



Niveaux de présence de contaminants émergents dans le milieu marin

*PCDD/F, PBDE, HBCD dans les
mollusques marins*

Rapport final

*Catherine Munsch, Karine Héas-Moisan, Elie Metayer
IFREMER Nantes*

Avril 2010

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document présente les résultats finaux de l'action n°6 de la convention IFREMER-ONEMA 2009 portant sur la contamination des mollusques intertidaux du littoral métropolitain par des contaminants organiques hydrophobes persistants. Les contaminants ciblés dans cette étude prospective sont les dioxines et furannes (PCDD/F) et les retardateurs de flamme bromés PBDE et HBCD.

Cette étude d'une durée de un an a été coordonnée et réalisée par le LBCO de l'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 plus particulièrement sur des substances émergentes non suivies en routine dans les programmes de surveillance et pour lesquelles très peu de données pour le milieu marin sont disponibles au niveau national.

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

Les auteurs

Catherine Munsch

Cadre de recherche

catherine.munsch@ifremer.fr

Ifremer

Département Biogéochimie et Ecotoxicologie

Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques

Rue de l'Île d'Yeu

BP 21105

44311 Nantes Cedex 3

Karine Héas-Moisan / Elie Metayer

Techniciens analyses chimiques

karine.moisan@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., 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.

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, tableau de données

NIVEAUX DE PRESENCE DE CONTAMINANTS EMERGENTS DANS LE MILIEU MARIN

Synthèse finale

Munschy C., Héas-Moisan K., Metayer E.

Sommaire

Résumé	4
Abstracts	5
Synthèse pour l'action opérationnelle.....	6
Corps du document	7

NIVEAUX DE PRESENCE DE CONTAMINANTS EMERGENTS DANS LE MILIEU MARIN

Munschy C., Héas-Moisan K., Metayer E.

Résumé

Résumé

La présente étude a 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 les polychlorodibenzo-*p*-dioxines et les polychlorodibenzofurannes (PCDD/F), ainsi que deux familles chimiques de retardateurs de flamme bromés, les polybromodiphényléthers (PBDE) et l'hexabromocyclododécane (HBCD). La distribution géographique de la contamination par ces substances a été étudiée sur 25 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 PCDD/F sont comprises entre 11 pg g⁻¹ poids sec sur la côte Atlantique et 86 pg g⁻¹ poids sec en Manche. Les concentrations en PBDE (exprimées comme la somme des 7 congénères recommandés par OSPAR) et en HBCD (isomère *alpha*) sont comprises entre 196 pg g⁻¹ poids sec sur la côte Atlantique et 3688 pg g⁻¹ poids sec en Manche, et entre 51 pg g⁻¹ poids sec et 2677 pg g⁻¹ poids sec en Atlantique, respectivement. Les résultats obtenus indiquent que pour les trois familles de contaminants, les échantillons provenant des sites des façades Manche et Méditerranée présentent des niveaux de contamination globalement plus élevés que ceux des échantillons de la façade Atlantique, en lien avec les apports d'origines urbaine et industrielle.

Les empreintes moyennes de contamination en PCDD/F montrent des profils caractéristiques des mollusques avec une prédominance des congénères 2,3,7,8-TCDF et l'OCDD. Toutefois, des différences régionales sont observées, permettant de rapprocher les empreintes des sources des PCDD/F émises à l'atmosphère. Les profils de contamination en PBDE sont dominés par les congénères tétra- et penta-bromés BDE-47, BDE-99, et BDE-100, ces congénères étant présents de façon ubiquiste dans les échantillons de l'environnement. 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.

En terme de tendance temporelle, les données obtenues dans cette étude indiquent une stabilisation des concentrations en PCDD/F et une diminution des concentrations en PBDE. Ces tendances s'inscrivent dans les tendances observées globalement en Europe, et sont liées aux régulations sur les émissions ou l'utilisation des composés étudiés.

MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE)

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

CONTAMINATION LEVELS OF EMERGING CONTAMINANTS IN THE MARINE ENVIRONMENT

Munschy C., Héas-Moisan K., Metayer E.

Abstract

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 polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans (PCDD/Fs), and two chemical classes of brominated flame retardants, polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecane (HBCD). The geographical distribution of the contamination was studied in filter-feeding molluscs (mussels and oysters) used as bioindicators of contamination and collected at 25 sampling sites along the main coasts of mainland France.

PCDD/F concentrations were between 11 pg g⁻¹ dry weight on the Atlantic coast and 86 pg g⁻¹ dry weight in the English Channel. PBDE (expressed as the sum of the OSPAR 7 priority congeners) and HBCD (alpha isomer) concentrations were between 196 pg g⁻¹ dry weight on the Atlantic coast and 3688 pg g⁻¹ dry weight in the English Channel, and between 51 pg g⁻¹ dry weight et 2677 pg g⁻¹ dry weight on the Atlantic coast respectively. The results show that samples from the English Channel and the Mediterranean coast are more contaminated by all classes of contaminants than those from the Atlantic coast, in relation to inputs from urban and industrial activities.

