



Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

EMERGENT-MER

Rapport final

**Catherine Munsch, Céline Tixier, Karine Héas-
Moisan, Nathalie Olivier
IFREMER Nantes**

Février 2014

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document présente les résultats finaux de l'action n°12 de la convention IFREMER-ONEMA 2013 portant sur la contamination des mollusques intertidaux du littoral métropolitain par des contaminants organiques émergents persistants. Depuis 2010, les contaminants ciblés dans cette étude sont les retardateurs de flamme bromés polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododécane (HBCD) et les composés perfluorés (PFC). A partir de 2012, des retardateurs de flamme bromés (RFB) utilisés en remplacement de certains mélanges techniques de PBDE, ainsi que certains RFB historiques, ont été également recherchés. En 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.

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

<p><i>Catherine Munsch</i> Cadre de recherche <i>catherine.munsch@ifremer.fr</i> Ifremer Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques Rue de l'Île d'Yeu BP 21105 44311 Nantes Cedex 3</p>	<p><i>Céline Tixier</i> Cadre de recherche <i>celine.tixier@ifremer.fr</i> Même affiliation</p>
<p><i>Karine Héas-Moisan</i> Technicienne analyses chimiques <i>Karine.moisan@ifremer.fr</i> Même affiliation</p>	<p><i>Nathalie Olivier</i> Technicienne analyses chimiques <i>nathalie.olivier@ifremer.fr</i> Même affiliation</p>

Les correspondants

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

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

Référence du document : 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.

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

Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

Rapport Final

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

SOMMAIRE

1	Contexte et objectifs	9
1.1	Contexte.....	9
1.2	Objectifs	9
2	Stratégies et méthodes d'étude.....	10
2.1	Contaminants étudiés	10
2.1.1	Les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE)	10
2.1.2	Les Retardateurs de Flamme Bromés non PBDE	11
2.1.3	L'Hexabromocyclododecane (HBCD)	13
2.1.4	Les composés perfluorés (PFC)	14
2.1.5	Les muscs synthétiques.....	15
2.2	Stratégie de prélèvement.....	17
2.3	Stratégie d'échantillonnage	18
2.4	Préparation et conditionnement des échantillons.....	18
2.5	Protocoles analytiques.....	18
2.6	Mise au point d'un protocole analytique pour les muscs synthétiques.....	19
3	Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination	19
3.1	Contamination par des RFB récemment réglementés, les PBDE	20
3.1.1	Niveaux de contamination.....	20
3.1.2	Empreintes	21
3.2	Contamination par les nouveaux RFB	22
3.2.1	BTBPE.....	22
3.2.2	DBDPE	23
3.3	Contamination par les RFB historiques	24
3.3.1	HBB	24
3.3.2	BB-153	25
3.4	Contamination par l'HBCD.....	26
3.4.1	Niveaux de contamination.....	26
3.4.2	Empreintes	28
3.5	Analyse comparative de la contamination par les RFB	28
3.6	Contamination par les PFC.....	29
3.6.1	Niveaux	29
3.6.2	Empreintes	31
3.7	Contamination par les muscs synthétiques	33
4	Conclusions et perspectives.....	35
	Annexe 1	44
	Annexe 2	45

Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

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

Liste des abréviations utilisées

(les sigles anglais ont été le plus souvent conservés)

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

FTOHs : Fluorotelomer alcohols (alcools de fluorotélomères)

HBB : Hexabromobenzene

HBCD : 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 : PerFluorinated Compound (Composé perfluoré)

PFCA : PerFluorinated Carboxylic Acids (Acides perfluorocarboxyliques)

PFOS : PerFluroOctane Sulfonate

PFSA : PerFluorinated Sulfonate (Sulfonates perfluorés)

ph : poids humide

pl : poids lipides

ps : poids sec

POP : Polluant Organique Persistant

RFB : Retardateur de Flamme Bromé

RNO : Réseau National d'Observation de la contamination chimique

ROCCH : Réseau d'Observation de la Contamination CHimique (ex-RNO)

STEP : STation d'EPuration des eaux usées

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

Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin
Munschy C., Tixier C., Héas-Moisan K., Olivier N.

Résumé

La présente étude avait pour objectif de déterminer les niveaux et les empreintes de contamination de l'environnement marin côtier par des contaminants organiques persistants, bioaccumulables et toxiques. Les contaminants recherchés, 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 (decabromodiphényléthane), et HBCD (hexabromocyclododécane), ainsi que des PFC (composés perfluorés). La distribution géographique de la contamination par ces substances a été étudiée sur les trois façades maritimes métropolitaines dans des mollusques filtreurs (moules et huîtres collectées en 2012) utilisés comme espèces intégratrices de la contamination.

Les concentrations en BDE-47, congénère majoritaire dans nos échantillons, et en α -HBCD (isomère majoritaire) sont du même ordre de grandeur : elles sont comprises entre 0.06 ng g⁻¹ poids sec -ps- (Corse, Méditerranée) et 2.08 ng g⁻¹ ps (Baie de Marseille, Méditerranée), médiane de 0.31 ng g⁻¹ ps, et entre 0.10 ng g⁻¹ ps (Estuaire de la Vilaine, Atlantique) et 1.64 ng g⁻¹ ps (estuaire de la Nivelle, Atlantique), médiane de 0.22 ng g⁻¹ ps, respectivement. Les nouveaux RFB, BTBPE et DBDPE, montrent quant à eux des niveaux 13 à 20 fois inférieurs à ceux du BDE-47, avec des valeurs médianes de 15.7 et 18.8 pg g⁻¹ ps, respectivement ; les RFB historiques présentent des niveaux 10 fois plus faibles que ceux des nouveaux RFB pour le BB-153, et 2 fois plus faibles pour l'HBB. Les concentrations en PFOS sont comprises entre 0.49 ng g⁻¹ ps en Baie de Somme (Manche) et 2.35 ng g⁻¹ ps (Antifer, Manche).

Les résultats obtenus indiquent que les échantillons provenant des sites de la façade Méditerranéenne présentent des niveaux de contamination (valeurs médianes) les plus élevées pour la majorité des composés (à l'exception du BTBPE qui montre une concentration médiane plus élevée en Manche et de l'HBB qui présente des valeurs similaires sur les 3 façades). En Manche, l'estuaire de la Seine constitue un site sur lequel les concentrations sont élevées pour tous les composés. La distribution géographique des concentrations en BDE-47 et α -HBCD montre une similitude forte, suggérant des sources similaires (urbaines et industrielles).

Les empreintes moyennes de la contamination en PBDE sont dominées par les congénères tétra- et penta-bromés BDE-47, BDE-99, et BDE-100. Le BDE-49 (penta-bromé) est également détecté de façon non négligeable dans les échantillons. Bien que dans le mélange technique d'HBCD, l'isomère γ soit prépondérant, ce composé est présent dans les mollusques majoritairement sous la forme de son isomère α , en lien avec une assimilation et une métabolisation différente selon les isomères. Parmi les PFC, le PFOS est le composé détecté majoritairement dans les échantillons, et est prépondérant dans les échantillons de Manche et Atlantique. En Méditerranée, les échantillons présentent un profil différent, avec la prédominance des PFCA à longues chaînes carbonées, suggérant l'existence de sources différentes.

Cette étude a également permis de faire un premier état des lieux de la contamination du littoral par les muscs synthétiques à partir d'échantillons de moules archivés prélevés sur huit stations en zones estuariennes et un site de référence en Corse entre 2009 et 2011. Deux muscs polycycliques, galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN) ont été identifiés dans tous les échantillons à des concentrations supérieures à la LQ et pouvant atteindre respectivement en Baie de Seine des concentrations de 28 et 6 ng g⁻¹ ps (valeur médiane : 6 et 1 ng g⁻¹ ps). Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone - valeur médiane : 0.1 et 0.2 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 la plus impactée par les muscs synthétiques.

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., 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), HBCD (hexabromocyclododecane), and PFCs (perfluorinated compounds). The geographical distribution of the contamination was studied in filter-feeding molluscs (mussels and oysters) used as bioindicators of contamination that were collected along the main coasts of mainland France.

BDE-47 (the predominant congener in our samples) and α -HBCD (predominant isomer) concentrations were similar: they were between 0.06 ng g⁻¹ dry weight (dw) (Corsica, Mediterranean) and 2.08 ng g⁻¹ dw (Bay of Marseille, Mediterranean) with a median value of 0.31 ng g⁻¹ dw, and between 0.10 ng g⁻¹ dw (Vilaine estuary, Atlantic) and 1.64 ng g⁻¹ dw (Nivelle estuary, Atlantic) with a median value of 0.22 ng g⁻¹ dw, respectively. New BFRs (BTBPE and DBDPE) exhibited concentrations that were 13 to 20 times lower than those of BDE-47, with median values of 15.7 and 18.8 pg g⁻¹ dw, respectively. Historical BFR (BB-153 and HBB) concentrations were 10 times and 2 times lower than those of the new BFRs, respectively. PFOS concentrations were between 0.49 ng g⁻¹ dw (Baie de Somme, English Channel) and 2.35 ng g⁻¹ dw (Antifer, English Channel).

The results show that samples from the Mediterranean coast are more contaminated (median values) by all compounds except by BTBPE (higher median value in samples from the English Channel) and by HBB (similar concentrations on all coasts). High concentrations are determined in samples from the Seine estuary for all compounds. Geographical distribution of BDE-47 and alpha-HBCD concentrations showed a high correlation, suggesting similar sources (urban and industrial).

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. Despite the fact that γ -HBCD is the predominant isomer in HBCD technical product, α -HBCD isomer was mostly detected in molluscs, in relation to different assimilation and metabolism in biota depending on isomers. Among PFCs, PFOS was the most detected compound, and was predominant in samples from the English Channel and the Atlantic. In samples from the Mediterranean coast, the observed pattern was different, with the predominance of PFCAs.

A first assessment of the contamination of the French coastal marine environment by synthetic musks was also carried out on a selection of archived marine mussels collected on 9 sampling sites along the main coasts of mainland France (eight sites located in estuarine areas and one reference site in Corsica). Two polycyclic musks, galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN) were identified in all samples at levels higher than quantification limit and reaching in Seine Bay (English Channel) 28 and 6 ng g⁻¹ dw respectively (median value: 6 and 1 ng g⁻¹ dw). The contamination levels observed for two nitro musks (musk xylene and musk ketone - median value: 0.1 and 0.2 ng g⁻¹ dw) were significantly lower than those observed for polycyclic musks. Large variations in contamination levels were found between samples: Seine Bay (English Channel) appears to be the most impacted by synthetic musks.

Key words (thematic and geographical area)

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

Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

Munschy C., Tixier C., 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. Ainsi, les contaminants retardateurs de flamme bromés (RFB) polybromodiphényléthers (PBDE, substance prioritaire dangereuse de la DCE) et hexabromocyclododécane (HBCD, substance prioritaire dangereuse de la DCE depuis 2013), et composés perfluorés (PFC) incluant les PFOS (dont le PFOS, substance prioritaire dangereuse de la DCE depuis 2013), ainsi que les PFCA (acides perfluorocarboxyliques) et PFSA (sulfonates perfluorés) comportant de 4 à 14 atomes de carbone, ont été déterminés dans des échantillons de mollusques intertidaux sur l'ensemble du littoral métropolitain. Les données obtenues en 2013 pour les échantillons prélevés en 2012 font suite à celles obtenues pour les échantillons prélevés en 2008, 2010 et 2011. 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. Depuis 2012, les contaminants ciblés ont été étendus aux 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. Ces deux composés sont classés comme des RFB émergents ; on ne dispose que de très peu de données sur leurs niveaux sur les côtes françaises (Munschy et al., 2011). En parallèle, des RFB historiques, c'est à dire utilisés dans le passé, (HBB -hexabromobenzène et BB-153 - 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle) classés comme RFB émergents ont été également recherchés. En 2013, les muscs synthétiques, composés aromatiques industriels utilisés au lieu des muscs naturels plus coûteux dans de nombreux produits d'hygiène (parfums, shampoings, savons...) et d'entretien ménager ont également été recherchés. Peu d'informations sont disponibles sur la contamination des côtes françaises par ces produits d'hygiène et le débat reste controversé en ce qui concerne les risques pour l'environnement et la santé. Après une première étape de mise au point de la méthode analytique, quatre muscs synthétiques, ont donc été recherchés sur une sélection d'échantillons de mollusques prélevés dans le cadre du ROCCH (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique, « Mussel Watch » français) : deux muscs nitrés, le musc xylène (MX) et le musc cétone (MK) et deux muscs polycycliques, galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN). Ces quatre muscs synthétiques constituaient 95 % du marché des muscs synthétiques en 2004. De plus, le musc xylène (MX), considéré comme une substance potentiellement persistante, bioaccumulable et toxique, est inscrit depuis 1998 sur la liste des substances 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 a récemment été également 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).

