



***Niveaux de présence de
certains polluants
émergents dans le milieu
marin***

EMERGENT-MER

Rapport final

**Catherine Munsch, Nathalie Olivier
IFREMER Nantes**

Février 2013

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document présente les résultats finaux de l'action n°15 de la convention IFREMER-ONEMA 2012 portant sur la contamination des mollusques intertidaux du littoral métropolitain par des contaminants organiques émergents persistants. Comme en 2011, les contaminants ciblés dans cette étude sont les retardateurs de flamme bromés polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododécane (HBCD) et les composés perfluorés (PFC). En 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.

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

Les résultats de cette étude contribuent à l'amélioration des connaissances sur les contaminants émergents, en fournissant des données sur leur occurrence en milieu marin.

Les auteurs

Catherine Munsch

Cadre de recherche

catherine.munsch@ifremer.fr

Ifremer

Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie

Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques

Rue de l'Île d'Yeu

BP 21105

44311 Nantes Cedex 3

Nathalie Olivier

Technicienne analyses chimiques

Nathalie.olivier@ifremer.fr

Même affiliation

Les correspondants

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

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

Référence du document : 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.

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., Olivier N.

SOMMAIRE

1	Contexte et objectifs	9
1.1	Contexte.....	9
1.2	Objectifs	9
2	Stratégies et méthodes d'étude.....	9
2.1	Contaminants étudiés	9
2.1.1	Les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE)	9
2.1.2	Les Retardateurs de Flamme Bromés non PBDE	11
2.1.3	L'Hexabromocyclododecane (HBCD)	12
2.1.4	Les composés perfluorés (PFC)	13
2.2	Stratégie de prélèvement.....	14
2.3	Stratégie d'échantillonnage	14
2.4	Préparation et conditionnement des échantillons.....	15
2.5	Protocoles analytiques.....	15
3	Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination	15
3.1	Contamination par des RFB récemment réglementés, les PBDE	15
3.1.1	Niveaux de contamination.....	16
3.1.2	Empreintes	17
3.2	Contamination par les nouveaux RFB.....	18
3.2.1	BTBPE.....	18
3.2.2	DBDPE	19
3.3	Contamination par les RFB historiques	20
3.3.1	HBB	20
3.3.2	BB-153	20
3.4	Contamination par l'HBCD.....	21
3.4.1	Niveaux de contamination.....	21
3.4.2	Empreintes	23
3.5	Analyse comparative de la contamination par les RFB	23
3.6	Contamination par les PFC.....	24
3.6.1	Niveaux	24
3.6.2	Empreintes	25
4	Conclusions et perspectives.....	27
	Annexe 2	34

Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

Munsch C., Olivier N.

Liste des abréviations utilisées

(les sigles anglais ont été le plus souvent conservés)

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 fluorotéromères)

HBB : Hexabromobenzene

HBCD : HexaBromoCycloDodécane

LBCO : Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques

LQ : Limite de Quantification

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

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)

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., 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 (decabromodiphényl ethane), et HBCD (hexabromocyclododécane), et des PFC (composés perfluorés). La distribution géographique de la contamination par ces substances a été étudiée sur 20 sites répartis sur les trois façades maritimes métropolitaines dans des mollusques filtreurs (moules et huîtres) utilisés comme espèces intégratrices de la contamination.

Les concentrations en BDE-47, congénère majoritaire dans nos échantillons, et en *alpha*-HBCD (isomère majoritaire) sont d'un même ordre de grandeur : elles sont comprises entre 0.09 ng g⁻¹ poids sec (Baie d'Arcachon, Atlantique) et 1.11 ng g⁻¹ poids sec (estuaire de la Nivelle, Atlantique), et entre 0.10 ng g⁻¹ poids sec (Baie d'Arcachon) et 1.36 ng g⁻¹ poids sec (estuaire de la Nivelle), respectivement. Les nouveaux RFB, BTBPE et DBDPE, montrent quant à eux des niveaux environ 20 fois inférieurs à ceux du BDE-47 ; les RFB historiques HBB et BB-153 présentent des niveaux 10 fois plus faibles que ceux des nouveaux RFB. Les concentrations en PFOS sont comprises entre 0.68 ng g⁻¹ ps en Baie de Somme (Manche) et 3.33 ng g⁻¹ ps (estuaire de la Loire, Atlantique), les niveaux dans la moitié des échantillons étant inférieurs aux limites de quantification (0.6-0.7 ng g⁻¹ ps).

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). 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 *alpha*-HBCD montre une corrélation forte, suggérant des sources similaires (urbaines et industrielles). Le PFOS présente des niveaux médians identiques sur les 3 façades.

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 *bêta* soit prépondérant, ce composé est présent dans les mollusques majoritairement sous la forme de son isomère *alpha*, 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.

Mots clés (thématique et géographique)

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

Contamination levels of selected emerging pollutants in the marine environment

Munschy C., 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 contaminant, 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 at 20 sampling sites along the main coasts of mainland France.

BDE-47 (the predominant congener in our samples) and *alpha*-HBCD (predominant isomer) concentrations were similar: they were between 0.09 ng g⁻¹ dry weight (dw) (Baie d'Arcachon, Atlantique) and 1.11 ng g⁻¹ dw (Nivelle estuary, Atlantique), and between 0.10 ng g⁻¹ dw (Baie d'Arcachon) and 1.36 ng g⁻¹ dw (Nivelle estuary), respectively. New BFR (BTBPE and DBDPE) concentrations exhibited concentrations that were 20 times lower than those of BDE-47. Historical BFR (HBB and BB-153) concentrations were 10 times lower than those of the new BFRs. PFOS concentrations were between 0.68 ng g⁻¹ dw (Baie de Somme, English Channel) and 3.33 ng g⁻¹ dw (Loire estuary, Atlantique); PFOS concentrations were below the LOQ (0.6-0.7 ng g⁻¹ dw) in 50% of the samples.

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). 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). PFOS median concentrations were similar on the three coastlines.

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 beta-HBCD is the predominant isomer in HBCD technical product, *alpha*-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.

Key words (thematic and geographical area)

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

Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin *Munschy C., 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 que nous avons 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 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. Les données obtenues en 2012 pour les échantillons prélevés en 2011 font suite à celles obtenues pour les échantillons prélevés en 2008 et 2010. 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. En 2012, à titre exploratoire, 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)ethane) et le DBDPE (decabromodiphenyl ethane) 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., 2011b). 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.

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 Quadrigé 2 de l'IFREMER.

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 (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique, « Mussel Watch » français).