PCDD/F average congener patterns are characteristic of molluscs, with the predominance of 2,3,7,8-TCDF and OCDD. However, regional differences were observed, enabling us to associate them with local emission sources to the atmosphere. PBDE congener patterns were dominated by the tetra- and penta- brominated congeners BDE-47, BDE-99 and BDE-100, these congeners being ubiquitous in environmental samples. 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 assimilations and metabolismation in biota depending on isomers.

Regarding temporal trends, the data obtained in this study indicate a levelling-off in PCDD/F concentrations and a decrease in PBDE concentrations. This trends are in accord with those generally observed in Europe, in relation to regulations on emissions or utilisation of the study compounds.

Key words (thematic and geographical area)

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

NIVEAUX DE PRESENCE DE CONTAMINANTS EMERGENTS DANS LE MILIEU MARIN

Munschy C., Héas-Moisan K., Metayer E.

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. Par substance émergente (au sens de la définition donnée par le réseau européen NORMAN), on entend 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 polychlorodibenzo-p-dioxines et furannes (PCDD/F), et certains contaminants retardateurs de flamme bromés (polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododecane (HBCD) 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.

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 PCDD/F, PBDE, HBCD 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 nouvelles dans un objectif de suivi temporel de la contamination ;
- 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 2008 sur 25 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

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 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 qui seront développées dans le biote.

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.

Contact : cmunsch@ifremer.fr

[Tous les articles scientifiques et techniques, communications scientifiques, doivent comporter la formule suivante sous forme de remerciements en fin de publication ou d'articles : « L'auteur (ou les auteurs) remercie(nt) l'Office national de l'eau et des milieux aquatiques (partenariat ONEMA – XXX 200X) pour sa participation ». Des adaptations peuvent être proposées au correspondant Onema.]

NIVEAUX DE PRESENCE DE CONTAMINANTS EMERGENTS DANS LE MILIEU MARIN
Munschy C., Héas-Moisan K., Metayer E.

Corps du document

1. Contexte et objectifs

- 1.1 Contexte
- 1.2 Objectifs

2. Stratégie et méthodes d'étude

- 2.1 Contaminants étudiés
 - 2.1.1 **Les dioxines et furannes (PCDD/F)**
 - 2.1.2 **Les polybromodiphényléthers (PBDE)**
 - 2.1.3 **L'hexabromocyclododécane (HBCD)**
- 2.2 Stratégie de prélèvement
- 2.3 Stratégie d'échantillonnage
- 2.4 Préparation et conditionnement des échantillons
- 2.5 Protocoles analytiques

3. Résultats

- 3.1 Contamination par les PCDD/F
- 3.2 Contamination par les PBDE
- 3.3 Contamination par l'HBCD

4. Conclusions et perspectives

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. Par substance émergente (au sens de la définition donnée par le réseau européen NORMAN), on entend 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 polychlorodibenzo-*p*-dioxines et furannes (PCDD/F), et certains contaminants retardateurs de flamme bromés (polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododecane (HBCD) 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. 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.

1.2 Objectifs

Les objectifs de cette étude étaient de :

- Déterminer les niveaux de contamination en PCDD/F, PBDE, HBCD 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 le lien avec les sources potentielles ;
- Apporter des données nouvelles dans un objectif de suivi temporel de la contamination ;
- Permettre l'accès à ces informations par la bancarisation des données dans la base Quadrigé 2 de l'IFREMER.

A terme, ces données pourront être valorisées par une publication scientifique.

2. Stratégies et méthodes d'étude

2.1 Contaminants étudiés

2.1.1 Les dioxines et furannes (PCDD/F)

Les dioxines (polychlorodibenzo-*p*-dioxines ou PCDD) et furannes (polychlorodibenzofurannes ou PCDF) regroupent un ensemble de molécules tricycliques substituées par 1 à 8 atomes de chlore (Figure 1). Il existe en théorie 75 congénères possibles de PCDD, et 135 congénères de PCDF. Seuls 17 congénères substitués en position 2,3,7,8 sont habituellement recherchés, car ils sont reconnus comme préoccupants pour l'environnement du fait de leur plus grande toxicité.

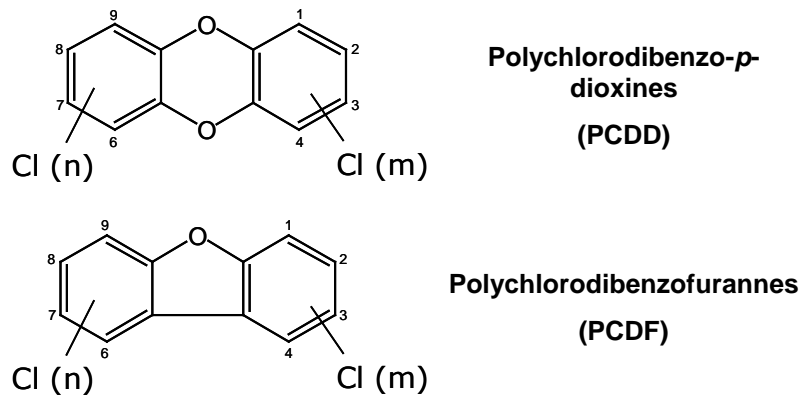


Figure 1: Molécules de PCDD et PCDF. Les positions 1,2,3,4,6,7,8,9 peuvent être substituées par des atomes de chlore

Les dioxines et furannes sont des composés très stables (leur demi-vie dans les sédiments de la Baltique a été estimée entre 6250 ans et 100 000 ans selon les congénères, Sinkkonen et al. 2000), non polaires, lipophiles (log K_{ow} compris entre 6,46 et 9,31), persistants et toxiques. Ils s'accumulent dans les organismes (facteur de bioconcentration (BCF) entre 2000 et 9000) et se biomagnifient le long des chaînes alimentaires. Les dioxines et furannes font partie de la liste des POP (Polluants Organiques Persistants) de l'UNEP (United Nations Environment Programme), et de la liste des substances prioritaires OSPAR (Commission d'Oslo et de Paris).