Objectifs généraux

Les objectifs généraux du projet visaient 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 permettent également, à terme, d'inscrire ces connaissances dans la durée et d'évaluer l'évolution temporelle de la contamination.

Les objectifs spécifiques étaient principalement de :

- Déterminer les niveaux de contamination en PBDE, HBCD, autres retardateurs de flamme bromés émergents et historiques, et PFC dans les mollusques marins intertidaux ;
- Déterminer la distribution géographique de la contamination sur le littoral métropolitain ;
- Déterminer les empreintes de la contamination dans les mollusques, en lien avec les sources potentielles ;
- Apporter des données complémentaires dans un objectif de suivi temporel de la contamination pour les PBDE, HBCD et PFC (en lien avec les données précédemment acquises) ;
- Permettre l'accès à ces informations par la bancarisation des données dans la base Quadrige 2 de l'IFREMER ;
- Disposer d'une méthode analytique adaptée aux analyses de muscs synthétiques dans les mollusques marins ;
- Obtenir les 1ères données nationales de contamination des mollusques marins par les muscs synthétiques.

Méthodologie

La stratégie d'étude choisie s'appuie sur des stratégies de prélèvement (choix des sites géographiques, choix des espèces, période) et d'échantillonnage robustes, ainsi que sur des méthodes analytiques éprouvées. Ainsi, afin d'obtenir une couverture spatiale géographiquement représentative, les mollusques ont été prélevés en 2011 sur une vingtaine de sites répartis sur les trois façades maritimes du littoral métropolitain : Manche, Atlantique et Méditerranée. Les zones estuariennes majeures ont ainsi 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 *Mytilus galloprovincialis*) ou huître (*Crassostrea gigas*). Ces espèces sont utilisées comme matrices intégratrices de la contamination et sont recommandées par la Commission OSPAR pour le suivi des niveaux et tendances de la contamination chimique. Ils constituent de bons indicateurs de la contamination de l'environnement : fixes, ils sont représentatifs de la contamination de leur environnement proche, ils bioaccumulent les contaminants hydrophobes et 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, 2009) et dans le document de prescription Ifremer pour le prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques (Claisse, 2007).

Principaux acquis

La distribution géographique des niveaux de contamination montre une contamination plus élevée (valeurs médianes) en Méditerranée pour la majorité des RFB, l'estuaire de la Seine sur la façade Manche étant également un site présentant des concentrations élevées pour tous les composés. Parmi les RFB, les PBDE et l'HBCD montrent les niveaux les plus élevés, et d'un même ordre de grandeur. Leur distribution géographique est comparable, suggérant des sources similaires. Les concentrations les plus élevées sont associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle (estuaires de Seine, de la Nivelle, Baie de Marseille...). A noter l'observation d'une forte augmentation généralisée du HBB entre 2011 et 2012, qui restera à confirmer par la suite, ainsi qu'une forte singularité du BB-153 au niveau du delta du Rhône. Les nouveaux RFB (BTBPE et DBDPE) sont présents à des niveaux 13 à 20 fois plus faibles selon les sites. Le PFOS montre des concentrations globalement similaires sur les 3 façades, et d'un même ordre de grandeur que celles des PBDE et HBCD. Les échantillons de la façade Méditerranéenne se distinguent par un profil en PFC particulier aux sites Baie de l'Hérault et delta du Rhône : le PFOS n'est pas le PFC majoritaire, les PFCA à longues chaînes carbonées présentent en effet des niveaux plus élevés. Les différences de profils observés entre ces sites et ceux des autres façades suggèrent l'influence de sources industrielles en Méditerranée.

Les données acquises au cours des trois années passées (2010, 2011 et 2012) ont mis en évidence une stabilisation de la contamination des côtes par les RFB PBDE et HBCD. La contamination par les

nouveaux RFB est faible comparativement aux autres RFB ; les données acquises à l'avenir permettront de renseigner sur l'évolution de la contamination par ces composés. Parmi les PFC, le PFOS montre également des niveaux globalement stables en 2010 et 2012. En Méditerranée (delta du Rhône), les PFC à longue chaîne carbonée montrent des niveaux croissants entre 1998 et 2004 suivis d'une diminution puis d'une stabilisation depuis 2010.

Cette étude a également permis de faire un premier état des lieux de la contamination du littoral par les muscs synthétiques sur huit stations en zones estuariennes et un site de référence en Corse. Deux muscs polycycliques, galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN) ont été identifiés dans tous les échantillons à des concentrations supérieures à la LQ et pouvant atteindre respectivement en Baie de Seine des concentrations de 28 et 6 ng g⁻¹ ps (valeur médiane : 6 et 1 ng g⁻¹ ps). Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone - valeur médiane : 0.1 et 0.2 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 la plus impactée par les muscs synthétiques.

Les résultats acquis concourent à l'amélioration des connaissances sur les polluants émergents, s'inscrivant ainsi dans le 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 Quadrigé 2 de l'IFREMER, permettant ainsi leur pérennisation et leur accès selon les modalités d'accès à la base.

Pour les substances concernées, ces données pourront 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., Héas-Moisan K., Metayer E., 2010. Niveaux de présence de contaminants émergents dans le milieu marin - PCDD/F, PBDE, HBCD dans les mollusques marins. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2010, 26 pages.

Munsch C., Héas-Moisan K., Vénisseau A., Veyrand B., 2011. PBDEs (polybrominated diphenyl ethers), HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish : levels and patterns along the French coasts. Organohalogen compounds 73, 1969-1972. http://www.dioxin20xx.org/ohc_database_search.htm

Munsch C., Olivier N., 2012. Acquisition de connaissances sur les niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin - Rapport convention ONEMA-IFREMER 2012, 28 pages.

Munsch C., Olivier N., 2013. Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin – Emergent-Mer. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2012, 34 pages.

Munsch C, Marchand P, Veyrand B, 2012. Utilization of archived samples to assess the levels and trends of emerging contaminants (HBCDs, PFCs) in marine shellfish from the French coasts. Organohalogen compounds, 74, 536-539. http://www.dioxin20xx.org/ohc_database_search.htm

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.

Contact : cmunsch@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 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. Ainsi, les contaminants retardateurs de flamme bromés (RFB) polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododecane (HBCD) et des composés perfluorés (PFC) incluant les PFCA (acides perfluorocarboxyliques) et PFSA (sulfonates perfluorés) comportant de 4 à 14 atomes de carbone 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.

En 2013, les muscs synthétiques, composés aromatiques industriels utilisés au lieu des muscs naturels plus coûteux dans de nombreux produits d'hygiène (parfums, shampoings, savons...) et d'entretien ménager ont également été recherchés. Peu d'informations sont disponibles sur la contamination des côtes françaises par ces produits d'hygiène et le débat reste controversé en ce qui concerne les risques pour l'environnement et la santé. Après une première étape de mise au point de la méthode analytique, quatre muscs synthétiques ont donc été recherchés sur une sélection d'échantillons de mollusques prélevés dans le cadre du ROCCH (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique, « Mussel Watch » français) : deux muscs nitrés, le musc xylène (MX) et le musc cétone (MK) et deux muscs polycycliques, galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN). Ces quatre muscs synthétiques constituaient 95 % du marché des muscs synthétiques en 2004. De plus, le musc xylène (MX), considéré comme une substance potentiellement persistante, bioaccumulable et toxique, est inscrit depuis 1998 sur la liste des substances 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).

1.2 Objectifs

Les objectifs de cette étude étaient de :

- Déterminer les niveaux de contamination en PBDE et autres RFB non PBDE, HBCD et PFC dans les mollusques marins intertidaux ;
- Déterminer la distribution géographique de la contamination sur le littoral métropolitain ;
- Déterminer les empreintes de la contamination dans les mollusques, et examiner le lien avec les sources potentielles ;
- Apporter des données nouvelles dans un objectif de suivi régulier de la contamination ;

- Permettre l'accès à ces informations par la bancarisation des données dans la base Quadrige 2 de l'IFREMER ;
- Disposer d'une méthode analytique adaptée aux analyses de muscs synthétiques dans les mollusques marins ;
- Obtenir les 1ères données nationales de contamination des mollusques marins par les muscs synthétiques.

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).

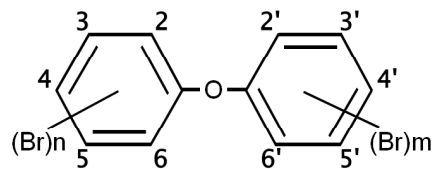


Figure 1: Structure moléculaire de PBDE. Les positions 2,3,4,5,6 de chacun des cycles peuvent être substituées par des atomes de brome.

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. Ainsi, on trouve les mélanges techniques penta-, octa- et déca-bromés. La production mondiale des PBDE a augmenté de façon exponentielle depuis les années 80. Les données présentées dans le Tableau 1 indiquent que l'Europe contribue à une faible part de l'utilisation mondiale des PBDE. Depuis août 2004, les mélanges techniques penta-bromé et octa-bromé ont été interdits d'utilisation en Europe, le mélange déca-bromé restant le seul PBDE à être utilisé (BSEF, www.bsef.com). Des données plus récentes existent concernant le déca-BDE (<http://www.bsef.com/our-substances/deca-bde/deca-bde-and-vecap>) : le VECAP (Voluntary Emissions Control Action Program) publie chaque année les chiffres des quantités de Déca-BDE vendues en Europe, qui montrent une légère augmentation en 2011 suivie d'une diminution en 2012 (Tableau 2).

	Europe	Amérique du Nord	Asie	« Reste du monde »	Total (2001)	Total (2002)	Total (2003)
Penta-BDE	150	7100	150	100	7500	--	--
Octa-BDE	610	1500	1500	180	3790	--	--
Déca-BDE	7600	24500	23000	1050	56100	65700	56400

Tableau 1 : Utilisation mondiale annuelle des PBDE 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)

	2008	2009	2010	2011	2012
Déca-BDE	5767	7030	6648	7500-10000	2500-5000

Tableau 2 : Quantités (tonnes) de Déca-BDE vendues en Europe entre 2008 et 2012

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 dits « émergents » ont fait l'objet d'un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique au cours des 20 dernières années. Plusieurs études ont montré leur présence dans tous les compartiments de l'environnement (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 (Ikonomou 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.

Malgré plusieurs études publiées ces dernières années (revues par de Wit, 2002), de nombreuses questions sur la présence, le comportement, le devenir et les effets potentiels des PBDE sur les organismes restent toutefois 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

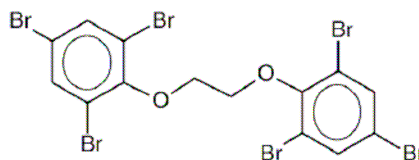


Figure 2: Structure moléculaire du BTBPE

Le BTBPE (Figure 2), 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), (European chemical Substance Information System ESIS, <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>). Il possède un log K_{ow} élevé (7.88 Covaci et al., 2011).

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*

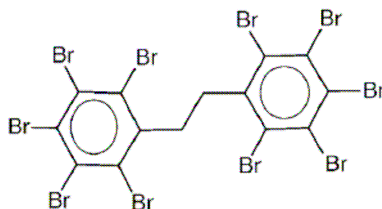


Figure 3: Structure moléculaire du DBDPE

Le DBDPE (Figure 3) 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) by the EU (European chemical Substance Information System - ESIS, <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>). 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).

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). 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*

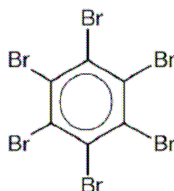


Figure 4: Structure moléculaire de l'HBB

L'HBB (Figure 4) a été utilisé dans la fabrication de papier, bois, textiles, plastiques et objets électroniques au Japon, où il est actuellement 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). Ce composé n'est pas répertorié comme substance à fort ou faible niveau de production par l'union Européenne (ESIS, <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>).

L'HBB est un composé bioaccumulable et bioamplifiable (Wu et al., 2011). 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). 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).

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

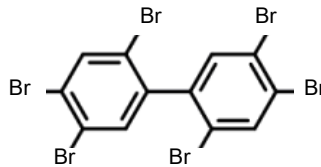


Figure 5: Structure moléculaire du BB-153

Le BB-153 (Figure 5) 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 ne sont plus produits commercialement au niveau mondial (Sjödin et al., 2004). Aux Etats-Unis, le BB-153 a été utilisé principalement dans les années 1960. Sa production en Amérique du Nord (6071 tonnes en 6 ans) a cessé en 1976, et une diminution des niveaux dans le sérum humain a été mise en évidence entre 1985 et 2002 (Sjödin et al., 2004 ; Guerra et al., 2011). En Europe, le BB-153 a été interdit en 1984 (Guerra et al., 2011). Malgré ces interdictions en Amérique du Nord et en Europe, le BB-153 a été récemment identifié dans les mammifères marins et les poissons en Amérique du Nord et en Europe du Nord (von der Recke et Vetter, 2008 ; Gieron et al., 2010), ainsi que dans les œufs de faucons pèlerins au Canada, en Suède et en Espagne, ces derniers présentant des niveaux plus faibles (Johansson et al., 2011 ; Guerra et al., 2011).