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. Les nouveaux RFB (BTBPE et DBDPE) sont présents à des niveaux 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 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 (2008, 2010 et 2011) ont mis en évidence une réduction ou une stabilisation de la contamination des côtes par les RFB PBDE et HBCD, cette diminution étant plus marquée sur les sites les plus contaminés. 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 une augmentation des niveaux en Méditerranée (étang de Thau et delta du Rhône) en 2011, les PFC à longue chaîne carbonée montrent des niveaux stables dans le delta du Rhône. Sur les autres façades, on observe en 2011 des niveaux en PFOS inférieurs à ceux de 2010.

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 d'AQUAREF, 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 Quadriga 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

Munschy 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.

Munschy 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.

Munschy 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

Munschy 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

Munschy 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>.

Contact : cmunschy@ifremer.fr

1 Contexte et objectifs

1.1 Contexte

La présente étude s'inscrit dans une problématique générale d'acquisition de connaissances sur la contamination de l'environnement marin côtier par des 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 que nous avons 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

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 Quadriga 2 de l'IFREMER.

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).

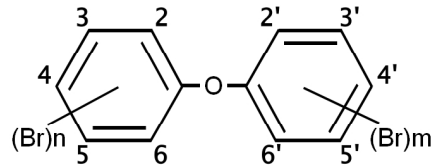


Figure 1: Structure moléculaire de PBDE. Les positions 2,3,4,5,6 de chacun des cycles peuvent être substituées par des atomes de brome.

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 (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
Déca-BDE	5767	7030	6648	7500-10000

Tableau 2 : Quantités (tonnes) de Déca-BDE vendues en Europe entre 2008 et 2011

En milieu marin, ces contaminants organiques hydrophobes persistants se retrouvent au niveau des sédiments ; ils sont bioaccumulables, se biomagnifient 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

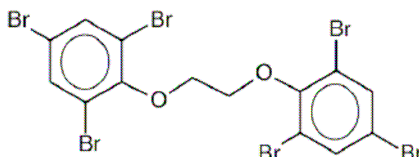


Figure 2: Structure moléculaire du BTBPE

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). 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/>).

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

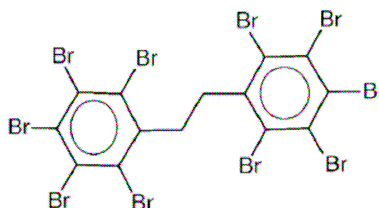


Figure 3: Structure moléculaire du DBDPE

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).

L'**HBB**, hexabromobenzène

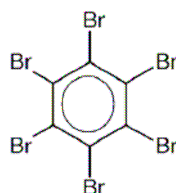


Figure 4: Structure moléculaire de l'HBB

L'HBB (Figure 4) a été utilisée dans la fabrication de papier, bois, textiles, plastiques et objets

électroniques au Japon, où il est actuellement utilisé à des volumes très faibles (350 tons 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/>).

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

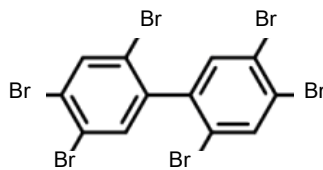


Figure 5: Structure moléculaire du BB-153

Le BB-153 (Figure 5) est le constituant principal de l'hexabromobiphényl technique, l'un des trois mélanges techniques de biphényl 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).

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.

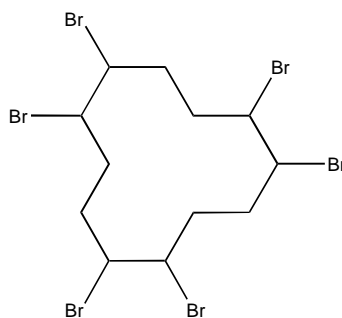


Figure 6: Structure moléculaire de l'HBCD (1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododécane)

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 2011 (Tableau 4) : elles montrent une légère augmentation de l'utilisation en 2011 comparativement à 2009 et 2010.

	2008	2009	2010	2011
HBCD	10897	8913	9280	10000-12500

Tableau 4 : Quantités (tonnes) de HBCD vendues en Europe entre 2008 et 2011 (<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.

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).

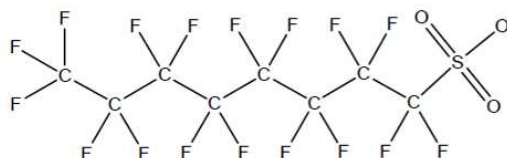


Figure 7 : Structure moléculaire du PFOS ($C_8F_{17}SO_3^-$)

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 sulfonyl fluoride, précurseur utilisé dans la production de PFC par voie électrochimique) depuis 1949 aux Etats-Unis et en Belgique, avec une production totale estimée à 96000 tonnes entre 1972 et 2002 (Paul et al., 2009). Après 2002, 3M ayant cessé sa production, d'autres compagnies ont produit environ 1000 tonnes de POSF par an. L'utilisation du PFOS en Europe est limitée depuis 2007, avec quelques utilisations restant autorisées (Directive 2006/122/ECOF). Un rapport publié par OSPAR (OSPAR, 2006) indique que le revêtement des métaux (chrome en particulier) est à l'origine de la

demande en PFOS et substances dérivées la plus importante en Europe, avec 10000 kg par an. Parmi les usages mineurs, on trouve également l'industrie photographique (1000 kg/an), l'aviation (730 kg/an) et les semi-conducteurs (500 kg/an).

2.2 Stratégie de prélèvement

Afin d'obtenir une couverture spatiale géographiquement représentative, les mollusques ont été prélevés en 2011 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).

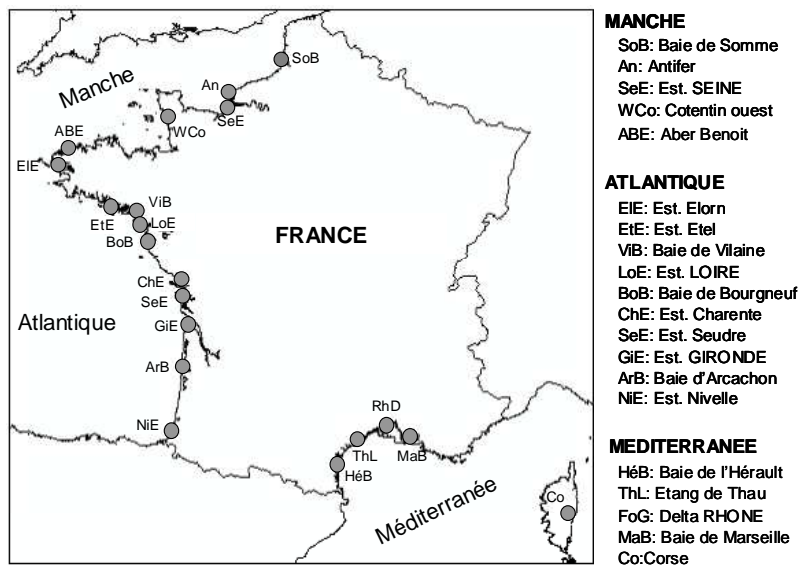


Figure 8: Sites de prélèvements des mollusques intertidaux (moules et huîtres) sur le littoral métropolitain en novembre 2011

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 réseau d'observation de la contamination chimique (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 de RFB (PBDE et autres) 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 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 x 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 +0.2 en 2012).