Toute combustion de matière organique en présence de chlore peut conduire à la formation de dioxines et furannes. Les PCDD et PCDF sont ainsi introduites de façon non intentionnelle dans l'environnement au cours de processus de combustion (chauffage, incinération déchets), de divers procédés industriels (fabrication de produits chimiques chlorés, blanchiment pâte à papier, métallurgie), ou de phénomènes naturels (feux de forêts). Toutefois, les niveaux de présence des dioxines liés à des phénomènes naturels sont mal connus et restent nettement inférieurs à ceux issus de l'activité humaine.

Un inventaire des émissions totales atmosphériques de dioxines et furannes a été réalisé par différents pays de l'UNEP pour l'année 1995. Les données disponibles indiquent que la France était au second rang des 32 pays européens pris en compte dans l'inventaire (Pacyna et al., 2003). Grâce aux progrès réalisés dans le domaine de l'incinération des déchets et des industries du fer et de l'acier, les émissions atmosphériques en France ont chuté de 88% depuis 1990, pour atteindre 220 g I-TEQ pour l'année 2005 (CITEPA, 2007). Les sources principales à l'atmosphère sont issues des industries (45%), de la production d'énergie (43% incluant l'incinération de déchets), et des activités résidentielles et tertiaires (10%).

Les effets toxiques des PCDD/F sur les organismes vivants dépendent de l'espèce considérée et varient également en fonction des différents congénères. Ces effets ont été étudiés essentiellement chez les mammifères. Ils incluent des effets immunotoxiques, hépatotoxiques, des effets sur la reproduction, des effets cancérigènes et teratogènes ainsi que des perturbations endocriniennes. La 2,3,7,8-TCDD (ou « la » dioxine) est reconnue comme étant la substance la plus toxique jamais produite et cancérigène chez l'homme. Récemment, l'effet des contaminants apparentés aux dioxines (dioxines, furannes et PCB apparentés) a été mis en évidence sur le développement et la survie d'œufs d'anguilles, mettant en cause directement ces composés dans le déclin des populations (Palstra et al. 2006).

Quelle que soit la forme finale sous laquelle s'expriment les effets toxicologiques de ces molécules, leur mode d'action initial dans un organisme est le même : il correspond à la fixation et à l'activation du récepteur Ah (aryl-hydroxylase). Ce mode d'action commun a conduit à l'adoption de Facteurs d'Equivalents Toxiques (ou TEF) propres à chaque congénère, qui permettent d'exprimer les concentrations en équivalents toxiques ou TEQ. Les TEF sont déterminés à partir d'un ensemble de données de toxicité obtenues *in vivo* et *in vitro*.

$$TEQ = \sum (C_i \times TEF_i)$$

où C_i est la concentration du congénère i (en pg/g) et TEF_i (sans unité) son facteur d'équivalence toxique. On attribue arbitrairement à la 2,3,7,8-TCDD un TEF de 1. Différents systèmes de TEF

existent, parmi lesquels le système international (I-TEF) de 1989, déterminé initialement pour les mesures de dioxines et furannes dans les émissions atmosphériques, et celui proposé plus récemment par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS-TEF, 1998 puis revu en 2005). Les données disponibles dans la littérature sont ainsi souvent exprimées en TEQ, bien que ce mode d'expression ne soit pas recommandé pour des études à visée environnementale (perte d'information sur les niveaux et profils par congénère).

1.1.2 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 2).

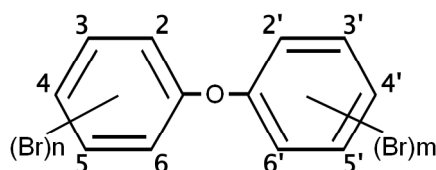


Figure 2: Molécules de PBDE. Les positions 2,3,4,5,6 de chacun des cycles peuvent être substituées par des atomes de brome.

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 dernières données disponibles sur l'utilisation des ces composés au niveau mondial datent de 2001 (Law et al., 2006). Ces données présentées dans le tableau 1 indiquent que l'Europe contribue à une faible part de la production 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).

	Europe	Amérique du Nord	Asie	« Reste du monde »
Penta-BDE	150	7100	150	100
Octa-BDE	610	1500	1500	180
Déca-BDE	7600	24500	23000	1050

Tableau 1 : Utilisation mondiale annuelle des PBDE en tonnes pour l'année 2001 (tiré de Law et al., 2006)

En milieu marin, ces contaminants organiques hydrophobes persistants se retrouvent au niveau des sédiments ; ils sont bioaccumulables et peu métabolisés par les poissons, se biomagnifient dans la chaîne alimentaire, et sont toxiques. Ces contaminants dits « émergents » ont fait l'objet d'un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique au cours des 10 dernières années. Plusieurs études ont montré leur présence dans tous les compartiments de l'environnement (Law et al., 2006) 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 (Ikonou 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 de l'UNEP en mai 2009 (mélanges tétra- à hepta-bromés) (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants). Ils font également partie de la liste des composés prioritaires de la Commission OSPAR.