2.1.3 L'Hexabromocyclododécane (HBCD)

L'hexabromocyclododécane (HBCD, Figure 6) est un retardateur de flamme bromé utilisé principalement dans les mousses d'isolation thermique et dans les textiles.

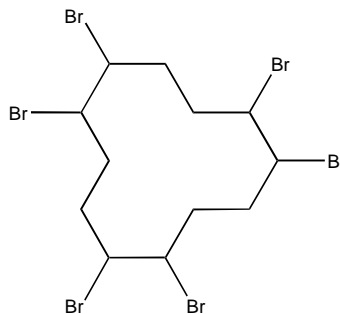


Figure 6: Structure moléculaire de l'HBCD (1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododécane)

Ce composé représente le second plus important retardateur de flamme bromé utilisé en Europe, avec 9500 tonnes utilisées pour l'année 2001 (Tableau 3). Il n'existe pas à ce jour de régulation sur sa production ni son utilisation. Les quantités totales utilisées mondialement ont augmenté entre 2001 et

2002/2003. Depuis juin 2008, ce composé est soumis à la législation REACH.

	Europe	Amérique du Nord	Asie	« Reste du monde »	Total (2001)	Total (2002)	Total (2003)
HBCD	9500	2800	3900	500	16700	21400	22000

Tableau 3 : Utilisation mondiale annuelle de l'HBCD 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 2012 (Tableau 4) : elles montrent une légère augmentation de l'utilisation en 2011 et 2012 comparativement à 2009 et 2010. Ces quantités restent supérieures à celles du Déca-BDE.

	2008	2009	2010	2011	2012
HBCD	10897	8913	9280	10000-12500	10000-12500

Tableau 4 : Quantités (tonnes) de HBCD vendues en Europe entre 2008 et 2012 (<http://www.bsef.com/our-substances/deca-bde/deca-bde-and-vecap>)

L'HBCD 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 a été identifié dans de nombreux compartiments de l'environnement (Covaci et al., 2006). Il est présent dans le mélange technique sous la forme gamma-HBCD (75-89%), alpha-HBCD (10-13%) et bêta-HBCD (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. Ce composé a été inclus à l'annexe A de la liste des POP de la Convention de Stockholm depuis mai 2013, avec exemption pour l'usage du polystyrène expansé et extrudé en construction.

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 7) 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 d'OSPAR. Dans le biote aquatique, le PFOS est le PFC prédominant dans toutes les espèces et régions du globe (Houde et al., 2011).

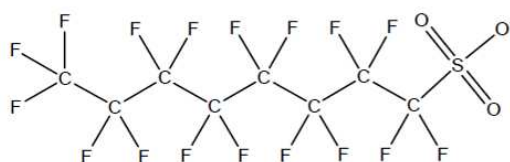


Figure 7 : Structure moléculaire du PFOS ($C_8F_{17}SO_3^-$)

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 trois familles : les muscs nitrés ; les muscs polycycliques et les muscs macrocycliques.

Les muscs nitrés ont été employés dès le début du XXème 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 macrocycliques (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 Substance Information System ESIS, <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/esis/>). Le tableau 5 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 5: 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 6 présente les structures chimiques et les propriétés physico-chimiques de ces quatre muscs.

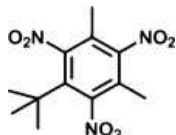
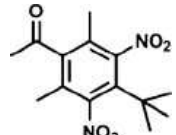
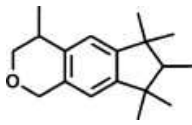
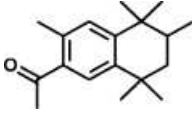
Nom	Masse moléculaire (g/mol)	Log K _{ow}	Pression de vapeur (mPa – 25°C)	Solubilité (mg/L – 25°C)	Structure chimique
Musc xylène (MX) 1-tertbutyl-3,5-diméthyl-2,4,6-trinitrobenzène	297.3	4.9	0.03	0.15	
Musc cétone (MK) 4-tertbutyl-2,6-diméthyl-3,5-dinitroacétophénone	294.3	4.3	0.04	0.46	
Galaxolide® (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 6: 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 (STEP) (Lee et al., 2010 ; Chase et al., 2012; Villa et al., 2012). Ainsi, 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 HHCB et 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.

Les muscs ont ainsi été identifiés dans divers compartiments environnementaux abiotiques (air, eau de surface, sédiments) : (Rimkus et al., 1999 ; Peck, 2006 ; Cavalheiro et al., 2013 ; Lee et al., 2014 ; Sumner et al., 2010) et biologiques (moule, crevette, homard, anguille poisson) (Gatemann et al., 1999 ; Rüdél et al., 2006 ; Nakata et al., 2007 ; Sapozhnikova et al., 2010 ; Reiner et Kannan, 2011 ; Nakata et al., 2012 ;). Ces composés ont également été identifiés dans des espèces marines présentant de 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). La galaxolide (HHCB) a aussi été détectée dans les zones arctiques (Xie et al., 2007) et dans de la graisse de phoques en Antarctique (Schiavone et al., 2009). Ces observations illustrent ainsi le potentiel des muscs polycycliques pour un transport longue distance, 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 musc cétone (EC 2005b), 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 semblent montrer que les muscs polycycliques (dont HHCB et 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 musc cétone, musc

xylène, HHCB et AHTN) peuvent avoir des effets chimiosensibilisants chez une espèce de moules 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.

Actuellement, seul le musc xylène (MX) fait l'objet d'une attention particulière. Il 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). Ce composé a récemment 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). Ce composé est en effet considéré comme une substance potentiellement persistante, bioaccumulable et toxique (EC 2005a).

2.2 Stratégie de prélèvement

Afin d'obtenir une couverture spatiale géographiquement représentative, les mollusques ont été prélevés en 2012 sur 20 sites répartis sur les trois façades maritimes du littoral métropolitain : Manche, Atlantique et Méditerranée (Figure 8 et Annexe 1). Ainsi, les zones estuariennes majeures 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 analysé sur tous les sites.

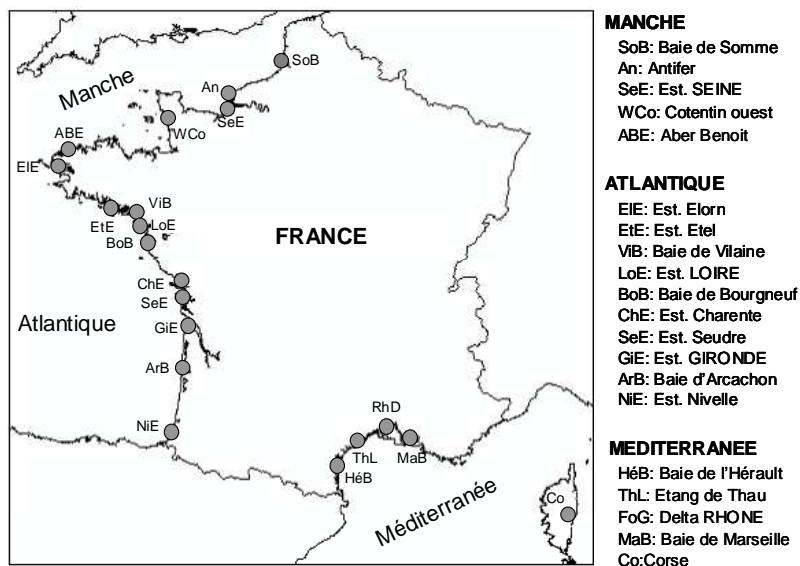


Figure 8: Sites de prélèvements des mollusques intertidaux (moules et huîtres) sur le littoral métropolitain en novembre 2012

Les mollusques choisis sont les mollusques filtreurs moule (*Mytilus edulis* ou *Mytilus galloprovincialis*) 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, 2009). 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, 2009). 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, 2009). 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 ainsi que le poids sec 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 PBDE et des retardateurs de flamme bromés émergents (à l'exception des HBCD) ont été réalisées au sein de notre laboratoire (LBCO, IFREMER Nantes) selon les méthodes développées et validées en interne. Ces méthodes ont été décrites de façon détaillée dans les publications citées ci-dessous ainsi que dans un fascicule méthodologique publié par le RNO (Réseau National d'Observation de la contamination chimique) à la demande du Ministère de l'Environnement (Munsch et al., 2005).

Brièvement, les échantillons lyophilisés sont extraits par extraction accélérée par solvant (ASE, Dionex), purifiés 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. Il subissent ensuite 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 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., 2011b. Les limites de quantification (LQ) des différents congénères de PBDE (calculées à partir de la limite de quantification instrumentale et pour chaque échantillon en fonction de la masse extraite et du volume de l'extrait concentré) sont comprises entre 0.13 et 0.38 pg g^{-1} poids sec. Les méthodes utilisées sont mises en œuvre en suivant des procédures d'assurance qualité rigoureuses : analyse de blancs, de matériaux certifiés, de répliqués, participation à des exercices d'intercomparaison pour le milieu marin (Quasimeme) et obtention de Z-scores très satisfaisants (entre -0.4 et -0.9 en 2013).

Les analyses des HBCD (3 isomères α -, β - et γ -HBCD) et des composés perfluorés ont été réalisées par le Laberca (Laboratoire d'étude des résidus en contaminants dans les aliments) de l'Oniris de Nantes. Brièvement, les analyses des HBCD ont été réalisées sur des échantillons extraits au solvant organique et purifiés sur colonne multi-niveaux de gel de silice. Les composés perfluorés ont été analysés après extraction liquide-solide puis purification sur colonne de silice hydratée. L'analyse quantitative des HBCD et des composés perfluorés a été réalisée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Le détail des protocoles analytiques est donné dans Munsch et al., 2011a et 2013. Le Laberca est laboratoire national de référence accrédité COFRAC pour les analyses de contaminants organiques dans diverses matrices. Il participe à des programmes

internationaux d'intercalibration et obtient des résultats satisfaisants. Les incertitudes sont comprises entre 24% et 29% selon les composés. Les LQ sont comprises entre 0.001 ng g⁻¹ ps and 0.01 ng g⁻¹ ps pour les HBCD et entre 0.2 ng g⁻¹ et 1.1 ng g⁻¹ ps pour les PFC.

2.6 Mise au point d'un protocole analytique pour les muscs synthétiques

Une importante part de cette étude a été consacrée à la mise au point d'une méthode analytique pour les muscs synthétiques dans des échantillons de mollusques marins.

Différentes méthodes d'analyse pour des échantillons de biote ont été reportées dans la littérature (pour revue voir Peck, 2006 ; Bester, 2009). Toutes les méthodes sont basées sur le même protocole : extraction, purification puis analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CPG-SM ou CPG-SM/SM). Diverses techniques d'extraction ont été utilisées : dispersion-extraction, Soxhlet, extraction accélérée par solvant (ASE). En ce qui concerne la purification, la première étape consiste à éliminer les lipides par chromatographie de perméation de gel. Puis une étape supplémentaire de purification est effectuée par chromatographie d'adsorption sur colonne ouverte en utilisant diverses phases, silice, alumine, florasil ou une combinaison de ces phases.

Pour mettre au point la méthode d'analyse, nous nous sommes basés dans un premier temps sur la méthode développée au Laboratoire pour l'analyse d'autres contaminants organiques hydrophobes (COH tels que les HAP (Hydrocarbure Aromatique Polycycliques), les PCB (Polychlorobiphényles) et les PBDE (Polybromobiphényléthers) dans les échantillons de biote marin (Munsch et al., 2005). Nous avons ainsi adapté cette méthode de « référence » à l'analyse des muscs synthétiques sur la base de notre étude bibliographique. Outre le choix de la méthode de détection et l'optimisation des paramètres opératoires en chromatographie gazeuse, le travail d'adaptation a porté essentiellement sur la phase de préparation (extraction et purification) de l'échantillon. Les essais ont été réalisés sur des échantillons de moules lyophilisés et contaminés avec des concentrations connues en muscs synthétiques.

Afin d'analyser les quatre muscs synthétiques simultanément, la technique de détection choisie est la spectrométrie de masse en impact électronique. Cependant, cette technique ne s'est pas montrée suffisamment sensible pour la détection des deux muscs nitrés. Des analyses complémentaires ont donc été réalisées par spectrométrie de masse en ionisation chimique négative (ICN), qui a permis, pour ces deux muscs, d'atteindre une limite de détection plus basse que celle obtenue en impact électronique. La meilleure séparation et résolution a été obtenue sur une colonne comprenant une phase stationnaire polaire constituée de polyéthylène glycol DB-WAX (Zebron, 60 m x 0,25 mm x 0,25µm).