Les analyses des HBCD (3 isomères alpha-, bêta- et gamma-HBCD) et des composés perfluorés ont été réalisées par le Laberca (Laboratoire d'étude des résidus en contaminants dans les aliments) 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.

3 Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination

3.1 Contamination par des RFB récemment réglementés, les PBDE

Les PBDE recherchés 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} poids sec (ps) déterminées dans les échantillons de mollusques prélevés en 2008, 2010 et 2011 sur l'ensemble du littoral sont présentées sur la Figure 9 pour le BDE-47, composé majoritaire dans nos échantillons. En 2011, elles sont comprises entre 0.09 ng g^{-1} ps dans la Baie d'Arcachon et 1.11 ng g^{-1} ps dans l'estuaire de la Nivelle.

Le Tableau 5 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 BDE-153 était $< \text{LQ}$ dans deux échantillons uniquement. Les concentrations varient de 0.16 ng g^{-1} ps dans la Baie d'Arcachon à 2.06 ng g^{-1} ps dans l'estuaire de la Nivelle (Côte Landaise, Atlantique). Bien que la concentration maximale soit enregistrée sur la façade Atlantique, la concentration (valeur médiane) déterminée dans les échantillons de la façade Méditerranéenne est la plus élevée (0.57 ng g^{-1} ps), les concentrations sur les façades Manche et Atlantique étant similaires (0.31 ng g^{-1} ps et 0.39 ng g^{-1} ps respectivement).

PBDE ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	0.31	0.39	0.57
Max	1.40	2.06	0.97
Min	0.28	0.16	0.31

Tableau 5 : 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 2011

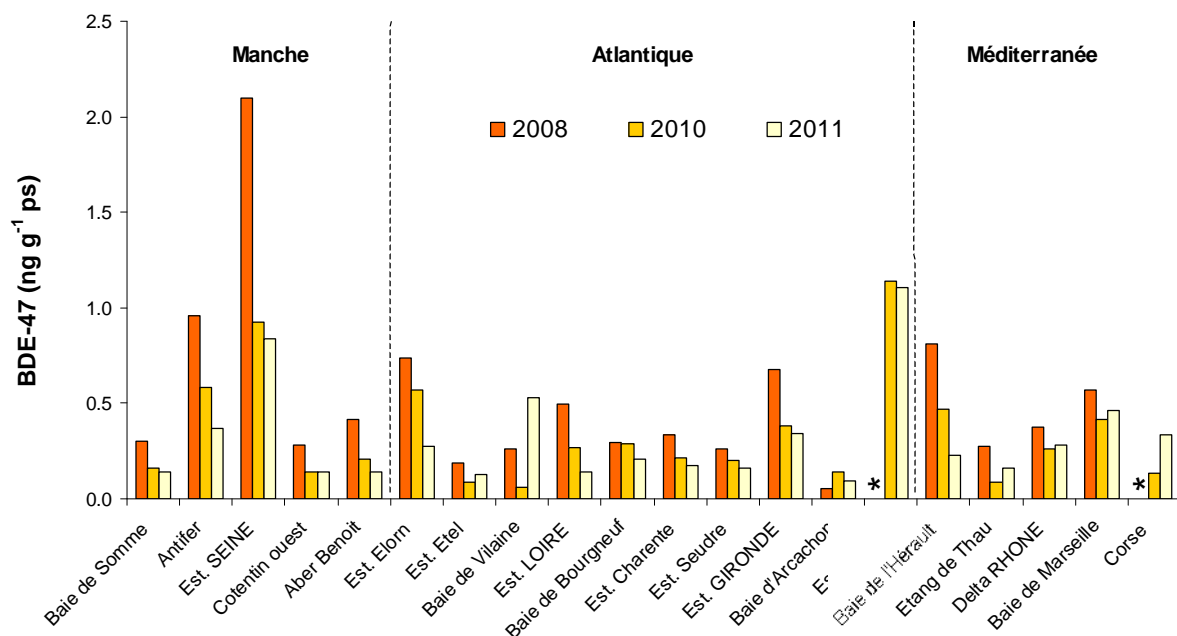


Figure 9 : Concentrations en BDE-47 (ng g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2008, 2010 et 2011.

* : non analysé.

Les concentrations en PBDE déterminées dans les échantillons prélevés en 2011 montrent des valeurs généralement plus faibles que celles déterminées dans les échantillons prélevés aux mêmes sites en 2008 et 2010 (Figure 9). Toutefois, la diminution est moins marquée en Manche entre 2010 et 2011 qu'entre 2008 et 2010. Sur les sites Méditerranéens à l'exception de la Baie de l'Hérault, les

niveaux déterminés en 2011 sont supérieurs à ceux de 2010. A noter les niveaux toujours élevés sur le site de La Nivelles en Atlantique. La diminution globale des concentrations s'inscrit dans une tendance observée globalement depuis le milieu des années 90, en lien avec l'interdiction d'utilisation de certains mélanges techniques de PBDE au niveau européen (Johansson et al., 2006 ; De Boer et al., 2010 ; Johansson et al., 2011).

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 0.1-0.2 ng g⁻¹ poids humide (ph), 0.06-0.25 ng g⁻¹ ph, et 0.2-3 ng g⁻¹ ph 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., 2004 ; Fernandes et al., 2008). Elles sont globalement inférieures à celles observées 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 2011. Ce profil fait 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). Au niveau mondial, les congénères tétra- et penta-bromés sont les plus abondants dans l'environnement (Ramu et al., 2007).