Malgré plusieurs études publiées ces dernières années (revues par deWit, 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).

1.1.3 L'Hexabromocyclododecane (HBCD)

L'Hexabromocyclododecane (HBCD, figure 3) est un retardateur de flamme bromé utilisé principalement dans les mousses d'isolation thermique et dans les textiles.

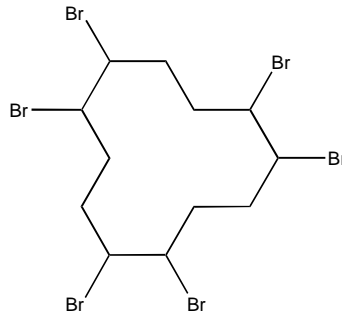


Figure 3: Molécules d'HBCD (1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododécane)

Ce composé représente le second plus important retardateur de flamme bromé utilisé en Europe, avec 9500 tonnes utilisées pour l'année 2001 (tableau 2). Il n'existe pas à ce jour de régulation sur sa production ni son utilisation. Depuis juin 2008, ce composé est soumis à la législation REACH.

	Europe	Amérique du Nord	Asie	« Reste du monde »
HBCD	9500	2800	3900	500

Tableau 2 : Utilisation mondiale annuelle de l'HBCD en tonnes pour l'année 2001 (tiré de Law et al., 2006)

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.

1.2 Stratégie de prélèvement

Afin d'obtenir une couverture spatiale géographiquement représentative, les mollusques ont été prélevés en 2008 sur 25 sites répartis sur les trois façades maritimes du littoral métropolitain : Manche, Atlantique et Méditerranée (Figure 4 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).

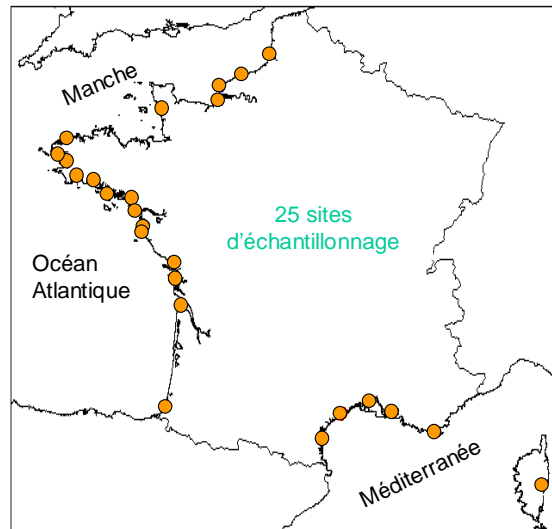


Figure 4 : Sites de prélèvements des mollusques intertidaux (moules et huîtres) sur le littoral métropolitain

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 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).

1.3 Stratégie d'échantillonnage

Les prélèvements d'échantillons ont été réalisés selon les prescriptions en vigueur à 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.

1.4 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.

1.5 Protocoles analytiques

Les analyses de PCDD/F et PBDE ont été réalisées au sein de notre laboratoire (LBCO, IFREMER Nantes) selon les méthodes développées et validées au laboratoire. Ces méthodes ont été décrites de façon détaillée dans plusieurs 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 MEDAD (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. Avant analyse des PCDD/F, les échantillons sont purifiés par chromatographie liquide sur deux colonnes séparatives en ligne (colonnes nitrophenylpropylsilica –NO2 et 2-(1-pyrenyl)ethyltrimethylsilylated silica -PYE).

Les analyses quantitatives des PBDE (les congénères recherchés possèdent entre 3 et 10 atomes de brome) sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode d'ionisation chimique négative (Johansson et al., 2006 ; Hong et al., 2009). Les limites de quantification des différents congénères (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 3 et 38 pg g⁻¹ poids sec. Les analyses quantitatives des PCDD/F (17 congénères recherchés) sont réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (Munsch et al., 2008 ; Hong et al., 2009). Les limites de quantification des différents congénères sont comprises entre 0.08 et 1.54 pg g⁻¹ poids sec. Les méthodes utilisées ont été décrites en détail dans les publications mentionnées ci-dessus, et sont mises en œuvre en suivant des procédures d'assurance qualité rigoureuses : analyse de blancs, de matériaux certifiés, de réplicats, participation à des exercices d'intercomparaison pour le milieu marin (Quasimeme) et obtention de Z-scores satisfaisants.

Les analyses de l'HBCD (3 isomères alpha-, bêta- et gamma-HBCD) ont été réalisées par le Laberca (Laboratoire d'étude des résidus en contaminants dans les aliments) de Nantes. Brièvement, les échantillons sont extraits au solvant organique, purifiés sur gel de silice, extraits par extraction liquide/liquide, puis analysés par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Ce laboratoire 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 a notamment obtenu de très bons résultats pour le dosage de l'HBCD lors de l'exercice 2009.

3. Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination

3.1 Contamination par les PCDD/F

Au total dix-sept congénères (dix congénères de PCDF et sept congénères de PCDD) substitués en positions 2,3,7,8 ont été quantifiés individuellement. Ces congénères sont classiquement ciblés pour l'analyse car ils représentent les congénères les plus toxiques en raison de leur configuration plane.

Niveaux : Les concentrations exprimées en pg g⁻¹ poids sec déterminées dans les échantillons de mollusques sur l'ensemble du littoral sont présentées sur la figure 5 pour la somme des 17 congénères (les concentrations des congénères inférieurs à la Limite de Quantification –LQ- sont prises comme égales à zéro). Les concentrations par congénère individuel exprimées en pg g⁻¹ poids sec sont présentées en annexe 2. Le détail des congénères < LQ est également présenté en annexe 2 : sur les 17 congénères recherchés, 11 sont identifiés à des concentrations < LQ dans 16% à 68% des échantillons. La part de chacun des congénères identifié comme < LQ représente entre 0.7 et 2.1% du total des 17 congénères. La part de la totalité des congénères < LQ représente entre 0.5% et 31.3% de la somme des 17 congénères (avec une valeur médiane de 4.4%). Dans la majorité des cas, ces congénères ne représentent donc pas une part importante de la somme des 17 congénères identifiés.

Les concentrations varient de 10.7 pg g⁻¹ poids sec à Moustierlin (Concarneau, côte Atlantique) à 86 pg g⁻¹ poids sec à Villerville (estuaire de la Seine, Manche). Sur l'ensemble des sites, les niveaux les plus élevés sont identifiés à Villerville (estuaire de la Seine S sur la figure 5) ainsi qu'au Nord de l'estuaire aux sites de Vaucottes et Antifer. Les concentrations déterminées à la station du Rhône (R sur la figure 5) constituent les plus élevées de la Méditerranée. Les échantillons provenant des côtes atlantiques présentent généralement des niveaux de contamination plus faibles, de même que la station de Sant'Amanza en Corse pour la Méditerranée. Les concentrations (somme des 17 congénères) médianes, maximales et minimales pour les trois façades sont synthétisées dans le tableau 3 ; le détail des concentrations par congénère et par site est donné en annexe 2.

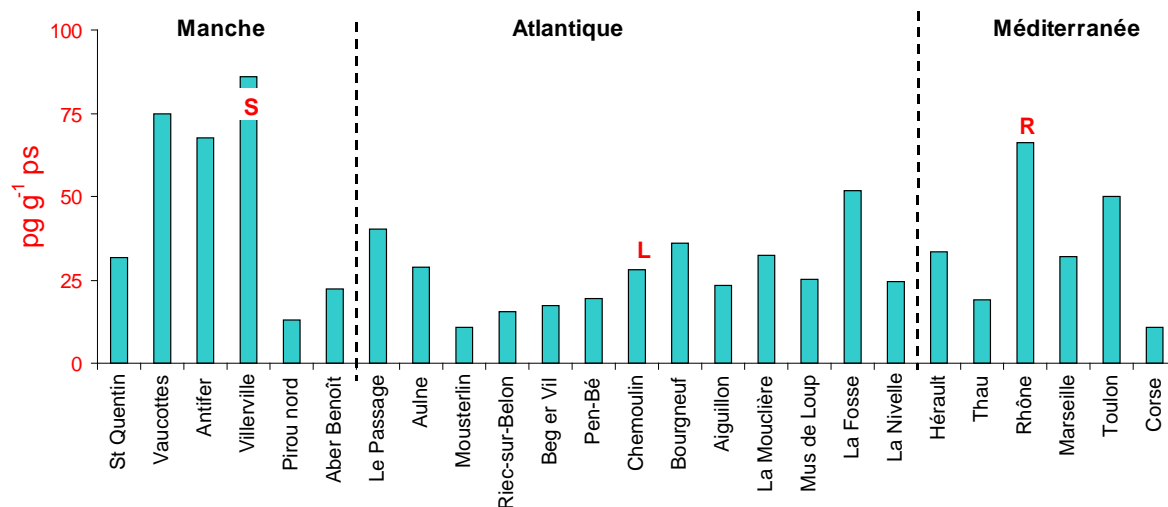


Figure 5 : Concentrations en PCDD/F (somme des 17 congénères) en pg g^{-1} poids sec (ps) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2008. S= Seine, L= Loire, R= Rhône

PCDD/F pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	49.5	25.4	32.8
Max	86.0	51.6	66.1
Min	12.8	10.7	10.9

Tableau 3 : Concentrations médianes, maximales et minimales en PCDD/F (somme 17 congénères) exprimées en pg/g poids sec sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2008

Globalement, les concentrations déterminées en novembre 2008 sont du même ordre de grandeur que celles déterminées précédemment dans les échantillons aux mêmes sites prélevés en 2004-2005 (Munsch et al., 2008 et tableau 4). Elles indiquent une relative stabilisation des niveaux de contamination en PCDD/F sur les 4 dernières années, faisant suite à une tendance générale à la décroissance observée sur les côtes françaises depuis les années 80, en lien avec les régulations sur les émissions industrielles et sur l'incinération des déchets (Munsch et al., 2008).

