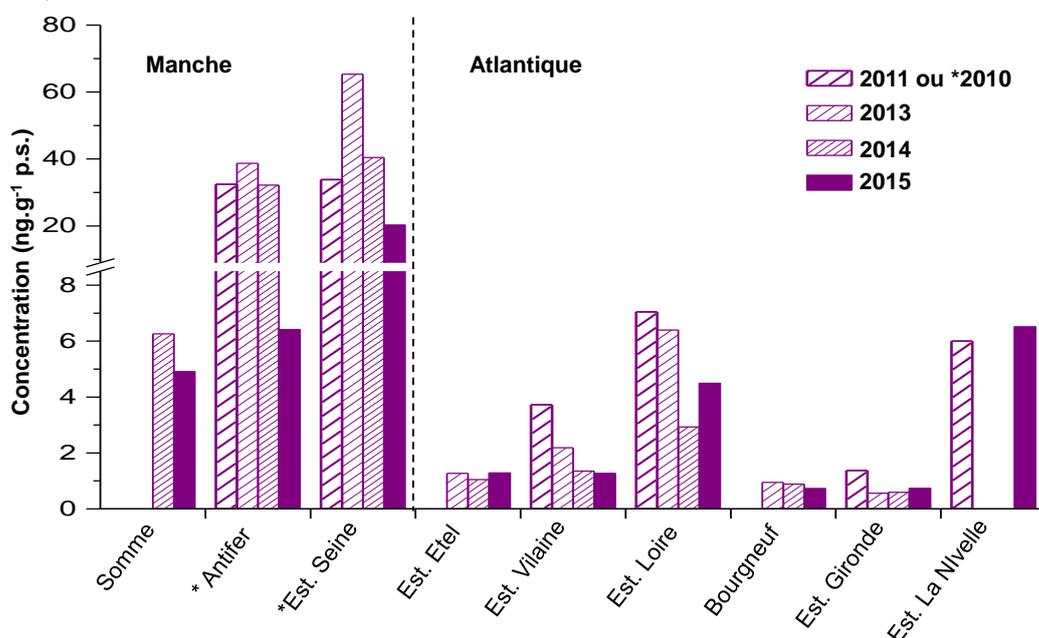


Figure 30: Concentrations en muscs synthétiques (somme des muscs nitrés (MX et MK) et muscs polycycliques (HHCB et AHTN) en $ng\ g^{-1}$ poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2011 (ou 2010), 2013, 2014 et 2015.

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 en 2015, 2014 et 2013 et celui obtenu pour les années précédentes sur des sites communs en zones estuariennes (Antifer, Est. Seine, Est. Vilaine et Est. Loire). Des profils très similaires ont été obtenus pour les différentes années sur ces sites du littoral. Ces profils illustrent bien la prédominance des muscs polycycliques dans les échantillons. Ainsi, pour tous les échantillons prélevés en 2015, ces muscs comptent quantitativement à eux seuls pour 95% (en moyenne) de la somme des 4 muscs synthétiques étudiés. A noter : comme illustré sur la Figure 28, la contribution relative de HHCB et de AHTN est variable suivant les sites : HHCB est souvent le musc polycyclique majoritaire sur les sites les plus contaminés; cependant une prédominance de AHTN est observée sur plusieurs sites en 2015 : Cotentin ouest, Baie d'Arcachon et les estuaires de l'Elorn, l'Etel, et de La Nivelle.