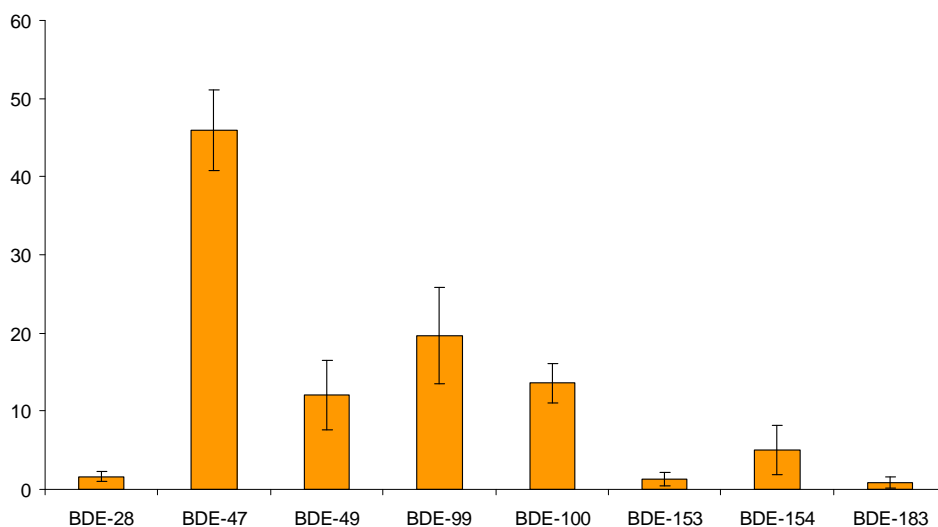


Figure 10 : Profil moyen de contamination en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères majoritaires identifiés dans les échantillons prélevés en novembre 2011 sur l'ensemble des sites étudiés sur les côtes françaises (n=20)

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 1.4). 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 ; Munsch 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 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 11. Les niveaux sont compris entre 5.7 pg g^{-1} ps en Baie de Vilaine (Atlantique) et 111.1 pg g^{-1} ps en estuaire de Seine (Manche). Sur un même site, elles sont entre 2 et 93 fois plus faibles que celles du BDE-47. On n'observe pas de relation significative entre la distribution du BTBPE et celle du BDE-183 (octa-BDE) ni de tout autre BDE. 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 6).

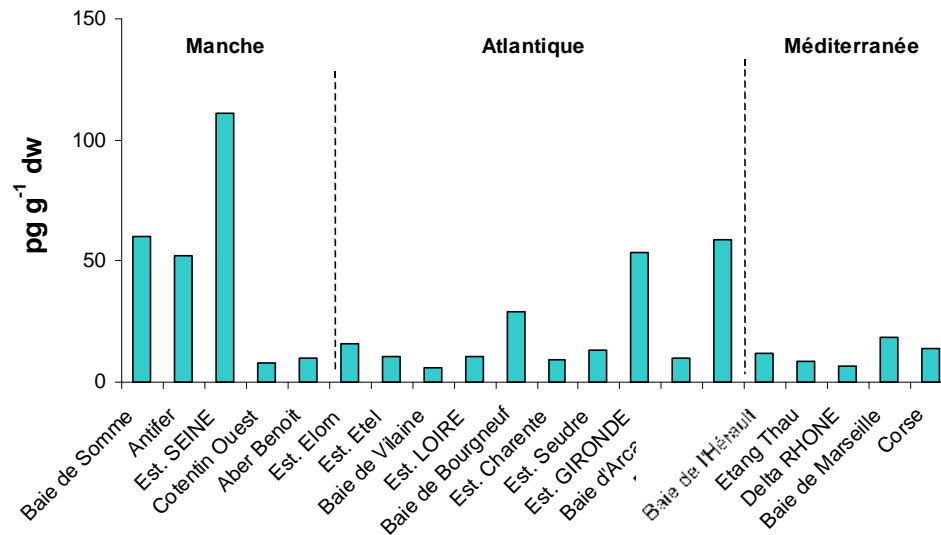


Figure 11 : Concentrations en BTBPE (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2011

BTBPE pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	52.3	12.0	11.7
Max	111.1	59.0	18.8
Min	7.7	5.7	6.9

Tableau 6 : 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 2011

Le BTBPE a été identifié dans diverses matrices abiotiques (air, poussières et mousses d'ameublement en environnement intérieur, atmosphère, sédiment, eau) (Ali et al., 2012 et références citées) et biologiques (zooplancton, moule, poisson, œufs d'oiseaux marins, mammifères marins) (Hoh et al., 2005 ; Law et al., 2006b ; Gauthier et al., 2009 ; Lam et al., 2009 ; Shi et al., 2009 ; Ali et al., 2011 ; Covaci et al., 2011) à des niveaux inférieurs à 5 ng g^{-1} (rapporté aux lipides). Il possède un $\log K_{ow}$ élevé (7.88 Covaci et al., 2011). Il peut également être bioamplifié dans les réseaux trophiques

aquatiques (Law et al., 2006b ; Tomy et al., 2007 ; Wu et al., 2011). 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).

3.2.2 DBDPE

La distribution des concentrations en DBDPE dans les échantillons prélevés en 2011 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 12. Les niveaux sont compris entre 5.6 pg g⁻¹ ps en estuaire de la Seudre (Atlantique) et 33.5 pg g⁻¹ ps dans l'étang de Thau (Méditerranée). Pour un même site, elles sont entre 5 et 71 plus faibles que celles du BDE-47. On n'observe pas de relation significative entre la distribution du DBDPE et celle de tout autre BDE. Les concentrations médianes sont similaires sur les façades Manche et Atlantique, et deux fois plus élevées en Méditerranée (Tableau 7). Toutefois, les différences entre sites sont peu importantes, suggérant plutôt une contamination principalement d'origine diffuse.

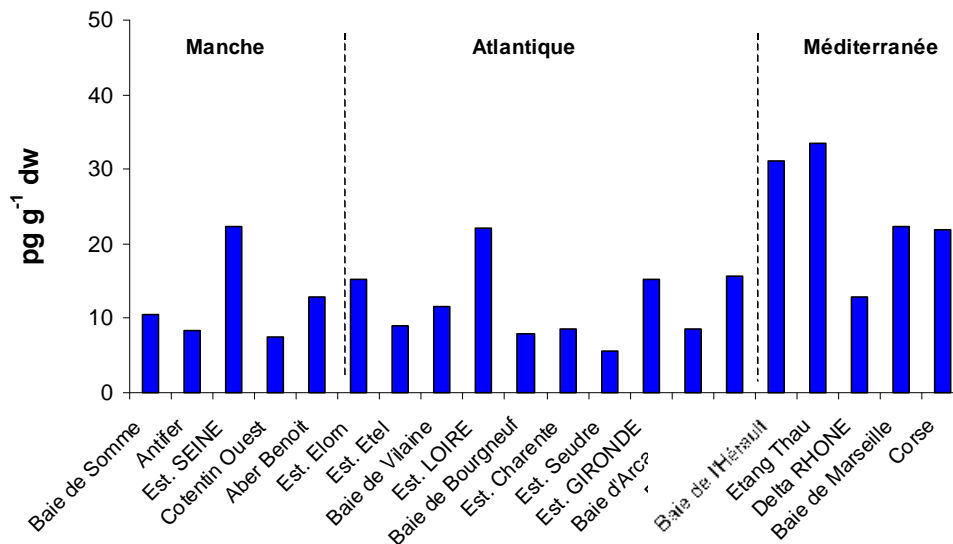


Figure 12 : Concentrations en DBDPE (pg g⁻¹ poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2011

DBDPE pg g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	10.5	10.3	22.3
Max	22.3	22.0	33.5
Min	7.5	5.6	12.8

Tableau 7 : 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 2011

Le DBDPE a été identifié dans les boues d'épuration, les sédiments, les poussières d'intérieur et le biote (poissons, œufs d'oiseaux marins, Ismail et al 2009 ; Gauthier et al., 2009). Ce composé a été retrouvé à des concentrations plus importantes en Europe qu'en Amérique du Nord dans les boues (Ricklund et al., 2008). Récemment, il a été identifié dans les sédiments à des concentrations plus élevées que celles du BDE-209 (Chen 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).