pg g^{-1} ps	St- Quentin	Villerville	Pen-Bé	Loire	Pertuis Breton	Etang Thau	Rhône	Marseille	Corse
2004									
PCDD/F	32.3	95.6	19.6	31.4	32.6	19.0	47.3	31.6	3.8
2008									
PCDD/F	31.5	86.0	19.5	27.9	32.2	18.9	66.1	32.2	10.9

Tableau 4 : Concentrations en PCDD/F (somme 17 congénères) exprimées en pg/g poids sec dans les échantillons de mollusques prélevés aux mêmes sites en 2004 et 2008

A titre informatif, les concentrations exprimées en pg g^{-1} TEQ poids frais sont également présentées en annexe 2 pour la somme des 17 congénères. Pour ces calculs, les facteurs équivalents toxiques (TEF) de l'OMS ré-évalués en 2005 ont été pris en compte (Van den Berg et al., 2006). Selon la directive européenne 2002/69/EC, deux modes de calculs sont utilisés pour les concentrations en TEQ : limite basse (concentrations inférieures à LQ comptées comme égales à zéro) et limite haute (concentrations inférieures à LQ comptées comme égales à la LQ). Les concentrations ainsi exprimées varient de 0.13 à 2.36 pg TEQ / g poids humide (limite basse). Ces valeurs sont inférieures au seuil maximal de 4 pg TEQ / g poids humide fixé par la commission européenne pour la consommation humaine des produits de la mer (EC 199/2006).

Les niveaux de contamination en PCDD/F déterminés au cours de cette étude sont dans la gamme des concentrations observées dans d'autres pays Européens (Munschy et al., 2008). La comparaison des niveaux de contamination obtenus entre différentes études est toutefois délicate car elle concerne des concentrations exprimées selon différents modes (poids sec, poids humide, lipides, TEQ), différentes espèces, des conditions physiologiques non comparables, différentes stratégies de prélèvements, etc...

Empreintes : La figure 6 présente le profil de contamination moyen (+/- écart-type) pour les PCDD/F exprimé en pourcentage de la somme des 17 congénères sur l'ensemble des échantillons prélevés en 2008. Ce profil fait apparaître deux congénères dominants : la 2,3,7,8-TCDF et l'OCDD. Malgré une variation importante entre sites, traduit par des écart-types importants, le profil moyen qui se dégage est typique des mollusques du milieu marin (Abad et al., 2003 ; Munschy et al., 2008) et a également été observé chez les moules des Grands Lacs (Marvin et al., 2002). Il diffère de celui observé chez d'autres espèces marines (poissons et crustacés), suggérant un profil de contamination lié à l'espèce (Abad et al., 2003 ; Im et al., 2004).

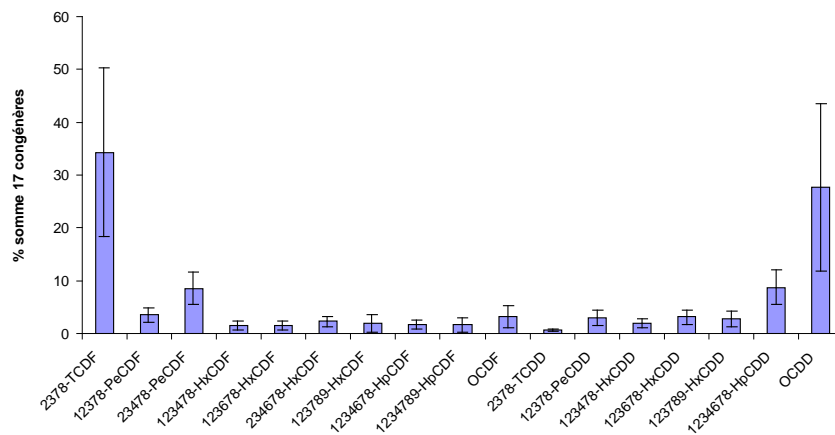


Figure 6 : Profil moyen de contamination en PCDD/F exprimé en pourcentage de la somme des 17 congénères dans les échantillons prélevés en 2008 sur l'ensemble des sites des côtes françaises

Toutefois, l'examen plus approfondi des profils de contamination par site met en lumière des différences qui peuvent être associées aux différentes sources d'émission des PCDD/F à l'atmosphère et peuvent ainsi être reliées aux activités urbaines et industrielles régionales. Ainsi, certains échantillons montrent une contamination relative plus importante en OCDD, caractéristique de processus de combustion. C'est le cas de l'échantillon prélevé sur le site de Carteau au niveau du delta du Rhône, à proximité duquel se situe un incinérateur industriel et domestique important. Les échantillons prélevés à Toulon indiquent quant à eux une origine de contamination liée aux activités des industries métallurgiques de la région. Les échantillons des côtes Atlantiques (Pen Bé, Loire, Marennes-Oléron) montrent une empreinte de contamination caractéristique des émissions issues des industries chimiques (Munschy et al., 2008).

3.2 Contamination par les PBDE

Les PBDE recherchés dans les échantillons regroupent des congénères possédant de 3 à 10 atomes de brome. Il s'agit en particulier des congénères possédant de 3 à 7 atomes de brome 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. Pour le milieu marin, les BDE-66 (tetra-bromé) et BDE-85 (penta-bromé) sont également recommandés. Ces deux congénères ont été recherchés mais n'ont pas été détectés dans nos échantillons, à l'exception du BDE-66 dans le secteur de l'estuaire et de la baie de Seine à des niveaux toutefois très faibles (55-110 pg/g poids sec). Le BDE-49 (tétra-bromé) a également été recherché dans les échantillons.