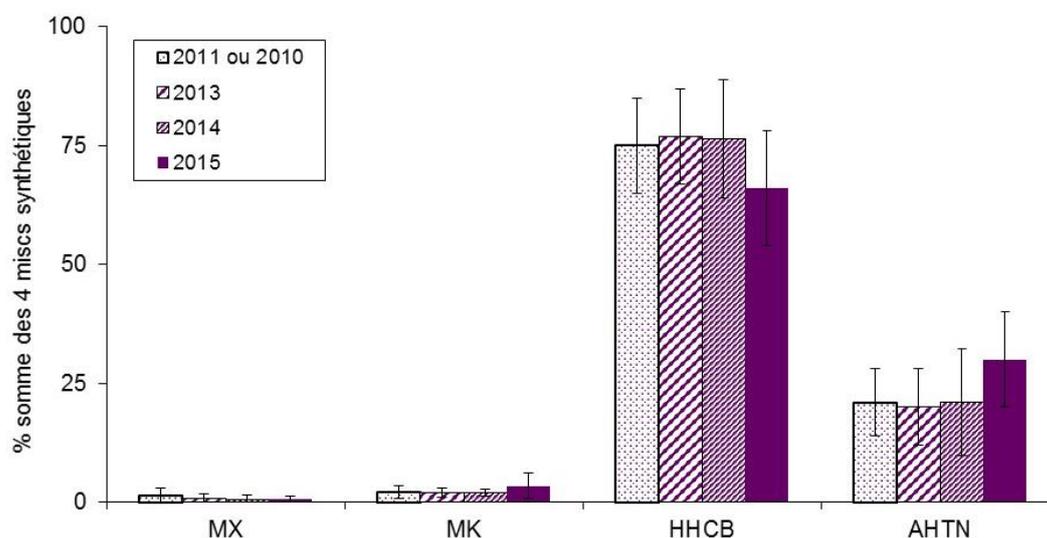


Figure 31 : Profil moyen de contamination en muscs synthétiques exprimé en pourcentage de la somme des 4 muscs recherchés et identifiés dans des échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2010-2011, 2013, 2014 et 2015 (n=4)

Le tableau 14 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. Des données ont récemment été reportées pour des moules sauvages prélevées sur les côtes Atlantique en 2013 à La Rochelle et en Baie d'Arcachon (Saraiva et al., 2016). Les niveaux déterminés en muscs polycycliques sont relativement élevés par rapport à ceux observés en Baie d'Arcachon lors de notre étude (Figures 28 et 29). Cependant la comparaison est délicate : les moules analysées par Saraiva et al. (2016) n'ont pas été dépurées avant analyse et elles ont été prélevées à une autre saison à laquelle les moules ne sont pas en repos sexuel (avril). Pour faciliter la comparaison avec les autres données de la littérature, 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 pour la Mer du Nord (Rüdel et al. 2006). Les niveaux observés dans les quatre estuaires les plus contaminés (Seine, Elorn, Loire et La Nivelle) sont également similaires à ceux récemment reportés pour trois sites situés à l'embouchure de différents fleuves en Europe du sud (Cunha et al. 2015 ; Saraiva et al. 2016). 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⁻¹ 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⁻¹ 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.

Période d'étude	Concentration en muscs synthétiques min - max (ng g ⁻¹ poids lipides ou poids sec*)				Référence	
	HHCB	AHTN	MX	MK		
	France	2015	<1.9 - 160	3.5 - 75.6		0.17 - 0.79
	2015*	<0.17 - 13.61*	0.30 - 6.43*	0.01- 0.07*	0.02 - 0.35*	
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
Europe						
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
Asie						
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, Indonesie, 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
Canada						
Port Halifax	1997	1650	<	<	2200	Gatermann et al., 1999
Etats-Unis						
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 14 : Comparaison des concentrations (ng g⁻¹ 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 mettent 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 2015 à des fréquences voisines de 100% pour tous les composés, indiquant une contamination globale du littoral métropolitain par ces composés. Toutefois, les niveaux de contamination montrent des différences importantes entre composés. Ainsi, les PBDE et l'HHCBDD montrent les niveaux les plus élevés. Les nouveaux RFB (BTBPE et DBDPE) sont présents à des niveaux 16 fois plus faibles en moyenne que le BDE-47.

En 2015, la distribution géographique des niveaux de contamination des RFB étudiés montre une contamination plus élevée (valeurs médianes) généralement en Manche, l'estuaire de la Seine sur

cette façade restant un site caractérisé par de fortes concentrations. Les concentrations les plus élevées sont donc associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle. Toutefois, les PBDE et l'HBB montrent des niveaux similaires sur les deux façades étudiées. Les données acquises au cours des six dernières années (2010-2015) 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. Seuls le DBDPE et le BB-153 montrent une augmentation sur certains sites. La poursuite d'un suivi temporel sur le littoral permettra de 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 niveaux montrent une diminution dans le temps. 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 2015, 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 quatorze stations dont 9 situées en zones estuariennes. Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone) sont nettement inférieurs (facteur 6 à 88 suivant les échantillons) à ceux observés pour les muscs polycycliques. Sur toutes les stations, le profil de contamination est ainsi dominé par les muscs polycycliques qui représentent à eux seuls pour plus de 95% de la somme des 4 muscs synthétiques étudiés. Les niveaux de contamination observés sur le littoral sont par contre très hétérogènes : la Baie de Seine apparaît comme la plus impactée par les quatre muscs synthétiques recherchés pour cette étude et présente un niveau de contamination de 3 à 30 fois supérieur à celui des autres sites étudiés. Les estuaires de l'Elorn, de la Loire et de La Nivelle paraissent également particulièrement impactés par ces contaminants.

En terme 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.

