



Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

EMERGENT-MER

Synthèse du Rapport 2013

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

IFREMER Nantes

Février 2014

Contexte général

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

Les contaminants ciblés dans cette étude sont des contaminants organiques hydrophobes qui présentent des caractéristiques de persistance, bioaccumulation et toxicité. Ainsi, les contaminants retardateurs de flamme bromés (RFB) polybromodiphényléthers (PBDE, substance prioritaire dangereuse de la DCE) et hexabromocyclododecane (HBCD, substance prioritaire dangereuse de la DCE depuis 2013), et composés perfluorés (PFC) incluant les PFOS (dont le PFOS, substance prioritaire dangereuse de la DCE depuis 2013), ainsi que les PFCA (acides perfluorocarboxyliques) et PFSA (sulfonates perfluorés) comportant de 4 à 14 atomes de carbone, ont été déterminés dans des échantillons de mollusques intertidaux sur l'ensemble du littoral métropolitain. Les données obtenues en 2013 pour les échantillons prélevés en 2012 font suite à celles obtenues pour les échantillons prélevés en 2008, 2010 et 2011. Ces substances font partie de diverses listes de substances prioritaires et représentent des familles de contaminants chimiques dont les usages et/ou la régulation en termes d'émission ou de production diffèrent. Depuis 2012, les contaminants ciblés ont été étendus aux composés utilisés en remplacement des PBDE interdits d'usage depuis 2004 (penta- et octa-BDE) : le BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)éthane) et le DBDPE (decabromodiphényl éthane) respectivement. Ces deux composés sont classés comme des RFB émergents ; on ne dispose que de très peu de données sur leurs niveaux sur les côtes françaises (Munsch et al., 2011). En parallèle, des RFB historiques, c'est à dire utilisés dans le passé, (HBB -hexabromobenzène et BB-153 - 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle) classés comme RFB émergents ont été également recherchés. En 2013, les muscs synthétiques, composés aromatiques industriels utilisés au lieu des muscs naturels plus coûteux dans de nombreux produits d'hygiène (parfums, shampoings, savons...) et d'entretien ménager ont également été recherchés. Peu d'informations sont disponibles sur la contamination des côtes françaises par ces produits d'hygiène et le débat reste controversé en ce qui concerne les risques pour l'environnement et la santé. Après une première étape de mise au point de la méthode analytique, quatre muscs synthétiques, ont donc été recherchés sur une sélection d'échantillons de mollusques prélevés dans le cadre du ROCCH (Réseau d'Observation de la Contamination Chimique, « Mussel Watch » français) : deux muscs nitrés, le musc xylène (MX) et le musc cétone (MK) et deux muscs polycycliques, galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN). Ces quatre muscs synthétiques constituaient 95 % du marché des muscs synthétiques en 2004. De plus, le musc xylène (MX), considéré comme une substance potentiellement persistante, bioaccumulable et toxique, est inscrit depuis 1998 sur la liste des substances prioritaires dans le cadre de la protection de l'environnement marin selon la Commission OSPAR (Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est). Ce composé a récemment été également inscrit dans l'annexe III de la Directive Européenne Cadre sur l'Eau comme substance soumise à révision pour leur possible identification comme substance prioritaire ou comme substance dangereuse prioritaire (Directive 2008/105/CE).

Objectifs généraux

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

Les objectifs spécifiques étaient principalement de :

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

Méthodologie

La stratégie d'étude choisie s'appuie sur des stratégies de prélèvement (choix des sites géographiques, choix des espèces, période) et d'échantillonnage robustes, ainsi que sur des méthodes analytiques éprouvées. Ainsi, afin d'obtenir une couverture spatiale géographiquement représentative, les mollusques ont été prélevés en 2011 sur une vingtaine de sites répartis sur les trois façades maritimes du littoral métropolitain : Manche, Atlantique et Méditerranée. Les zones estuariennes majeures ont ainsi été couvertes (apports anthropiques continentaux), de même que des zones placées sous plus faible influence des apports anthropiques d'origine continentale. Ces sites bénéficient de la connaissance de terrain et de l'expérience acquise à l'IFREMER dans le cadre du ROCCH.



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

Les mollusques choisis sont les mollusques filtreurs moule (*Mytilus edulis* ou *Mytilus galloprovincialis*) ou huître (*Crassostrea gigas*). Ces espèces sont utilisées comme matrices intégratrices de la contamination et sont recommandées par la Commission OSPAR pour le suivi des niveaux et tendances de la contamination chimique. Ils constituent de bons indicateurs de la contamination de l'environnement : fixes, ils sont représentatifs de la contamination de leur environnement proche, ils bioaccumulent les contaminants hydrophobes et dégradent pas (ou peu) les contaminants étudiés dans cette étude. Afin de s'affranchir des variations de concentrations en contaminants liées à la physiologie de l'animal, les mollusques sont collectés en dehors de la période de reproduction (novembre). Ces spécifications sont détaillées dans les lignes directrices OSPAR pour la surveillance des contaminants dans le biote (OSPAR, 2009) et dans le document de prescription Ifremer pour le prélèvement d'échantillons marins pour l'analyse des contaminants chimiques (Claisse, 2007).