Niveaux : Les concentrations exprimées en pg g⁻¹ poids sec déterminées dans les échantillons de mollusques sur l'ensemble du littoral sont présentées sur la figure 7 pour la somme des 7 congénères recommandés par OSPAR (les concentrations des congénères inférieures à la Limite de

Quantification sont prises comme égales à zéro). Les concentrations par congénère individuel exprimées en pg g^{-1} poids sec sur l'ensemble des sites sont présentées en annexe 3. Le détail des congénères identifiés comme < LQ est également présenté dans cette annexe : les congénères le plus souvent identifiés comme < LQ (en dehors des BDE-66 et BDE-85, voir remarque ci-dessus) sont, par ordre de fréquence de détection < LQ, le BDE-183 (83% des échantillons), le BDE-153 (30% des échantillons) et le BDE-154 (4% des échantillons). La LQ de ces congénères représente entre 1.5 et 3.6% du total des congénères pris en compte dans la somme des 7 congénères, et n'influe donc pas de façon significative sur l'interprétation des résultats.

Les concentrations (somme des 7 congénères) médianes, maximales et minimales pour les trois façades sont synthétisées dans le tableau 5. Elles varient de 196 pg g^{-1} poids sec à Moustierlin (Concarneau, Atlantique) à 3688 pg g^{-1} poids sec à Villerville (estuaire de la Seine, Manche). Comme pour les PCDD/F, sur l'ensemble des sites, les niveaux les plus élevés sont identifiés à Villerville (estuaire de la Seine) ainsi qu'au Nord de l'estuaire aux sites Vaucottes et Antifer. Les concentrations déterminées dans les échantillons de la façade Atlantique sont globalement plus faibles que celles des façades Manche et Méditerranée.

PBDE pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	1114	525	1037
Max	3688	1735	1673
Min	603	196	565

Tableau 5 : Concentrations médianes, maximales et minimales en PBDE (somme 7 congénères) exprimées en pg/g poids sec sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2008

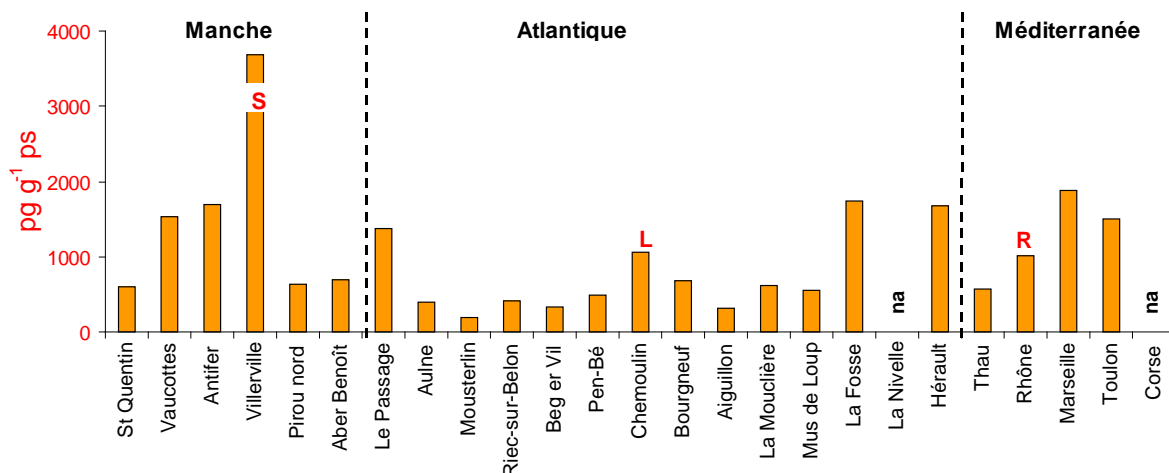


Figure 7 : Concentrations en PBDE (somme des 7 congénères majoritaires recommandés par OSPAR) en pg g^{-1} poids sec (ps) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2008.

S= Seine, L= Loire, R= Rhône. na= non analysable

Contrairement aux PCDD/F, les concentrations en PBDE déterminées en 2008 montrent des valeurs généralement plus faibles que celles déterminées précédemment dans les échantillons prélevés aux mêmes sites en 2004 (tableau 6). La diminution 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).

pg g ⁻¹ ps	Villerville	Pen-Bé	Loire	Pertuis Breton	Etang Thau	Rhône	Marseille	Corse
2004								
PBDE	4411	380	1624	1109	397	2697	2520	1953
2008								
PBDE	3688	495	1067	610	565	1010	1037	na

Tableau 6 : Concentrations en PBDE (somme 7 congénères) exprimées en pg/g poids sec dans les échantillons de mollusques prélevés aux mêmes sites en 2004 et 2008

Les niveaux de contamination en PBDE dans les mollusques des côtes françaises se situent dans la gamme de celles déterminées dans les moules prélevées dans d'autres pays européens (Johansson et al., 2006 ; Law et al., 2006, 2008). Elles sont globalement inférieures à celles observées en Amérique du Nord, où les PBDE sont utilisés en plus grandes quantités.