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., Albertosa 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.
- Casatta N., Mascolo G., Roscioli C., Viganò L. 2015. Tracing endocrine disrupting chemicals in a coastal lagoon (Sacca di Goro, Italy): Sediment contamination and bioaccumulation in Manila clams. *Sci. Total Environ.* 511, 214-222.
- 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, 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. Hexabromocyclododécane (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.

Cunha S.C., Fernandes J.O., Vallecillos L., Cano-Sancho G., Domingo J.L., Pocurull E., Borrull F., Maulvault A.L., Ferrari F., Fernandez-Tejedor M., VandenHeuvel F., Kotterman M. 2015. Co-occurrence of musk fragrances and UV-filters in seafood and macroalgae collected in European hotspots. *Environ. Res.* 143, 65-71.

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>.

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 2005. Risk Assessment Musk Ketone. 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- α -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., Alaee 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., Alaee 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.
- Hopkins Z. R., Blaney L. 2016. An aggregate analysis of personal care products in the environment: Identifying the distribution of environmentally-relevant concentrations. *Environ Int* 92–93, 301–316.
- 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., Víkingsson 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.
- 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 polycyclicmusk 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., Zendong 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-

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.

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.

Parolini M., Magnia S., Traversia I., Villa S., Finizio A., Binelli A. 2015. Environmentally relevant concentrations of galaxolide (HHCB) and tonalide (AHTN) induced oxidative and genetic damage in *Dreissena polymorpha*. *J. Haz. Mat.* 285, 1-10.

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.
- Saraiva M., Cavalheiro J., Lancelour L., Monperrus M. 2016. Synthetic musk in seafood products from south Europe using a quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction method. *Food Chem.* 200, 330–335.
- 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.
- Sjodin 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 an 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.
- Trabalón L., Vilavert L., Domingo J.L., Pocurull E., Borrull F., Nadal M., 2016. Human exposure to brominated flame retardants through the consumption of fish and shellfish in Tarragona County (Catalonia, Spain). *Food and chemical Toxicology* <http://dx.doi.org/10.1016/j.fct.2016.11.022>.
- 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 hydro- phobic 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 2015 sur les côtes françaises

Site	Bassin	Point (ref carte)	Taxon
AUTHIE ET SOMME	Baie de Somme	Pointe de St-Quentin (SoB)	MYTIEDU
ESTUAIRE et BAIE de SEINE	Antifer	Digue d'Antifer (An)	MYTIEDU
		Villerville (SeE)	MYTIEDU
QUEST COTENTIN	Pirou - Agon	Pirou nord (WCo)	MYTIEDU
ABERS FINISTERIENS	Les Abers	Aber Benoît (ABE)	CRASGIG
BREST	Elorn	Le Passage (EIE)	CRASGIG
ETEL	Rivière d'Etel	Beg er Vil (EtE)	CRASGIG
LA VILAINE	Baie de Vilaine	Pen-Bé (ViB)	MYTIEDU
LOIRE et BOURGNEUF	Estuaire de la Loire	Pointe de Chémoulin (LoE)	MYTIEDU
LOIRE et BOURGNEUF	Baie de Bourgneuf	Bourgneuf – Coupelasse (BoB)	CRASGIG
PERTUIS BRETON		La Mouclière (ChE)	MYTIEDU
MARENNES	Sud Marennes Oléron	Mus de Loup (SeE)	CRASGIG
GIRONDE	Estuaire amont Gironde	Pontailac (GiE)	CRASGIG
ARCACHON et LANDES	Bassin d'Arcachon	Les Jacquets (ArB)	CRASGIG
		Ciboure - la Nivelle (NiE)	MYTIEDU

MYTIEDU = *Mytilus edulis*

CRASGIG = *Crassostrea gigas*

MYTIGAL = *Mytilus galloprovincialis*

Annexe 2

Liste des PFC analysés

Abréviation	Nom
PFHxA	Perfluorohexanoate
PFHpA	Perfluoroheptanoate
PFOA	Perfluorooctanoate
PFNA	Perfluorononanoate
PFDA	Perfluorodecanoate
PFUnA	Perfluoroundecanoate
PFDoA	Perfluorododecanoate
PFTTrDA	Perfluorotridecanoate
PFTeA	Perfluorotetradecanoate
PFBS	Perfluorobutane sulfonate
PFHxS	Perfluorohexane sulfonate
PFHpS	Perfluoroheptane sulfonate
PFOS	Perfluorooctane sulfonate
PFDS	Perfluorodecane sulfonate

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

IFREMER
Rue de l'Île d'Yeu
BP 21105
44311 Nantes Cedex 3
02 40 37 40 00
www.ifremer.fr

Veille-POP, Munschy C.