3.3 Contamination par les RFB historiques

3.3.1 HBB

La distribution des concentrations en HBB dans les échantillons prélevés en 2011 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 13. Les niveaux sont compris entre 0.4 pg g^{-1} ps en estuaire de la Nivelle (Atlantique) et 1.7 pg g^{-1} ps sur le site Ouest Cotentin (Manche). Les concentrations médianes sont similaires sur les façades Manche et Méditerranée, et deux fois plus faibles en Atlantique (Tableau 8). Comme pour ce qui est observé pour la plupart des autres contaminants étudiés, on observe les concentrations les plus élevées en estuaire de Seine ainsi que sur les sites sous influence de ses eaux.

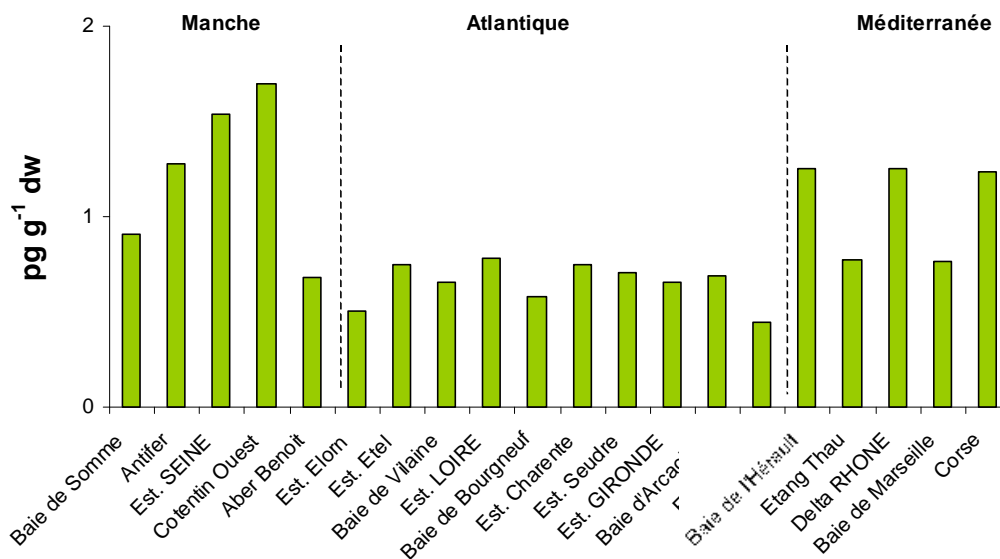


Figure 13 : Concentrations en HBB (pg g^{-1} poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2011

HBB pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	1.3	0.7	1.2
Max	1.7	0.8	1.3
Min	0.7	0.4	0.8

Tableau 8 : 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 2011

L'HBB 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 le biote des Grands Lacs (Gouteux et al., 2008 ; Gauthier et al., 2009), en Chine (Qiu et al., 2010 ; Wu et al., 2010) et en Arctique (Verreault et al., 2007 ; Möller et al., 2011).

3.3.2 BB-153

La distribution des concentrations en BB-153 dans les échantillons prélevés en 2011 sur les différents sites du littoral est présentée sur la Figure 14. Les niveaux sont compris entre 0.2 pg g^{-1} ps dans la Baie d'Arcachon (Atlantique) et 277.1 pg g^{-1} ps dans le delta du Rhône (Méditerranée) (Tableau 9). Si l'on excepte ce site particulièrement contaminé, les concentrations médianes les plus élevées sont tout de même enregistrées en Méditerranée, > Manche > Atlantique.

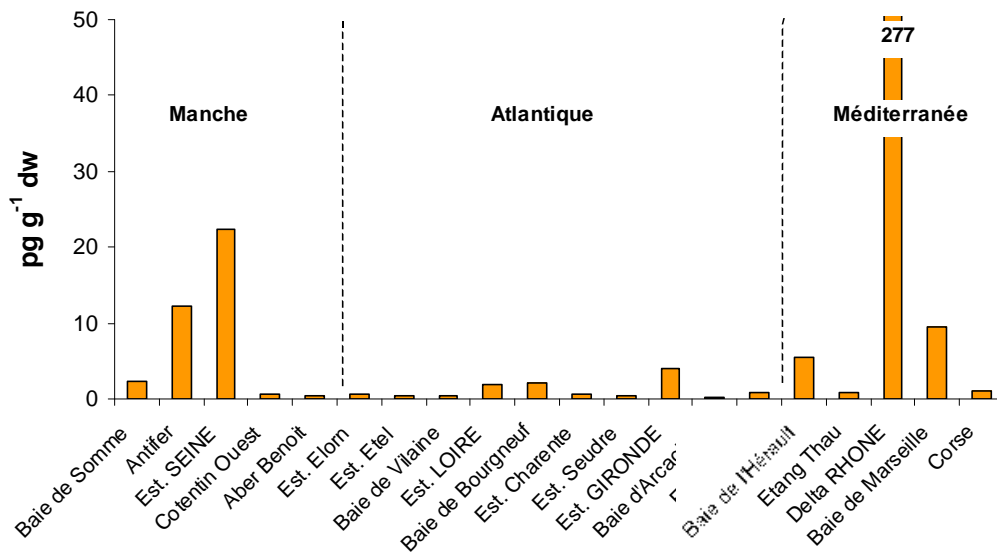


Figure 14 : Concentrations en BB-153 (pg g⁻¹ poids sec) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre 2011

BB-153 pg g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	2.3	0.7	5.5
Max	22.3	3.9	277.1
Min	0.4	0.2	0.9

Tableau 9 : 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 2011

Malgré son interdiction en Amérique du Nord et en Europe depuis plus de 25 ans, 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 et en Espagne, ces derniers présentant des niveaux plus faibles (Guerra et al., 2011).