En ce qui concerne la préparation de l'échantillon, une première étape consiste en une extraction accélérée par solvant (ASE, Dionex) avec du dichlorométhane puis une première purification par chromatographie de perméation de gel (colonne 460 x 26mm) sur une phase de Bio-Beads SX-3 avec une élution au dichlorométhane. Le volume d'élution a été ajusté par rapport à notre méthode de référence afin de permettre à la fois l'élimination des lipides et une bonne récupération des composés musqués, ces composés étant élués plus rapidement que les COH analysés habituellement. La purification finale de l'échantillon a été l'étape la plus délicate à mettre en place. Des résultats satisfaisants ont été obtenus en couplant une purification sur une colonne de florasil à une purification sur colonne silice/alumine.

Les limites de quantification (LQ) des différents muscs (calculées à partir de la limite de quantification instrumentale et pour chaque échantillon en fonction de la masse extraite et du volume de l'extrait concentré) sont comprises entre 0.05 et 0.1 ng g⁻¹ poids sec. A noter cependant la présence de HHCB et du musc cétone dans les échantillons blancs de manipulation. Pour ces deux composés, les concentrations obtenues pour les échantillons ont donc été corrigées par rapport à la valeur obtenue dans l'échantillon blanc de manipulation.

3 Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination

Les concentrations en contaminants présentées dans ce rapport sont exprimées en unité de poids sec. Pour convertir en unité de poids frais ou de lipides, il faut tenir compte d'un pourcentage de

matière sèche en moyenne de 22%, et d'un taux de lipides en moyenne de 8.5% (poids sec).

3.1 Contamination par des RFB récemment 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

Les concentrations exprimées en ng g^{-1} ps déterminées dans les échantillons de mollusques prélevés en 2010, 2011 et 2012 sur l'ensemble du littoral sont présentées sur la Figure 9 pour le BDE-47, composé majoritaire dans nos échantillons. En 2012, elles sont comprises entre 0.06 ng g^{-1} ps en Corse et 2.08 ng g^{-1} ps dans la Baie de Marseille.

Le Tableau 7 présente les concentrations médianes, maximales et minimales pour les trois façades, 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). La technique de détection utilisée (HRMS) étant très sensible, seul le niveau de contamination en BDE-183 était inférieur à la limite de quantification uniquement dans l'échantillon de l'estuaire de l'Etel sur la façade Atlantique. Les concentrations varient de 0.10 ng g^{-1} ps en Corse à 3.64 ng g^{-1} ps en Baie de Marseille (Méditerranée). Les façades Atlantique et Méditerranée montrent des concentrations médianes similaires (0.61 ng g^{-1} ps).

PBDE ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Médiane	0.36	0.61	0.61
Max	1.91	2.38	3.64
Min	0.31	0.19	0.10

Tableau 7 : Concentrations médianes, maximales et minimales en PBDE (somme 7 congénères) exprimées en ng g^{-1} poids sec sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2012

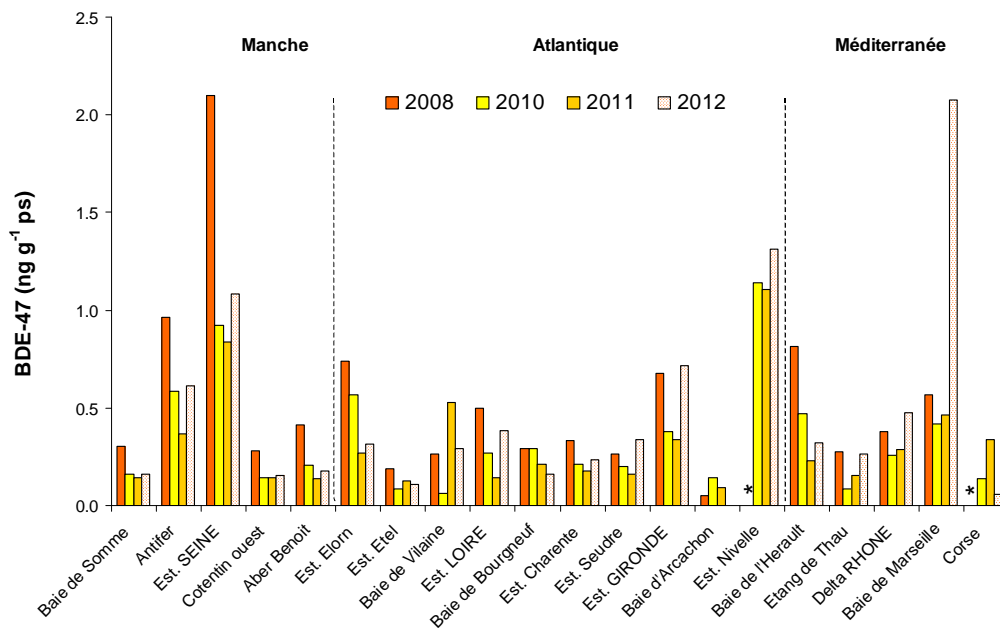


Figure 9 : Concentrations en BDE-47 (ng g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2008, 2010, 2011 et 2012. * : non analysé.

Les concentrations en PBDE déterminées dans les échantillons prélevés en 2012 montrent des valeurs en général assez similaires à celles déterminées dans les échantillons prélevés aux mêmes sites en 2010 et 2011 (Figure 9). Toutefois, une forte augmentation est observée en 2012 en Baie de Marseille. On note également en 2012 un niveau élevé pour la façade Atlantique sur le site de La Nivelle, comme en 2010 et 2011. Des concentrations bien plus importantes étaient observées en 2008. Une stabilisation voire une inflexion de la diminution des niveaux est donc observée au cours des dernières années, faisant suite à une diminution importante à partir du milieu des années 90 (Johansson et al., 2006).

Les niveaux de contamination en PBDE dans les mollusques des côtes françaises se situent dans la gamme de ceux déterminés dans les moules prélevées dans d'autres pays européens (Johansson et al., 2006 ; Law et al., 2006a, 2008). A titre d'exemple, des concentrations de $0.1\text{-}0.2 \text{ ng g}^{-1}$ poids humide (ph) en BDE-47, $0.06\text{-}1.60 \text{ ng g}^{-1}$ ph (somme de 6 congénères), et $0.2\text{-}3 \text{ ng g}^{-1}$ ph (somme de 17 congénères) ont été déterminées dans les moules des Pays-Bas, de Norvège et du Royaume-Uni respectivement (Van Leeuwen et de Boer, 2008 ; Bethune et al., 2005 ; Fernandes et al., 2008). Des niveaux de 0.11 ng g^{-1} ps à 5.45 ng g^{-1} ps de BDE-47 ont été quantifiés dans des moules prélevées en 2009 dans le Sud de l'Adriatique et le Nord de la mer Ionienne (Bianco et al., 2010). Les niveaux de contamination observés en Europe sont globalement inférieurs à ceux observés en Amérique du Nord ou en Asie (Guo et al., 2007 ; Ueno et al., 2010) où les PBDE sont utilisés en plus grandes quantités.

3.1.2 Empreintes

La Figure 10 présente le profil de contamination moyen (+/- écart-type) en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères principaux identifiés sur l'ensemble des échantillons prélevés en 2010, 2011 et 2012. Ces profils très similaires entre les 3 années font apparaître la prédominance des BDE-47 > BDE-99 > BDE-100 > BDE-49. Ces 4 congénères comptent quantitativement à eux seuls pour plus de 90% de la somme des 8 PBDE majoritaires.

La prédominance du congénère tétra-bromé BDE-47 est souvent 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 tétra- et penta-bromés sont

les plus abondants dans l'environnement (Ramu et al., 2007). 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.

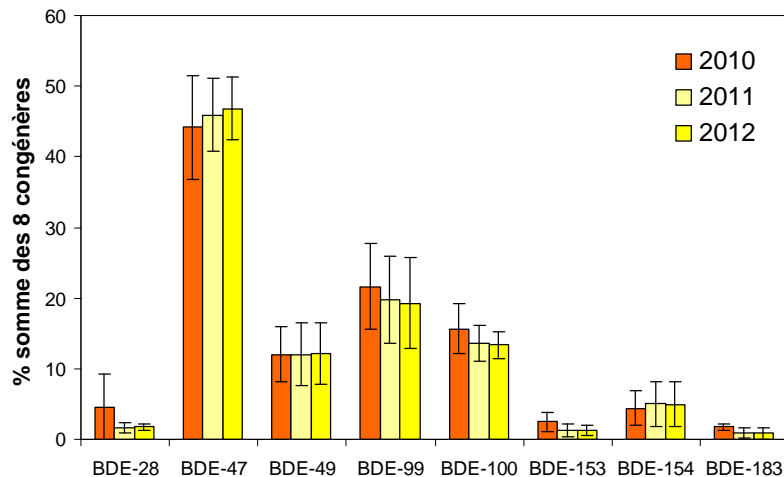


Figure 10 : Profil moyen de contamination en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères majoritaires identifiés dans les échantillons prélevés en novembre 2010, 2011 et 2012 sur l'ensemble des sites étudiés sur les côtes françaises (n=20)

Le rapport BDE-99 / BDE-100, qui renseigne notamment sur la capacité de métabolisation des organismes (Voorspoels et al., 2003), est toujours supérieur à 1 dans nos échantillons (valeur médiane de 1.3). Il indique une faible capacité des mollusques à métaboliser le BDE-99, à l'inverse de ce que l'on peut observer par exemple chez de nombreux poissons chez lesquels le BDE-99 est le plus souvent inférieur au BDE-100 (Voorspoels et al., 2003 ; Munschy et al., 2011c).

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 12% de la somme des 8 autres BDE. Ce congénère a été déjà identifié chez plusieurs espèces marines et peut être issu de la dégradation d'autres congénères présentant un nombre plus important d'atomes de brome par voie métabolique. Ce processus a en effet été mis en évidence chez quelques espèces de poissons comme le saumon royal ou la sole commune chez lequel son origine a été attribuée à la dégradation du BDE-99 (Browne et al., 2009 ; Munschy et al., 2011c). 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

La distribution des concentrations en BTBPE dans les échantillons prélevés en 2011 et 2012 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 11. Ce composé est détecté de façon quantitative dans tous les échantillons. En 2012, les niveaux sont compris entre 3.0 $\mu\text{g g}^{-1}$ ps en Corse (Méditerranée) et 136.6 $\mu\text{g g}^{-1}$ ps en estuaire de Seine (Manche). Sur un même site, ils sont entre 3 et 84 fois plus faibles que ceux du BDE-47. Sur un site donné, les concentrations sont globalement similaires en 2011 et 2012 (facteur 1.2 en moyenne), avec toutefois une augmentation de la concentration plus importante au site d'Antifer (facteur 2.4). Une distribution géographique similaire est également observée pour ces deux années. Les concentrations médianes sont similaires sur les façades Atlantique et Méditerranéenne, et montrent des valeurs plus élevées en Manche en particulier sur les sites situés sous l'influence de l'estuaire de la Seine, indiquant des apports locaux (Tableau 8).

Bien que le BTBPE soit utilisé en remplacement du mélange technique octabromé, on n'observe pas de relation significative entre les concentrations en BTBPE et en BDE-183 et BDE-209 (deux

congénères majoritaires du mélange commercial octa-BDE Bromkal 79-8 DE).

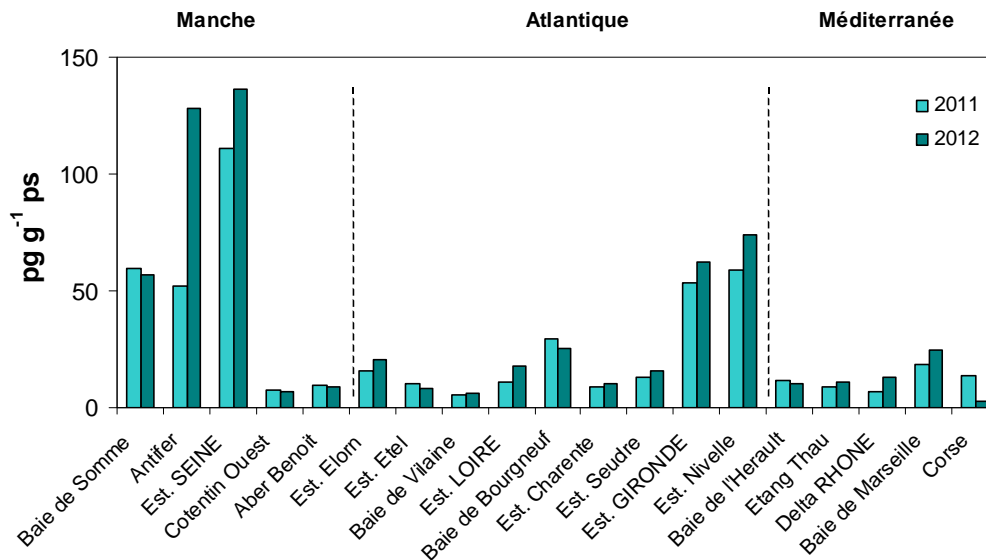


Figure 11 : Concentrations en BTBPE (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2011 et 2012

BTBPE pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	56.9	17.9	11.1
Max	136.6	73.8	24.8
Min	6.6	6.1	3.0

Tableau 8 : Concentrations médianes, maximales et minimales en BTBPE exprimées en pg g^{-1} ps sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2012

Le BTBPE a été détecté dans les moules du lac Winnipeg (Canada) à 1.3 ± 0.3 ng/g lw (concentration moyenne rapportée aux lipides, gamme de 0.8 à 2.3 ng/g lw) (Law et al, 2006b) et à 0.21 ng/g ps (concentration moyenne, gamme de <LOD à 2 ng/g ps) dans des moules en Californie avec une fréquence de détection de 11% (Maruya et al., 2013). Des concentrations comprises entre <0.1 et 13 ng/g lw ont été enregistrées dans des moules de différents pays asiatiques avec une fréquence de détection de 12% (Isobe et al., 2012). Ces niveaux sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés au cours de notre étude.