Principaux acquis

La distribution géographique des niveaux de contamination montre une contamination plus élevée (valeurs médianes) en Méditerranée pour la majorité des RFB, l'estuaire de la Seine sur la façade Manche étant également un site présentant des concentrations élevées pour tous les composés. Parmi les RFB, les PBDE et l'HBCD montrent les niveaux les plus élevés, et d'un même ordre de grandeur. Leur distribution géographique est comparable, suggérant des sources similaires. Les concentrations les plus élevées sont associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle (estuaires de Seine, de la Nivelle, Baie de Marseille...). A noter l'observation d'une forte augmentation généralisée du HBB entre 2011 et 2012, qui restera à confirmer par la suite, ainsi qu'une forte singularité du BB-153 au niveau du delta du Rhône. Les nouveaux RFB (BTBPE et DBDPE) sont présents à des niveaux 13 à 20 fois plus faibles selon les sites. Le PFOS montre des concentrations globalement similaires sur les 3 façades, et d'un même ordre de grandeur que celles des PBDE et HBCD. Les échantillons de la façade Méditerranéenne se distinguent par un profil en PFC particulier aux sites Baie de l'Hérault et delta du Rhône : le PFOS n'est pas le PFC majoritaire, les PFCA à longues chaînes carbonées présentent en effet des niveaux plus élevés. Les différences de profils observés entre ces sites et ceux des autres façades suggèrent l'influence de sources industrielles en Méditerranée. Les données acquises au cours des trois années passées (2010, 2011 et 2012) ont mis en évidence une stabilisation de la contamination des côtes par les RFB PBDE et HBCD. La contamination par les nouveaux RFB est faible comparativement aux autres RFB ; les données acquises à l'avenir permettront de renseigner sur l'évolution de la contamination par ces composés. Parmi les PFC, le PFOS montre également des niveaux globalement stables en 2010 et 2012. En Méditerranée (delta du Rhône), les PFC à longue chaîne carbonée montrent des niveaux croissants entre 1998 et 2004 suivis d'une diminution puis d'une stabilisation depuis 2010.

Cette étude a également permis de faire un premier état des lieux de la contamination du littoral par les muscs synthétiques sur huit stations en zones estuariennes et un site de référence en Corse. Deux muscs polycycliques, galaxolide (HHCB) et tonalide (AHTN) ont été identifiés dans tous les échantillons à des concentrations supérieures à la LQ et pouvant atteindre respectivement en Baie de Seine des concentrations de 28 et 6 ng g⁻¹ ps (valeur médiane : 6 et 1 ng g⁻¹ ps). Les niveaux de contamination observés pour les deux muscs nitrés étudiés (musc xylène et musc cétone – valeur médiane : 0.1 et 0.2 ng g⁻¹ ps) sont nettement inférieurs à ceux observés pour les muscs polycycliques. Les concentrations observées sur le littoral sont très hétérogènes : la Baie de Seine apparaît comme la plus impactée par les muscs synthétiques. Les résultats acquis concourent à l'amélioration des connaissances sur les polluants émergents, s'inscrivant ainsi dans le contexte plus général concernant les substances émergentes au sein du Plan National sur les Micropolluants dans les milieux aquatiques, également en lien avec le réseau européen NORMAN. Ainsi, les résultats mettent à disposition des informations sur l'occurrence de substances émergentes au niveau national en milieu marin, et permettent de définir des actions prioritaires pour le suivi de ces substances dans l'environnement, notamment sur le choix des substances à étudier. Les données constituent une base environnementale pour le suivi des niveaux et tendances de la contamination des zones côtières par les substances émergentes.

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

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont été archivés dans la base de données Quadrigé 2 de l'IFREMER, permettant ainsi leur pérennisation et leur accès selon les modalités d'accès à la base. Pour les substances concernées, ces données pourront être comparées aux Normes de Qualité Environnementales (NQE) dans le biote, en veillant toutefois au fait que les NQE sont le plus souvent définies pour des niveaux trophiques supérieurs à celui des mollusques (poissons).

Pour en savoir plus

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

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

Munsch C., Olivier N., 2012. Acquisition de connaissances sur les niveaux de présence de certains

polluants émergents dans le milieu marin - Rapport convention ONEMA-IFREMER 2012, 28 pages.
Munsch C., Olivier N., 2013. Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin – Emergent-Mer. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2012, 34 pages.
Munsch C, Marchand P, Veyrand B, 2012. Utilization of archived samples to assess the levels and trends of emerging contaminants (HBCDs, PFCs) in marine shellfish from the French coasts. Organohalogen compounds, 74, 536-539. http://www.dioxin20xx.org/ohc_database_search.htm
Munsch C., Marchand P., Venisseau A., Veyrand B., Zendong Z., 2013. Levels and trends of the emerging contaminants HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds) in marine shellfish along French coasts. Chemosphere, 91, 233-240.

Contact : cmunschy@ifremer.fr