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 2011 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 poids sec dans la baie d'Arcachon (Atlantique) à 1.36 ng g⁻¹ ps dans l'estuaire de la Nivelle (Landes, Atlantique), qui, comme en 2010, apparaît comme un site particulièrement contaminé sur la façade Atlantique. Malgré la valeur exceptionnelle déterminée sur ce site, les valeurs médianes des concentrations déterminées dans les échantillons de la façade Atlantique sont plus faibles (0.16 ng g⁻¹ ps) que celles des échantillons de Méditerranée ou de Manche (0.42 ng g⁻¹ ps et 0.22 ng g⁻¹ ps, respectivement). Les concentrations médianes, maximales et minimales pour les trois façades sont synthétisées dans le Tableau 10. 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 2011 montrent des

niveaux de contamination inférieurs à ceux de 2008 en particulier pour les sites présentant les concentrations les plus élevées (Manche et Méditerranée, Figure 15). Pour les sites présentant une contamination plus faible, notamment en Atlantique (à l'exception sur site de la Nivelles), les niveaux sont assez stables sur les 3 années. Ceci pourrait indiquer une diminution des apports directs et la stabilité des apports diffus.

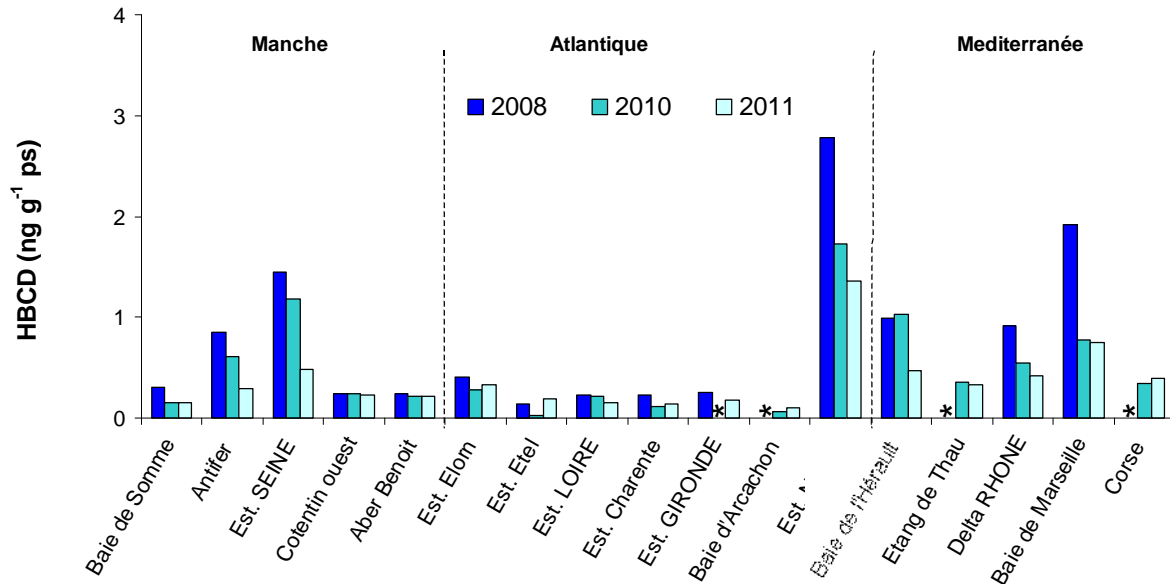


Figure 15 : Concentrations en alpha-HBCD en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2008, 2010 et 2011.
 * : non analysé.

HBCD ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	0.22	0.16	0.42
Max	0.49	1.36	0.75
Min	0.15	0.10	0.32

Tableau 10 : Concentrations médianes, maximales et minimales en alpha-HBCD exprimées en ng g^{-1} poids sec sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2011

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 11 présente les données de contamination de différents mollusques en Europe (Munsch et al., 2013). Les données présentées dans ce tableau sont exprimées par unité de masse humide (ph) ou rapporté 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 détectées à 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 elles restent d'un même ordre de grandeur que celles 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 (Manche)	2011	0.04-0.12 / 0.05	Moules/huîtres	Cette étude
France (Atlantique)	2011	0.02-0.29 / 0.03	Moules/huîtres	Cette étude
France (Méditerranée)	2011	0.04-0.16 / 0.08	Moules	Cette étude
France (tous sites)	2008-2010	0.01-0.55 / 0.07	Moules/huîtres	Munschy et al., 2013
France (tous sites)	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 11 : Comparaison des concentrations (ng g⁻¹ ph ou ng g⁻¹ lipides) en Σ-HBCD dans les mollusques prélevés en 2011 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, *alpha*-, *bêta*-, et *gamma*-HBCD, ce dernier étant prédominant. Dans les mollusques, les trois isomères ont été recherchés. Parmi ces trois isomères, l'*alpha*-HBCD a été retrouvé de façon majoritaire, représentant en moyenne sur l'ensemble des échantillons de 2011 75% de la somme des 3 isomères. La prédominance de l'isomère *alpha* 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 2011);
- 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 inexistantes au niveau national.

Les concentrations en BTBPE et DBDPE montrent des niveaux similaires (valeurs médianes sur l'ensemble des sites de 12.4 pg g⁻¹ ps et 12.8 pg g⁻¹ ps, respectivement), et plus faibles que ceux des PBDE (d'environ un facteur 20 pour le BDE-47, valeur médiane sur l'ensemble des sites de 220 pg g⁻¹ ps). Les niveaux des RFB « historiques » HBB et BB-153 sont quant à eux encore plus faibles (d'un facteur 10 par rapport aux nouveaux BFR), et similaires entre eux (valeurs médianes sur l'ensemble des sites de 0.8 pg g⁻¹ ps et 0.9 pg g⁻¹ ps, respectivement). L'utilisation des PBDE en quantités plus importantes dans le passé et la durée de leur mise sur le marché peuvent vraisemblablement

expliquer ces différences. Il apparaît que les nouveaux RFB étudiés ici présentent des niveaux faibles. 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 en 2012 permettra d'obtenir une deuxième série de données et de confirmer ou non les niveaux et leur distribution sur le littoral.

Les concentrations en alpha-HBCD (valeur médiane sur l'ensemble des sites de $218 \text{ pg g}^{-1} \text{ ps}$) sont similaires à celles du BDE-47, bien que l'utilisation du mélange technique d'HBCD soit supérieure à celle des PBDE penta-bromés.