3.2.2 DBDPE

La distribution des concentrations en DBDPE dans les échantillons prélevés en 2011 et 2012 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 12. Ce composé est identifié à des concentrations supérieures aux limites de quantification dans 80% des échantillons. En 2012, les niveaux sont compris entre 7.0 pg g^{-1} ps en estuaire de la Charente (Atlantique) et 92.4 pg g^{-1} ps dans l'estuaire de la Gironde (Atlantique). Pour un même site, ils sont entre 7 et 41 plus faibles que ceux du BDE-47. Les concentrations déterminées en 2012 sont globalement similaires à celles déterminées en 2011 (facteur 1.9 en moyenne), avec toutefois des augmentations qui semblent significatives dans l'estuaire de l'Elorn, l'estuaire de la Gironde et la Baie de Marseille (facteurs 2.6 à 6). Les concentrations médianes les plus élevées sont déterminées en Méditerranée (Tableau 9). Elles restent peu différentes sur les trois façades. On n'observe pas de relation significative entre les concentrations en DBDPE et en BDE-209, composé majoritaire du mélange technique déca-BDE.

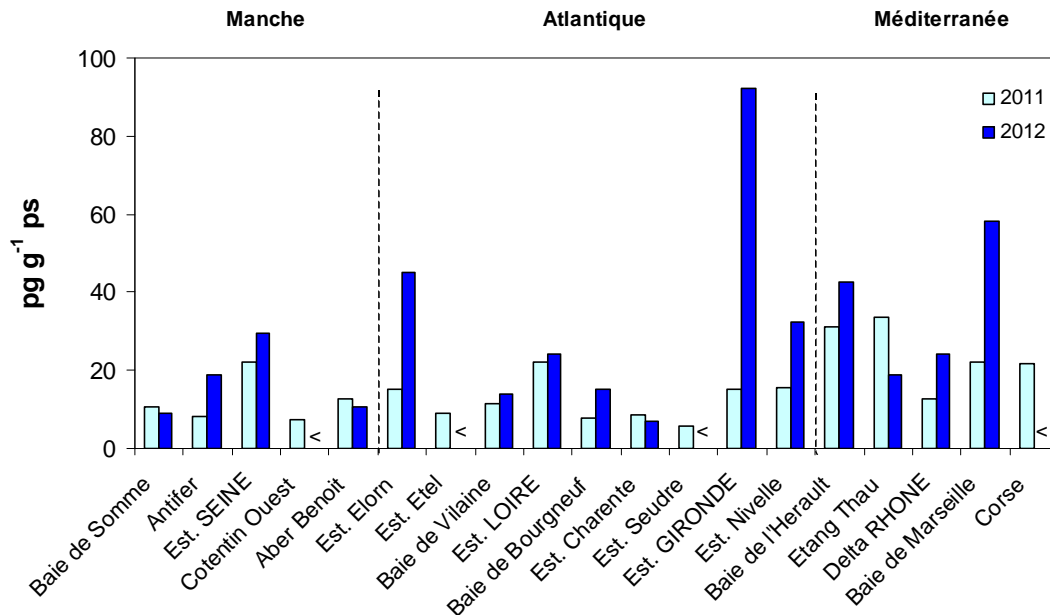


Figure 12 : Concentrations en DBDPE (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2011 et 2012

DBDPE pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	14.6	24.3	33.3
Max	29.4	92.4	58.2
Min	9.2	7.0	18.8

Tableau 9 : Concentrations médianes, maximales et minimales en DBDPE exprimées en pg g^{-1} ps sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2012

Des concentrations de <0.3 à 22 ng/g lw ont été déterminées dans des moules de différents pays asiatiques à une fréquence de détection de 25% (Isobe et al., 2012). Dans le lac Winnipeg (Canada), ce composé n'a pas été identifié dans les moules (Law et al., 2006b).

3.3 Contamination par les RFB historiques

3.3.1 HBB

La distribution des concentrations en HBB dans les échantillons prélevés en 2011 et 2012 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 13. En 2012, on observe des niveaux de contamination 11 fois plus élevés en moyenne qu'en 2011 (de 3 à 26 fois selon les sites), avec des concentrations comprises entre 4.7 pg g^{-1} ps en Baie de Somme (Manche) et 11.6 pg g^{-1} ps dans l'estuaire de l'Elorn et dans l'estuaire de la Nivelle. Cette augmentation très importante entre les deux années pose question et devra être confirmée ou non dans les échantillons de 2013. Aucune erreur d'origine analytique n'a pu être identifiée pour expliquer ces résultats (mêmes méthode et instrumentation). Les concentrations médianes sont similaires sur les trois façades (Tableau 10). On observe une distribution assez homogène des concentrations sur les trois façades, indiquant une origine diffuse et globale de ce contaminant au niveau national.

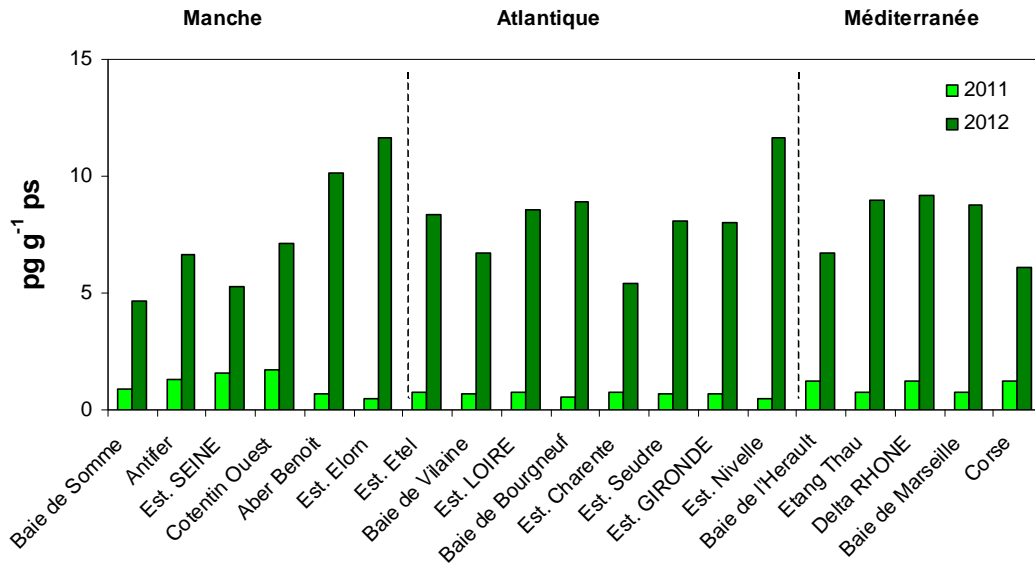


Figure 13 : Concentrations en HBB (pg g⁻¹ poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2011 et 2012

HBB pg g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	6.7	8.4	8.7
Max	10.1	11.6	9.2
Min	4.7	5.4	6.1

Tableau 10 : Concentrations médianes, maximales et minimales en HBB exprimées en pg g⁻¹ ps sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2012

A notre connaissance, il n'existe pas de données de concentrations en HBB dans les mollusques marins.

3.3.2 BB-153

La distribution des concentrations en BB-153 dans les échantillons prélevés en 2011 et 2012 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 14. Ce composé est identifié à des niveaux quantifiables dans tous les échantillons sauf en Corse. Les niveaux sont compris entre 0.2 pg g⁻¹ ps dans l'estuaire de l'Etel (Atlantique) et 411.0 pg g⁻¹ ps dans le delta du Rhône (Méditerranée) (Tableau 11), site particulièrement contaminé également en 2011. Les concentrations médianes les plus élevées sont enregistrées en Méditerranée, > Manche > Atlantique. Pour un site donné, les concentrations sont similaires en 2011 et 2012 (facteur 1.4 en moyenne).

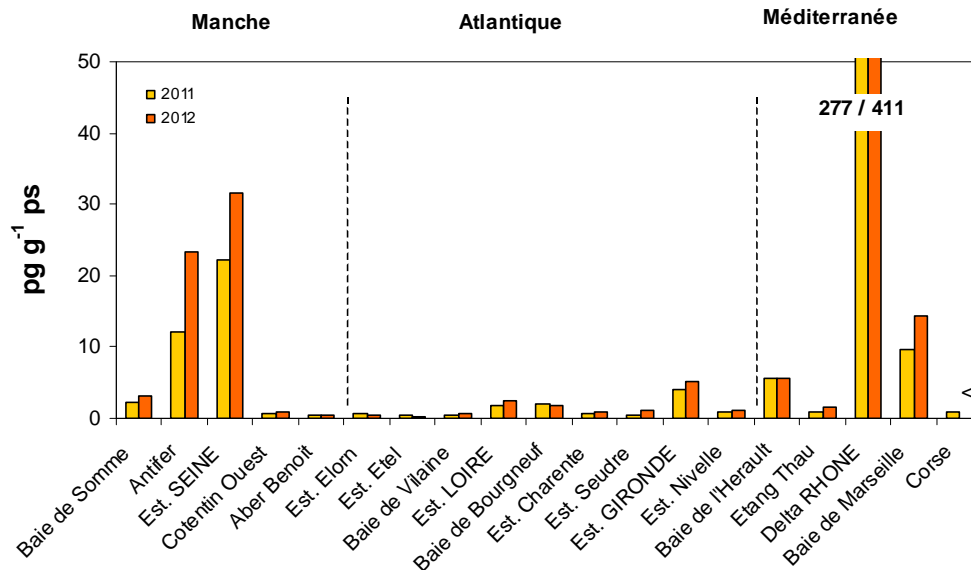


Figure 14 : Concentrations en BB-153 (pg g⁻¹ poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2011 et 2012

BB-153 pg g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	3.2	1.1	10.0
Max	31.6	5.1	411.0
Min	0.4	0.2	1.7

Tableau 11 : Concentrations médianes, maximales et minimales en BB-153 exprimées en pg g⁻¹ ps sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2012

A notre connaissance, il n'existe pas de données de contamination des mollusques marins par le BB-153.

3.4 Contamination par l'HBCD

3.4.1 Niveaux de contamination

Les concentrations en alpha-HBCD (exprimées en ng g⁻¹ ps) déterminées dans les échantillons de mollusques sur l'ensemble du littoral sont présentées sur la Figure 15. En 2012 comme lors des années précédentes, l'alpha-HBCD est identifié dans tous les échantillons à des concentrations > LQ, indiquant une contamination globale par ce composé. Les concentrations varient de 0.10 ng g⁻¹ ps en Baie de Vilaine (Atlantique) à 1.64 ng g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Nivelle (Landes, Atlantique), qui, comme en 2010 et 2011, apparaît comme un site particulièrement contaminé sur la façade Atlantique.

Les concentrations médianes, maximales et minimales en Σ-HBCD (somme des isomères α, β et γ) pour les trois façades sont synthétisées dans le Tableau 12. Les valeurs médianes des concentrations déterminées dans les échantillons de la façade Atlantique sont plus faibles (0.14 ng g⁻¹ ps) que celles des échantillons de Méditerranée ou de Manche (0.90 ng g⁻¹ ps et 0.44 ng g⁻¹ ps, respectivement). Comme en 2010, la distribution géographique des concentrations en HBCD montre de plus fortes concentrations associées aux zones où l'activité urbaine et/ou industrielle est la plus importante. Les données obtenues sur les échantillons prélevés en 2012 montrent des niveaux de contamination globalement similaires à ceux de 2010, et généralement inférieurs à ceux de 2008 (Figure 15). La diminution des concentrations observées entre 2010 et 2011 en particulier sur les sites les plus

contaminés ne se confirme pas en 2012.