Au niveau de la distribution géographique de ces composés sur le littoral, les valeurs médianes les plus élevées sont enregistrées sur la façade Méditerranéenne pour tous les composés à l'exception du BTBPE (valeur médiane la plus élevée en Manche). L'estuaire de la Seine apparaît également comme un site présentant des concentrations élevées pour tous les composés. On observe une relation linéaire forte ($r = 0.8$, $p < 0.001$) entre la distribution géographique du BDE-47 et celle de l'alpha-HBCD, qui suggère l'existence de sources communes. 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

Parmi les différents composés perfluorés recherchés, le PFOS (perfluorooctane sulfonate) a été détecté dans 50% des échantillons, à des niveaux compris entre $0.68 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$ en Baie de Somme (Manche) et $3.33 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$ en estuaire de la Loire. Dans l'autre moitié des échantillons, les concentrations sont inférieures aux LOQ, comprises entre 0.6 et $0.7 \text{ ng g}^{-1} \text{ ps}$ (les LOQ sont supérieures à celles obtenues en 2010 en raison d'un changement de la technique de détection). La distribution des concentrations en PFOS exprimées en $\text{ng g}^{-1} \text{ ps}$ déterminées dans les échantillons de mollusques sur l'ensemble du littoral est présentée sur la Figure 16. Cette figure montre qu'en Manche et en Atlantique, les concentrations en PFOS déterminées dans les échantillons de 2011 sont inférieures ou similaires à celles déterminées dans les échantillons de 2010 sur tous les sites. En revanche, sur les sites Etang de Thau et Delta du Rhône en Méditerranée, on observe une augmentation des concentrations en 2011, d'un facteur 2 à 4.

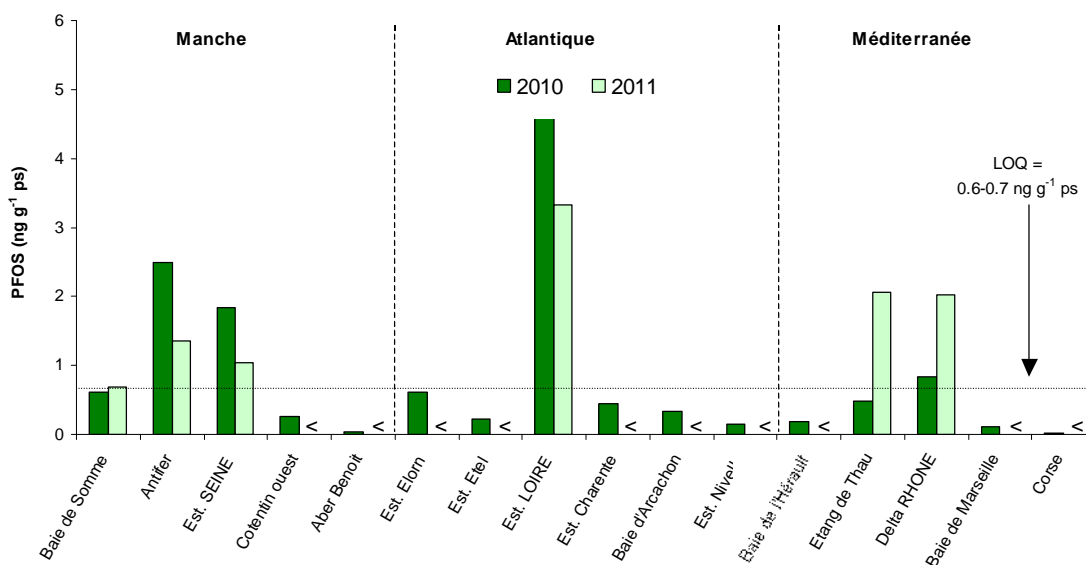


Figure 16 : Concentrations en PFOS en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés au mois de novembre en 2010 et 2011. < : inférieur à la limite de quantification, comprise entre 0.6 et 0.7 ng g^{-1} ps en 2011.

Les valeurs médianes des concentrations (calculées en prenant en compte les limites de quantification pour les valeurs inférieures à celles-ci) sont similaires sur les 3 façades, alors que la concentration maximale (3.3 ng g^{-1} ps) est déterminée sur la côte Atlantique dans l'estuaire de la Loire (Tableau 12).

PFOS ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	0.7	0.7	0.6
Max	1.4	3.3	2.1
Min	< 0.6	< 0.5	< 0.6

Tableau 12 : Concentrations médianes, maximales et minimales en PFOS exprimées en ng g^{-1} poids sec sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2011. Les valeurs médianes ont été calculées en prenant les valeurs < LQ comme égales à LQ.

Très peu d'études concernant la présence de PFC dans les coquillages sont disponibles dans la littérature. Le Tableau 13 (Munsch et al., 2013) présente la comparaison des niveaux de contamination par le PFOS dans les mollusques des côtes françaises en 2011 comparativement à ceux 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 (Manche)	2011	<0.15-0.37 / 0.26	Moules/huîtres	Cette étude
France (Atlantique)	2011	<0.09-0.68 / 0.21	Moules/huîtres	Cette étude
France (Méditerranée)	2011	<0.11-0.41 / 0.34	Moules	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

^a nd: non détecté

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

Tableau 13 : Comparaison des concentrations (ng g^{-1} ph) en PFOS dans les mollusques prélevés en 2011 sur les côtes françaises et dans divers pays européens

3.6.2 Empreintes

En Manche et Atlantique, les profils de contamination font apparaître la prédominance du PFOS sur les autres composés 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 fluorotéломères (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).

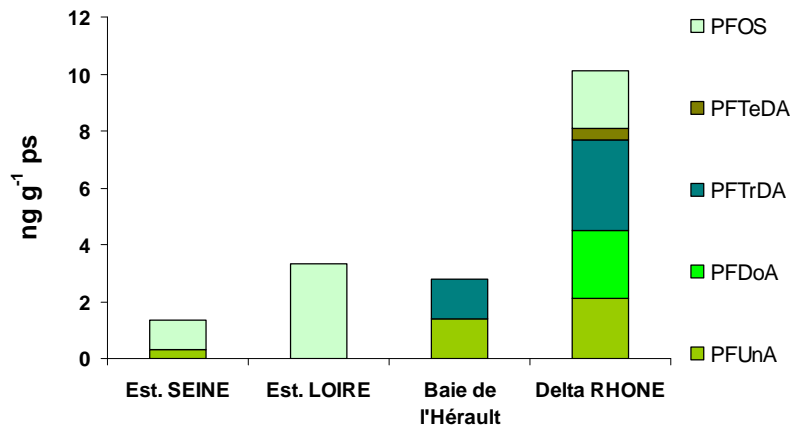


Figure 17 : Profil de contamination des échantillons de mollusques prélevés en 2011 en Manche (estuaire de la Seine), Atlantique (estuaire de la Loire) et Méditerranée (Baie de l'Hérault et Delta du Rhône). La signification des abréviations utilisées pour la dénomination des composés est donnée dans l'Annexe 2.

L'évolution des concentrations des PFCA entre 2010 et 2011 montre des variations contrastées (Figure 18). Globalement, la concentration en PFCA (PFUnA + PFDaA + PFTrDA + PFTeDA) est stable entre les deux années. 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, comme par exemple dans les marsouins communs du Nord de l'Europe, suggérant des apports continus en ces composés dans l'environnement marin (Huber et al., 2012).

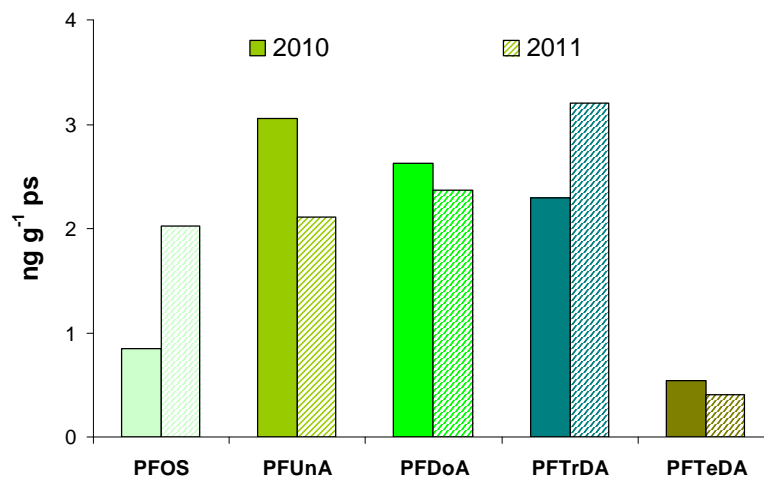


Figure 18 : Evolution des concentrations en PFC dans les échantillons de mollusques prélevés en 2010 et 2011 dans le delta du Rhône. La signification des abréviations utilisées pour la dénomination des composés est donnée dans l'Annexe 2.

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.

En 2012 (prélèvements de 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. 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 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 (2008, 2010 et 2011) ont mis en évidence une réduction ou une stabilisation de la contamination des côtes par les RFB PBDE et HBCD, cette diminution étant plus marquée sur les sites les plus contaminés. 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 une augmentation des niveaux en Méditerranée (étang de Thau et delta du Rhône) en 2011, les PFC à longue chaîne carbonée montrent des niveaux stables dans le delta du Rhône. Sur les autres façades, on observe en 2011 des niveaux en PFOS inférieurs à ceux de 2010.

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., Mannetje A., Coakley J., Douwes J., Covaci A., 2012. Occurrence of alternative flame retardants in indoor dust from New Zealand: indoor sources and human exposure assessment. *Chemosphere* <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.100>.
- 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.
- Bethune C., Nielsen J., Julshamn K., 2004. Current levels of primary polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Norwegian seafood. *Organohalogen Compd* 66, 3814-3819.
- 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.
- Bossi R., Strand J., Sortkjaer O., Larsen M.M., 2008. Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments. *Environ Int* 34, 443-450.
- Browne E.P., Stapleton H.M., Kelly S.M., Tilton S.C., Gallagher E.P., 2009. In vitro hepatic metabolism of 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE-99) in Chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*). *Aquatic Toxicol* 92, 281-287.
- 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.
- 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.
- De Boer J., Dao Q.T., van Leeuwen S.P.J., Kotterman M.J.J., Schobben J.H.M., 2010. Thirty year monitoring of PCBs, organochlorine pesticides and tetrabromodiphenylether in eel from The Netherlands. *Environ Pollut* 158, 1228-1236.
- 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.

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.

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., Alae M., Mabury S.A., Pacepavicius G., Muir D.C.G., 2008. Polymeric brominated flame retardants: are they a relevant source of emerging brominated aromatic compounds in the environment? *Environ Sci Technol* 42, 9039-9044.

Guerra P., Alae M., Jiménez B., Pacepavicius G., Marvin C., MacInnis G., Eljarrat E., Barceló D., Champoux L., Fernie K., 2011. Emerging and historical brominated flame retardants in peregrine falcon (*Falco peregrinus*) eggs from Canada and Spain. *Environ Int* 40, 179-186.

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.

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.

Ismail N., Gewurtz S.B., Pleskach K., Whittle D.M., Helm P.A., Marvin C.H., Tomy G.T., 2009. Brominated and chlorinated flame retardants in Lake Ontario, Canada, lake trout (*Salvelinus namaycush*) between 1979 and 2004 and possible influences of food-web changes. *Environ Toxicol Chem* 28, 910-920.

Johansson I., Moisan K., Guiot N., Truquet I., Munschy C., Tronczyński J., 2006. Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in mussels from selected French coastal sites: 1981-2003. *Chemosphere* 64, 296-305.

- 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.
- Kierkegaard A., Björklund J., Friden U., 2004. Identification of the flame retardant decabromodiphenyl ethane in the environment. *Environ Sci Technol* 38, 3247-3253.
- Lam J.C.W., Lau R.K.F., Murphy M.B., Lam P.K.S., 2009. Temporal trends of hexabromocyclododecanes (HBCDs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and detection of two novel flame retardants in marine mammals from Hong Kong, South China. *Environ Sci Technol* 43, 6944-6949.
- Law R.J., Allchin C.R., de Boer J., Covaci A., Herzke D., Lepom P., Morris S., Tronczynski J., de Wit C., 2006a. Levels and trends of brominated flame retardants in the European and Greenland environments. *Chemosphere* 64, 187-208.
- Law K., Halldorson T., Danell R., Stern G., Gewurtz S., Alaei M., Marvin C., Whittle M., Tomy G., 2006b. Bioaccumulation and trophic transfer of some brominated flame retardants in a Lake Winnipeg (Canada) food web. *Environ Toxicol Chem* 25, 2177-2186.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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>.

- 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.
- OSPAR, 2006. Hazardous Substances Series: OSPAR Background Document on Perfluorooctane Sulphonate (PFOS) OSPAR Commission ISBN 1-905859-03-1, Publication Number: 269/2006.
- 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.
- 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.
- 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.
- Salamova A., Hites R.A., 2013. Brominated and Chlorinated Flame Retardants in Tree Bark from Around the Globe. *Environ Sci Technol* 47, 349-354.
- 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.
- 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 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.

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.

Yang R., Wei H., Guo J., Li A., 2012. Emerging brominated flame retardants in the sediment of the Great Lakes. *Environ Sci Technol* 46, 3119-3126.

Zhang X.-L., Luo X.-J., Chen S.-J., Wu J.-P., Mai B.-X., 2009. Spatial distribution and vertical profile of polybrominated diphenyl ethers, tetrabromobisphenol A, and decabromodiphenylethane in river sediment from an industrialized region of South China. *Environ Pollut* 157, 1917-1923.

Annexe 1

 Liste des stations de prélèvements des moules et huîtres réalisés
 en novembre 2011 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'Étel	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.*