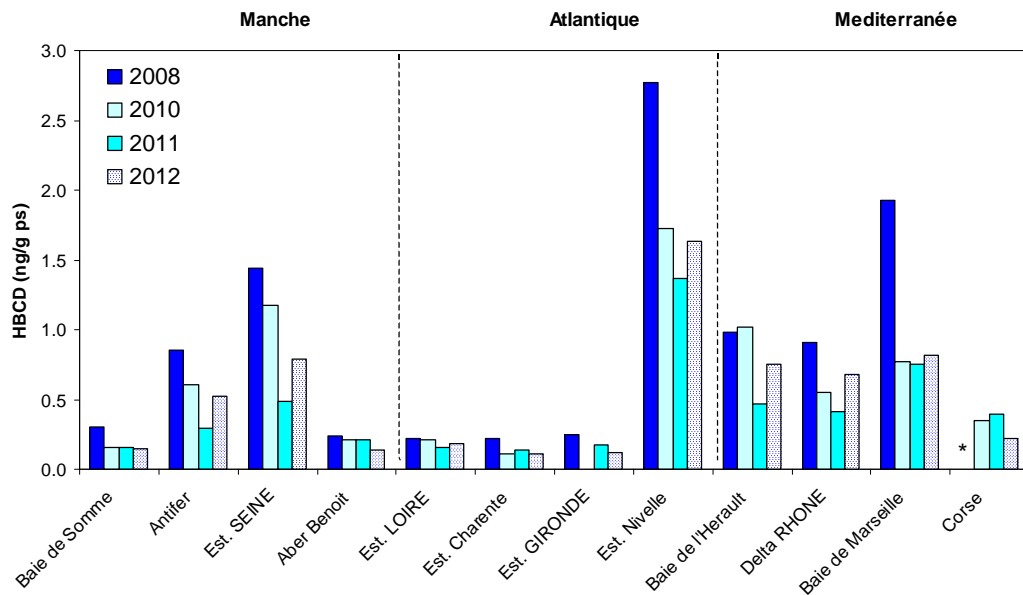


Figure 15 : Concentrations en alpha-HBCD en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2008, 2010, 2011 et 2012.
 * : non analysé.

HBCD ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	0.44	0.14	0.90
Max	0.96	1.99	1.56
Min	0.16	0.12	0.23

Tableau 12 : Concentrations médianes, maximales et minimales en Σ -HBCD exprimées en ng g^{-1} poids sec sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2012

Les données de contamination en HBCD des mollusques marins disponibles dans la littérature sont peu nombreuses. Pour le milieu marin, les données disponibles 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 13 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. Les données de la littérature montrent de grandes variations, de non détecté 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 d'un 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).

	Période étudiée	Concentrations min-max / médiane ou moyenne	Organisme	Reference
France	2011	0.03-0.35 / 0.07	Moules/huîtres	Cette étude
	2012	0.03-0.39 / 0.06	Moules/huîtres	Cette étude
	2008-2010	0.01-0.55 / 0.07	Moules/huîtres	Munschy et al., 2013
	2008-2010	0.67-30.7 / 3.4 ^a	Moules/huîtres	Munschy et al., 2013
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
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	2001	10-106 / 34 ^a	Moules	Covaci et al., 2006
Norvège (Côte nord-ouest)	2006-2007	nd ^c -109 / 48 ^a	Moules	Haukas et al., 2010

^a valeurs exprimées en ng g⁻¹ lipides

^b valeur médiane recalculée à partir des données de Fernandes et al., 2008

^c nd: non détecté

Tableau 13 : Comparaison des concentrations (ng g⁻¹ ph ou ng g⁻¹ lipides) en Σ-HBCD dans les mollusques prélevés entre 2008 et 2012 sur les côtes françaises et dans divers pays européens

3.4.2 Empreintes

L'HBCD est présent dans le mélange technique sous la forme de 3 isomères, α-, β-, et γ- HBCD, ce dernier étant prédominant. Dans les mollusques, les trois isomères ont été recherchés. Comme les années précédentes, parmi ces trois isomères, l'α-HBCD a été retrouvé de façon majoritaire, représentant en moyenne sur l'ensemble des échantillons de 2012 85% de la somme des 3 isomères. La prédominance de l'isomère α dans le biote est due à des taux d'assimilation et de métabolisation différents selon les isomères (Covaci et al., 2006).

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 interdits d'utilisation depuis 2004 en Europe, et qui ont été utilisés en Europe à raison de quelques centaines de tonnes par an (en 2001) ;
- 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). Les données sur leur contamination sont quasi-inexistantes au niveau national ;
- Les HBCD, toujours utilisés et soumis à la législation REACH, utilisés à raison de 10000 à 12500 tonnes par an (en 2012);
- Les BB-153 et HBB, RFB historiques aujourd'hui interdits et non répertoriés par l'Union Européenne comme substance produite, mais qui sont considérés comme des contaminants à répartition globale dont les données sont pratiquement inexistantes au niveau national.

Les concentrations en BTBPE et DBDPE montrent des niveaux similaires (valeurs médianes sur l'ensemble des sites de 15.7 pg g⁻¹ ps et 24.1 pg g⁻¹ ps, respectivement), et plus faibles que ceux des PBDE (d'un facteur 13 à 20 dans le cas du BDE-47 dont la valeur médiane des concentrations sur l'ensemble des sites est de 313 pg g⁻¹ ps). Les niveaux des RFB « historiques » HBB et BB-153 sont quant à eux plus faibles (valeurs médianes sur l'ensemble des sites de 8.1 pg g⁻¹ ps et 1.7 pg g⁻¹ ps, respectivement). A noter que ces deux composés présentent des concentrations plus élevées en 2012 qu'en 2011, notamment dans le cas de l'HBB. 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. Il apparaît donc que les nouveaux RFB étudiés ici présentent des niveaux faibles comparativement aux PBDE et HBCD, ce qui a été également observé dans différents pays asiatiques (Isobe et al., 2012). Les données disponibles sur le littoral français montraient également des concentrations chez la sole plus faibles que celles des PBDE, et inférieures à celles observés chez la moule pour le BTBPE et le DBDPE (Munsch et al., 2011b). Leur introduction sur le marché en tant que composés de remplacement des PBDE pourrait toutefois conduire à une augmentation de leurs concentrations à l'avenir. 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 spatiale sur le littoral.

Les concentrations en α -HBCD (valeur médiane sur l'ensemble des sites de 217 pg g⁻¹ ps) sont proches de celles du BDE-47, bien que l'utilisation du mélange technique d'HBCD soit supérieure à celle des PBDE penta-bromés, et toujours actuelle.

Au niveau de la distribution géographique de ces composés sur le littoral, comme en 2011, les valeurs médianes les plus élevées sont souvent enregistrées sur la façade Méditerranéenne. Toutefois, le BTBPE montre une valeur médiane élevée en Manche, et l'HBB des valeurs similaires sur les trois façades. En Manche, l'estuaire de la Seine apparaît également comme un site présentant des concentrations élevées pour tous les composés à l'exception de l'HBB. En Atlantique, l'estuaire de la Nivelle présente des niveaux de contamination élevés pour la majorité des composés. Une étude récente a montré qu'au niveau mondial, la présence de retardateurs de flammes bromés était corrélée à celle des populations, en lien avec les usages de ces composés au niveau des habitations personnelles et professionnelles (Salamova et Hites, 2013). Dans notre étude, des sources plus ponctuelles et/ou industrielles ne peuvent toutefois pas être écartées (estuaire de la Nivelle, Méditerranée).

3.6 Contamination par les PFC

3.6.1 Niveaux

Compte tenu des résultats obtenus sur les échantillons de 2010 et 2011, et en raison de restrictions budgétaires, le nombre d'échantillons de 2012 analysés pour les PFC a été réduit à 9, en ciblant les sites où la concentration attendue était supérieure aux limites de quantification. Le PFOS (perfluorooctane sulfonate) a été identifié à des teneurs inférieures aux LQ (0.26 ng g⁻¹ ps) uniquement en Baie de Marseille. Les concentrations en PFOS aux autres sites sont comprises entre 0.49 ng g⁻¹ ps en baie de Somme et 2.35 ng g⁻¹ ps au site d'Antifer. Des concentrations globalement plus faibles sont déterminées en Méditerranée. Attention toutefois au faible nombre de sites échantillonnés pour comparer les données avec celles des années précédentes.

On peut noter la diminution importante des concentrations en estuaire de Loire en 2012 comparativement à 2010 et 2011 où l'on enregistrerait les plus fortes concentrations du littoral français. Excepté sur ce site, on observe une relative stabilité des concentrations entre 2010 et 2012.

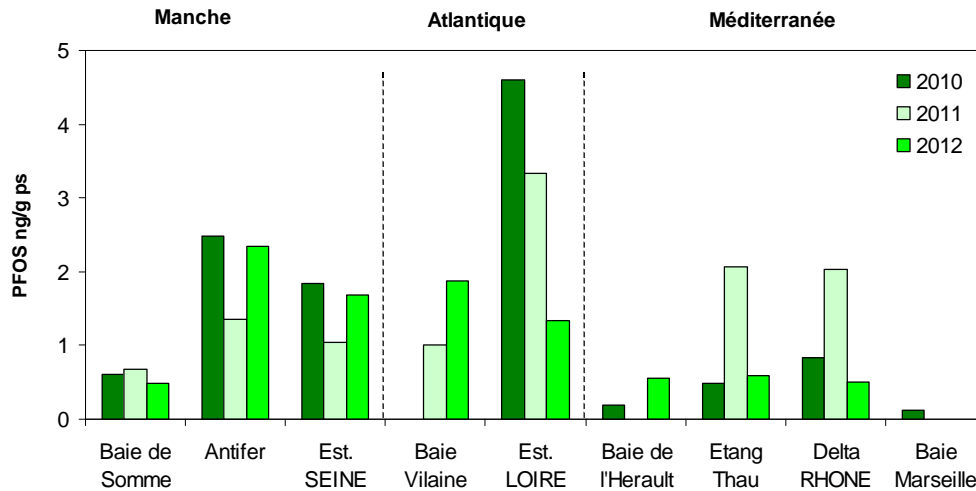


Figure 16 : Concentrations en PFOS en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2010, 2011 et 2012. < : inférieur à la limite de quantification. na= non analysé.

PFOS ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Médiane tous sites		0.97	
Max	2.35	1.87	0.59
Min	0.49	1.34	0.50

Tableau 14 : Concentrations médiane pour l'ensemble des sites, maximales et minimales pour chaque façade en PFOS exprimées en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2012.

Très peu d'études concernant la présence de PFC dans les coquillages sont disponibles dans la littérature. Le Tableau 15 (Munsch et al., 2013 mis à jour) présente la comparaison des niveaux de contamination par le PFOS dans les mollusques des côtes françaises en 2011 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	2011	<0.09-0.68 / 0.27	Moules/huîtres	Cette étude
	2012	<0.06-0.64 / 0.21	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	Huîtres (transplantées)	Fernández-Sanjuan et al., 2010
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

^a nd: non détecté

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

Tableau 15 : Comparaison des concentrations (ng g⁻¹ ph) en PFOS dans les mollusques prélevés en 2011 et 2012 sur les côtes françaises et dans divers pays européens

3.6.2 Empreintes

Tout comme en 2010 et 2011, en Manche et Atlantique, les profils de contamination font apparaître la prédominance du PFOS par rapport aux autres composés perfluorés recherchés. En Méditerranée, les échantillons présentent un profil différent, avec la prédominance des PFCA (Figure 17). Parmi ceux-ci, les composés possédant une chaîne carbonée à nombre impair d'atomes de carbone (PFUnA, PFTrDA) sont plus importants que ceux à nombre pair d'atomes de carbone (PFDoA, PFTeDA). Cette prédominance a déjà été observée chez les poissons. La dégradation atmosphérique des alcools fluorotélomères (FTOHs, utilisés comme surfactants dans de nombreuses applications telles que polymères, peintures, adhésifs,...) serait une source potentielle de PFCA et contribuerait à leur dissémination à large échelle (Ellis et al., 2004; Martin et al., 2004).

Les différences de profils observés entre les échantillons de la Baie de l'Hérault et du delta du Rhône (Golfe de Fos) et ceux des autres façades suggèrent l'influence de sources particulières en Méditerranée. Chez différentes espèces de poissons d'eau douce du Rhône, des concentrations moyennes en PFUnA plus élevées que celles du PFOS ont également été observées (Miège et al., 2012). Le site « Delta du Rhône » est situé dans le Golfe de Fos, qui est bordé par des zones industrielles importantes regroupant des industries de la chimie, du pétrole et de l'acier. Il reçoit également des apports du Rhône, de trois canaux et de l'étang de Berre (Mille et al., 2007). Les PFCA ont été identifiés dans les effluents d'industries textiles mais d'autres activités industrielles peuvent également être à leur origine (Bossi et al., 2008).

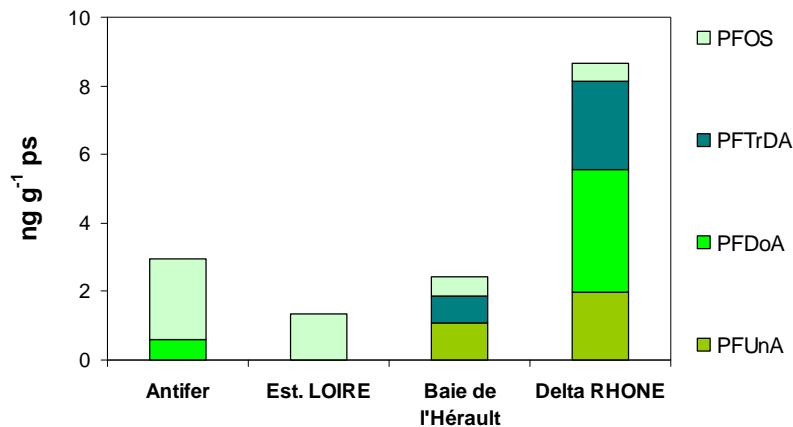


Figure 17 : Profil de contamination des échantillons de mollusques prélevés en 2012 en Manche (estuaire de la Seine), Atlantique (estuaire de la Loire) et Méditerranée (Baie de l'Hérault et Delta du Rhône). La signification des abréviations utilisées pour la dénomination des composés est donnée dans l'Annexe 2.

L'évolution des concentrations des PFCA entre 2010 et 2012 montre des variations contrastées (Figure 18). Globalement, la concentration en PFCA (PFUnA + PFDoA + PFTTrDA + PFTeDA) est stable pour ces trois années.

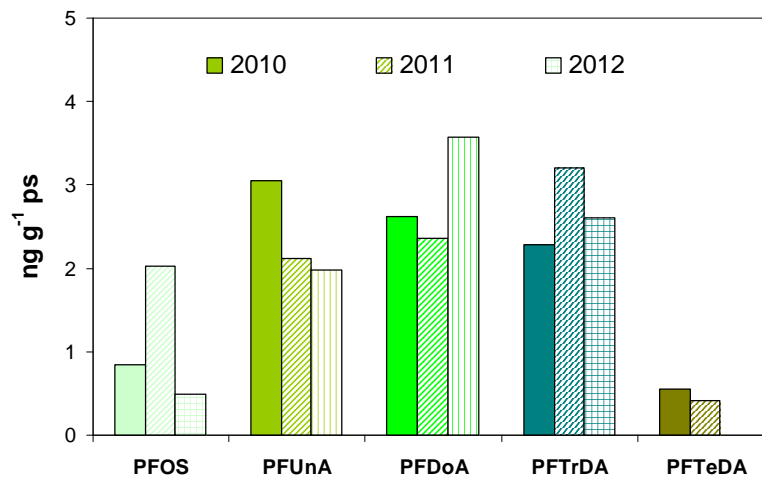


Figure 18 : Evolution des concentrations en PFC dans les échantillons de mollusques prélevés en 2010, 2011 et 2012 dans le delta du Rhône. La signification des abréviations utilisées pour la dénomination des composés est donnée dans l'Annexe 2.

Afin d'identifier une tendance à plus long terme, une analyse rétrospective des échantillons prélevés depuis 1981 a été réalisée sur le site « delta du Rhône ». Les résultats montrent que jusqu'en 1998, le PFOS dominait le profil des PFC, cette tendance s'inversant après cette date. Les résultats montrent que les concentrations en PFCA ont augmenté très significativement entre 1998 et 2004 puis diminué pour se stabiliser depuis 2010 (Figure 19). L'augmentation observée est due principalement à celle des PFUnA et PFTTrDA, le PFDoA montrant quant à lui des niveaux stables au cours de cette période. Les variations temporelles en PFUnA et PFTTrDA montrent des similitudes, suggérant des sources similaires.

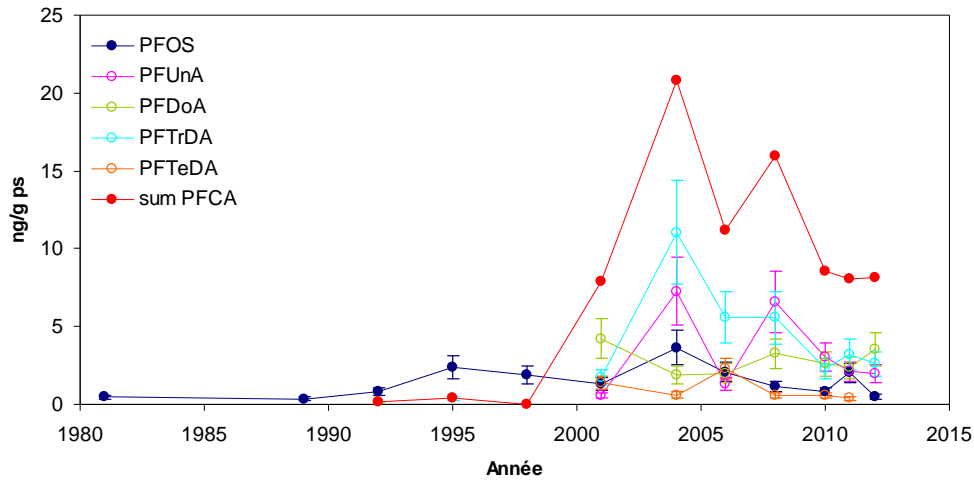


Figure 19 : Evolution des concentrations en PFC dans les échantillons de mollusques prélevés depuis 1981 sur le site delta du Rhône. La signification des abréviations utilisées pour la dénomination des composés est donnée dans l'Annexe 2. La précision de la méthode analytique ($\pm 30\%$) est indiquée pour les composés individuels.

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).

3.7 Contamination par les muscs synthétiques

Les concentrations en muscs synthétiques (exprimées en ng g^{-1} ps) déterminées dans neuf échantillons de mollusques (8 en zones estuariennes et un site de référence en Corse) sur l'ensemble du littoral sont présentées sur les Figures 20 et 21. Pour cette première étude, il s'agissait de faire un état des lieux de la contamination à partir des échantillons archivés disponibles dans la banque d'échantillons du ROCCH. Tous les échantillons n'ont pas été prélevés la même année : six échantillons en 2011, les échantillons de la Manche en 2010 et la station de référence en 2009. Les deux muscs polycycliques, HHCB et AHTN ont été identifiés dans tous les échantillons à des concentrations supérieures à la LQ. Pour HHCB, les concentrations très hétérogènes observées sur le littoral varient de 0.3 ng g^{-1} ps en estuaire de Gironde (Atlantique) à 28 ng g^{-1} ps en estuaire de Seine. Les niveaux les plus forts ($> 25 \text{ ng g}^{-1}$ ps) ont donc été observés en Baie de Seine. Des concentrations importantes en HHCB ($> 5 \text{ ng g}^{-1}$ ps) ont également été observées dans le delta du Rhône, en Baie de Marseille et en estuaire de Loire. Pour AHTN, les concentrations observées sur le littoral varient de 0.4 ng g^{-1} ps en Corse à 6 ng g^{-1} ps en estuaire de Seine. Les concentrations les plus élevées ($> 5 \text{ ng g}^{-1}$ ps) ont été obtenues en Baie de Seine et dans l'estuaire de la Nivelle. A noter également, une inversion du rapport HHCB / AHTN dans les estuaires de la Nivelle et de la Gironde.

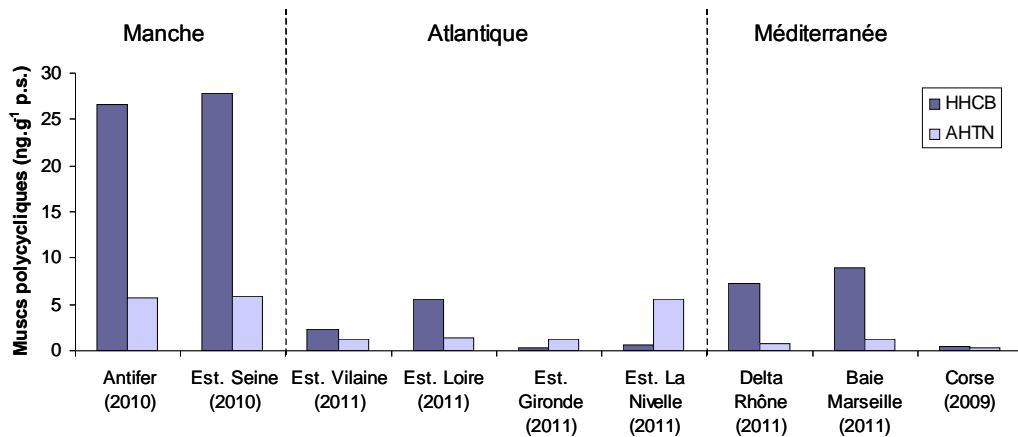


Figure 20 : Concentrations en muscs polycycliques (HHCB : galaxolide et AHTN : tonalide) en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2009, 2010 ou 2011.

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 59 pg g^{-1} ps en Baie de Marseille et 521 pg g^{-1} ps en estuaire de Seine. Cependant, pour tous les échantillons, les niveaux de contamination déterminés pour MK sont relativement proches de la valeur mesurée dans l'échantillon blanc de manipulation : ces premiers résultats restent donc à valider (notamment par la caractérisation des blancs de manipulation : sources, teneurs). Pour le musc xylène (MX), ils varient de $< \text{LQ}$ dans le delta du Rhône à 180 pg g^{-1} ps dans l'estuaire de la Nivelle.

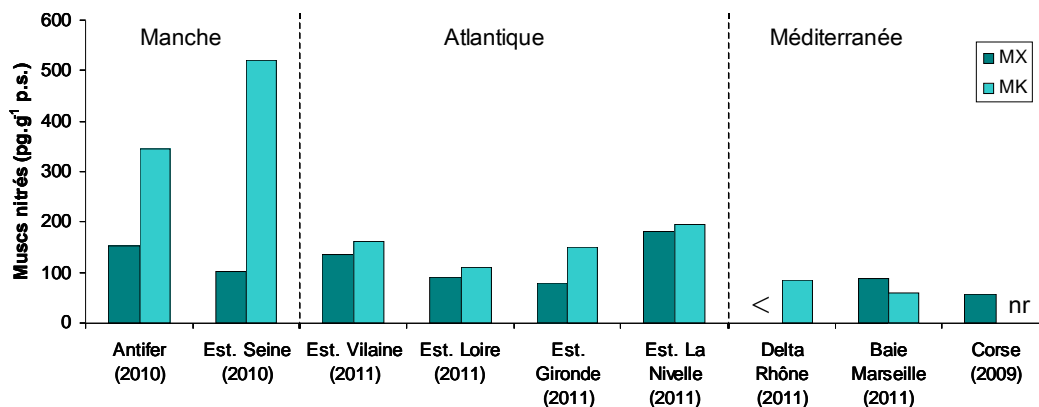


Figure 21 : Concentrations en muscs nitrés (MX : musc xylène et MK : musc cétone) en pg g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2009, 2010 ou 2011. < : inférieur à la limite de quantification ; nr= non résolu

Le tableau 16 présente la comparaison des niveaux de contamination par les muscs synthétiques dans les mollusques le long des côtes françaises observés dans cette étude avec ceux reportés dans la littérature dans les mollusques pour d'autres pays. Pour faciliter la comparaison, nous avons converti les données de cette étude en concentration par poids de lipides (pl) en considérant un taux moyen de lipides de 8.5%. Les niveaux observés dans cette étude sont similaires à ceux reportés pour la Mer du Nord (Rüdel et al. 2006). 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 pour la Baie de San Francisco des niveaux de contamination en HHCB variant de 1600 à 2200 ng g^{-1} pl 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 (ng g ⁻¹ poids lipides)				Référence
		HHCB	AHTN	MX	MK	
France	2009-2011	4 - 328	4 - 69	<0.6 - 2	nd - 4	Cette étude
Europe						
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, Indonésie, Malaisie, Philippines, Vietnam	2003-2004	nd - 5100	nd - 650	na	na	Nakata et al 2012
Chine/Hong Kong	2004	nd - 2600	nd - 480	na	na	Nakata et al 2012
Japon	2007	nd - 7000	nd - 2500	na	na	Nakata et al 2012
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

Tableau 16 : Comparaison des concentrations (ng g⁻¹ poids lipides) 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 la 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.

Comme pour les échantillons prélevés en 2011, différents RFB récemment interdits sur le marché (PBDE) et leurs composés de remplacement ou nouveaux RFB (BTBPE, DBDPE), ainsi qu'un RFB réglementé mais toujours utilisé (HBCD) ont été identifiés dans les échantillons prélevés en 2012. Les PFC, et en particulier le PFOS, ont également été identifiés dans les échantillons.

La distribution géographique des niveaux de contamination montre une contamination plus élevée (valeurs médianes) en Méditerranée pour la majorité des RFB, l'estuaire de la Seine sur la façade Manche étant également un site présentant des concentrations élevées pour tous les composés. Parmi les RFB, les PBDE et l'HBCD montrent les niveaux les plus élevés, et d'un même ordre de grandeur. Leur distribution géographique est comparable, suggérant des sources similaires. Les concentrations les plus élevées sont associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle. Les nouveaux RFB (BTBPE et DBDPE) sont présents à des niveaux 13 à 20 fois plus faibles. Le PFOS montre des concentrations similaires sur les 3 façades, et d'un même ordre de

grandeur que les PBDE et HBCD. Les échantillons de la façade Méditerranéenne se distinguent par un profil en PFC particulier aux sites Baie de l'Hérault et delta du Rhône : le PFOS n'est pas le PFC majoritaire, les PFCA à longues chaînes carbonées présentent en effet des niveaux plus élevés.

Les données acquises au cours des trois années passées (2010, 2011 et 2012) ont mis en évidence une stabilisation de la contamination des côtes par les RFB PBDE et HBCD. La contamination par les nouveaux RFB est faible comparativement aux autres RFB ; les données acquises à l'avenir permettront de renseigner sur l'évolution de la contamination par ces composés. Parmi les PFC, le PFOS montrent des niveaux de contamination similaires en 2012 et 2010. Une forte diminution est observée dans l'estuaire de la Loire. Les PFC à longue chaîne carbonée, majoritaires en Méditerranée, montrent sur le site du delta du Rhône des niveaux qui ont augmenté de 2001 à 2008 pour se stabiliser à partir de 2010.

Cette étude a également permis de faire un premier état des lieux de la contamination du littoral par les muscs synthétiques sur huit stations en zones estuariennes et un site de référence en Corse. Deux muscs polycycliques, HHCB et AHTN ont été identifiés dans tous les échantillons à des concentrations supérieures à la LQ, avec des concentrations maximales en Baie de Seine et également dans l'estuaire de la Nivelle pour le AHTN. Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone) 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 la plus impactée par les quatre muscs synthétiques recherchés pour cette étude.

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 à certains sites.

Les données obtenues fournissent également des informations pertinentes à mettre en regard des critères de priorisation des substances pour le milieu marin.

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., Mannelje 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.
- 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>.
- 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>.
- 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.
- Bester K., 2009. Analysis of musk fragrances in environmental samples. *Journal of Chromatography A* 1216, 470–480.
- 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 (*Onchorhynchus tshawytscha*). *Aquatic Toxicol* 92, 281-287.
- BSEF. Bromine Science and Environmental Forum, www.bsef.com
- Bustnes J.O., Yoccoz N.G., Bangjord G., Polder A., Skaare J.U., 2007. Temporal trends (1986-2004) of organochlorines and brominated flame retardants in tawny owl eggs from Northern Europe. *Environ Sci Technol* 41,8491-8497.
- Cavalheiro J., Prieto A., Monperrus M., Etxebarria N., Zuloaga O., 2013. Determination of polycyclic and nitro musks in environmental water samples by means of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry analysis. *Analytica Chimica Acta* 773, 68–75
- 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. *Science of the Total Environment* 416, 253–260
- Chen S.-J., Feng A.-H., He M.-J., Chen M.-Y., Luo X.-J., Mai B.-X., 2013. Current levels and composition profiles of PBDEs and alternative flame retardants in surface sediments from the Pearl River Delta, southern China: Comparison with historical data. *Sci Total Environ* 444, 205-211.
- Claisse D. (coordination), 2007. Surveillance chimique: Guide de prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques R.INT.DCN-BE/2007.05/ Nantes, 25p.
- Clarke D.B., Bailey V.A., Routledge A., Lloyd A.S., Hird S., Mortimer D.N., Gem M., 2010. Dietary intake estimate for perfluorooctanesulphonic acid (PFOS) and other perfluorocompounds (PFCs) in UK retail foods following determination using standard addition LC–MS/MS. *Food Addit Contam* 27, 530-545.

- Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R., de Boer J., 2006. Hexabromocyclododécanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ Sci Technol* 40, 12, 3679-3688.
- Covaci A., Harrad S., Abdallah M.A.E., Ali N., Law R.J., Herzke D., de Wit C.A., 2011. Novel brominated flame retardants: a review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ Int* 37, 532-556.
- Cunha I., Hoff P., Van de Vijver K., Guilhermino L., Esmans E., De Coen W., 2005. Baseline study of perfluorooctane sulfonate occurrence in mussels, *Mytilus galloprovincialis*, from north-central portuguese estuaries. *Mar Pollut Bull* 50, 1121-1145.
- Darnerud, P-O., Eriksen, G.S., Jóhannesson, T., Larsen, P.B., and Viluksela, M., 2001. Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology. *Environ Health Perspect* 109 (suppl 1), 49-68.
- 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.
- EC 2005a. Risk Assessment Musk Xylene. European Union Risk Assessment Report. Final draft June 2003.
- EC 2005b. 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- \square -2-benzopyran (1,3,4,6,7,8,-hexahydro-4,6,6,7,8,8-hexamethylin-den[5,6-C]pyran (HHCB). European Union Risk Assessment Report. Final draft May 2008
- EC 2008b. Risk assessment 1-(5,6,7,8-Tetrahydro-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-2-naphthyl)ethan-1-one (AHTN). European Union Risk Assessment Report. Final draft May 2008
- Ellis D.A., Martin J.W., De Silva A.O., Mabury S.A., Hurley M.D., Andersen M.P.S., Wallington T.J., 2004. Degradation of fluorotelomer alcohols: a likely atmospheric source of perfluorinated carboxylic acids. *Environ Sci Technol* 38, 3316-3321.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

Gouteux B., Alaeé 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., Alaeé 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., Baini 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 Environmental Research*, sous presse

Guo J.Y., Wu F.C., Mai B.X., Luo X.J., Zeng E.Y., 2007. Polybrominated diphenyl ethers in seafood products of South China. *J Agric Food Chem* 55, 9152-9158.

Haukås M., Hylland K., Nygård T., Berge J.A., Mariussen E., 2010. Diastereomer-specific bioaccumulation of hexabromocyclododecane (HBCD) in a coastal food web, Western Norway. *Sci Total Environ* 408, 5910-5916.

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.

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., Munsch C., Tronczyński J., 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003. *Chemosphere* 64, 296-305.

Johansson A.-K., Sellstroem U., Lindberg P., Bignert A., de Wit C.A., 2011. Temporal trends of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in Swedish Peregrine Falcon (*Falco peregrinus peregrinus*) eggs. *Environ Int* 37, 678-686.

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.

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., Alaeé 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.

Law R.J., Herzke D., Harrad S., Morris S., Bersuder P., Allchin C., 2008. Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs. Chemosphere 73, 223-241.

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. Science of the Total Environment 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.

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.

Martin J.W., Smithwick M.M., Braune B.M., Hoekstra P.F., Muir D.C.G., Mabury S.A., 2004. Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. Environ Sci Technol 38, 373-380.

Maruya K.A., Dodder N.G., Weisberg S.B., Gregorio D., Bishop J.S., Klosterhaus S., Alvarez D.A., Furlong E.T., Bricker S., Kimbrough K.L., Lauenstein G.G., 2013. The Mussel Watch California pilot study on contaminants of emerging concern (CECs): Synthesis and next steps. Mar Pollut Bull <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2013.04.023>.

Miège C., Peretti A., Labadie P., Budzinski H., Le Bizec B., Vorkamp K., Tronczyński J., Persat H., Coquery M., Babut M., 2012. Occurrence of priority and emerging organic compounds in fishes from the Rhone River (France). Anal Bioanal Chem 404, 2721-2735.

Mille G., Asia L., Guiliano M., Malleret L., Doumenq P., 2007. Hydrocarbons in coastal sediments from the Mediterranean sea (Gulf of Fos area, France). Mar Pollut Bull 54, 566-575.

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., Tronczyński J., Héas-Moisan K., Guiot N., Truquet I., 2005. Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les organismes marins. Ed. Ifremer, méthodes d'analyse en milieu marin, 44p. ISBN 2-84433-144-0.

Munsch C., Héas-Moisan K, Venisseau A, Veyrand B, 2011a. PBDEs (Polybrominated Diphenyl Ethers), HBCDs (Hexabromocyclododecanes) and PFCs (Perfluorinated Compounds) in marine shellfish: levels and patterns along the French Coasts. Organohalogen Compd 73, 1969-1972.

Munsch C., Héas-Moisan K., Tixier C., Boulesteix L., Morin J., 2011b. 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., 2011c. 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>.

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.

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

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, 2009. JAMP guidelines for monitoring contamination in biota. 98p.

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

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 JL, 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.
- Salamova A., Hites R.A., 2013. Brominated and chlorinated flame retardants in tree bark from around the globe. *Environ Sci Technol* 47, 349-354.
- Sapozhnikova Y., Liebert D., Wirth E., Fulton M., 2010. Polycyclic musk fragrances in sediments and shrimp tissues. *Polycyclic Aromatic Compounds* 30: 298-308.
- Schiavone A., Kannan K., Horii Y., Focardi S., Corsolini S., 2009. Occurrence of brominated flame retardants, polycyclic musks, and chlorinated naphthalene in seal blubber from Antarctica: comparison to organochlorines. *Mar. Pollut. Bull.* 58, 1415–1419.
- Schmid P., Kohler M., Gujer E., Zennegg M., Lanfranchi M., 2007. Persistent organic pollutants, brominated flame retardants and synthetic musks in fish from remote alpine lakes in Switzerland. *Chemosphere* 67, S16–S21
- Schnell S., Martin-Skilton R., Fernandes D., Porte C., 2009. The interference of nitro- and polycyclic musks with endogenous and xenobiotic metabolizing enzymes in carp: an in vitro study. *Environ. Sci. Technol.* 43, 9458–9464.
- Shi T., Chen S.J., Luo X.J., Zhang X.L., Tang C.M., Luo Y., Ma Y.-J., Wu J.-P., Peng X.-Z., Mai B.-X., 2009. Occurrence of brominated flame retardants other than polybrominated diphenyl ethers in environmental and biota samples from southern China. *Chemosphere* 74, 910-916.
- Sjödin A., Jones R.S., Focant J.F., Lapeza C., Wang R.Y., McGahee III E.E., Zhang Y., Turner W.E., Slazyk B., Needham L.L., Patterson Jr D.G. 2004. Retrospective time trend study of polybrominated diphenyl ether and polybrominated and polychlorinated biphenyl levels in human serum from the United States. *Environ Health Perspect* 112, 654-658.
- 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.
- 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.
- Ueno D., Isobe T., Ramu K., Tanabe S., Alaei M., Marvin C., Inoue K., Someya T., Miyajima T., Kodama H., Nakata H., 2010. Spatial distribution of hexabromocyclododecanes (HBCDs), polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and organochlorines in bivalves from Japanese coastal waters. *Chemosphere* 78, 1213-1219.
- 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
- 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.
- 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
- von der Recke R., Vetter W., 2008. Congener pattern of hexabromobiphenyls in marine biota from different proveniences. *Sci Total Environ* 393, 358-366.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

Annexe 1

Liste des stations de prélèvements des moules et huîtres réalisés en novembre 2012 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
OUEST 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	La Fosse (GiE)	CRASGIG
ARCACHON et LANDES	Bassin d'Arcachon	Les Jacquets (ArB)	CRASGIG
		Ciboure - la Nivelle (NiE)	MYTIEDU
ROUSSILLON	Côte Audoise	Embouchure de l'Hérault (HéB)	MYTIGAL
LANGUEDOC	Etang de Thau	Etang de Thau 4 (ThL)	MYTIGAL
RHONE - FOS	Golfe de Fos	Anse de Carteau 2 (RhD)	MYTIGAL
MARSEILLE et CALANQUES	Rade de Marseille	Pomègues Est (MaB)	MYTIGAL
CORSE EST	Porto-Vecchio	Sant' Amanza (Co)	MYTIGAL

MYTIEDU = *Mytilus edulis*

CRASGIG = *Crassostrea gigas*

MYTIGAL = *Mytilus galloprovincialis*

Annexe 2

Liste des PFC analysés

Abréviation	Nom
PFBA	Perfluorobutanoate
PFPA	Perfluoropentanoate
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
PFOSA	Perfluorooctane sulfonamide

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

Emergent-Mer, *Munschy C.*