Empreintes : La figure 8 présente le profil de contamination moyen (+/- écart-type) en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères identifiés sur l'ensemble des échantillons prélevés en 2008. Ce profil fait apparaître la prédominance des BDE-47 > BDE-99 > BDE-49 > BDE-100. Ces 4 congénères comptent quantitativement à eux seuls pour près de 90% de la somme des 8 PBDE identifiés. 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., 2006). Au niveau mondial, les congénères tetra- et penta-bromés sont les plus abondants dans l'environnement (Ramu et al., 2007).

Le rapport BDE-99 / BDE-100, indicateur de la capacité de métabolisation des organismes (Voorspoels et al., 2003), est toujours supérieur à 1 dans nos échantillons. 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 les poissons chez lesquels le BDE-99 est inférieur au BDE-100.

A noter la présence de BDE-49 à des concentrations supérieures à celle du BDE-100. Bien que présent à des concentrations très faibles dans le mélange technique penta-bromé, ce congénère a été déjà identifié chez plusieurs espèces marines (Johansson et al., 2006). Il provient de la dégradation d'autres congénères présentant un nombre plus important d'atomes de brome, et ce processus a été mis en évidence chez quelques espèces de poissons comme le saumon royal chez lequel son origine a été attribuée à la dégradation du BDE-99 (Browne et al., 2009). L'origine de sa présence à des concentrations relativement importantes chez les mollusques n'est toutefois pas expliquée, la métabolisation par les mollusques n'ayant pas été décrite. Ce congénère devrait être recommandé à l'avenir pour le suivi de la contamination du biote marin par les PBDE.

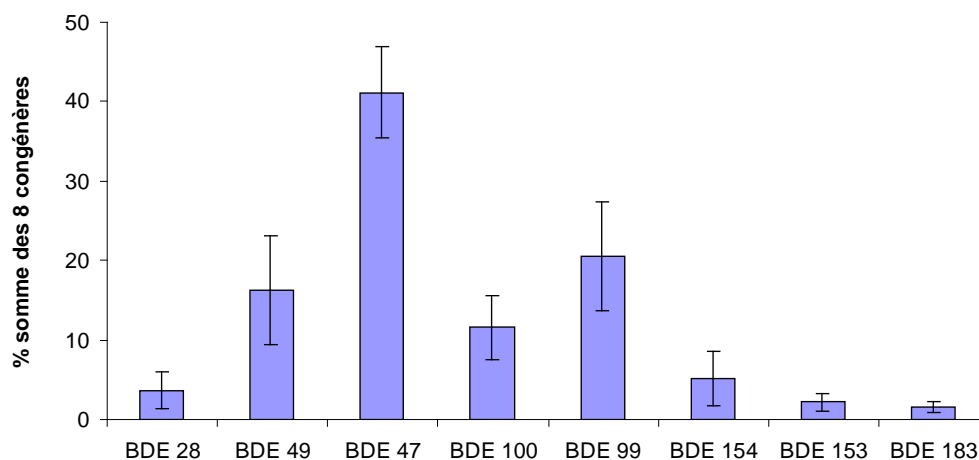


Figure 8 : Profil moyen de contamination en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères identifiés dans les échantillons prélevés en 2008 sur l'ensemble des sites des côtes françaises

3.3 Contamination par l'HBCD

Niveaux : Les concentrations en alpha-HBCD exprimées en pg g^{-1} poids sec déterminées dans les échantillons de mollusques sur l'ensemble du littoral sont présentées sur la figure 9 (et en annexe 3). Certains échantillons n'ont pu être analysés car disponibles en quantité insuffisante (l'HBCD a été analysé séparément sur une quantité aliquote restante après analyse des autres composés). On peut noter que pour l'alpha-HBCD, aucun échantillon ne présente de concentrations $< \text{LQ}$.

Les concentrations varient de 51 pg g^{-1} poids sec à Coupelasse (Bourgneuf, Atlantique) à 2677 pg g^{-1} poids sec à La Nivelles (Landes, Atlantique), qui apparaît comme un site particulièrement contaminé sur la façade Atlantique. A l'exception de ce site, les concentrations déterminées dans les échantillons de la façade Atlantique sont globalement plus faibles que celles des échantillons de Méditerranée ou de Manche. Les concentrations médianes, maximales et minimales pour les trois façades sont synthétisées dans le tableau 7. A noter pour ce contaminant des concentrations sur la façade Méditerranéenne qui sont similaires à celles de l'estuaire de la Seine, contrairement à ce qui était observé pour les PBDE pour lesquels les concentrations en estuaire de Seine étaient bien supérieures à celles de la Méditerranée. La distribution géographique des concentrations en HBCD apparaît donc comme sensiblement différente de celle des PBDE. Ces derniers sont utilisés dans des domaines d'application plus vastes (plastiques, textiles, peintures, matériel électrique et électronique,) que l'HBCD (polystyrène utilisé en isolation thermique) (Alaee et al., 2003), mais les plus fortes concentrations en PBDE et HBCD sont généralement associées à des zones où l'activité industrielle est la plus importante. Toutefois, les sources de contamination de ces deux familles de contaminants sont probablement différentes.

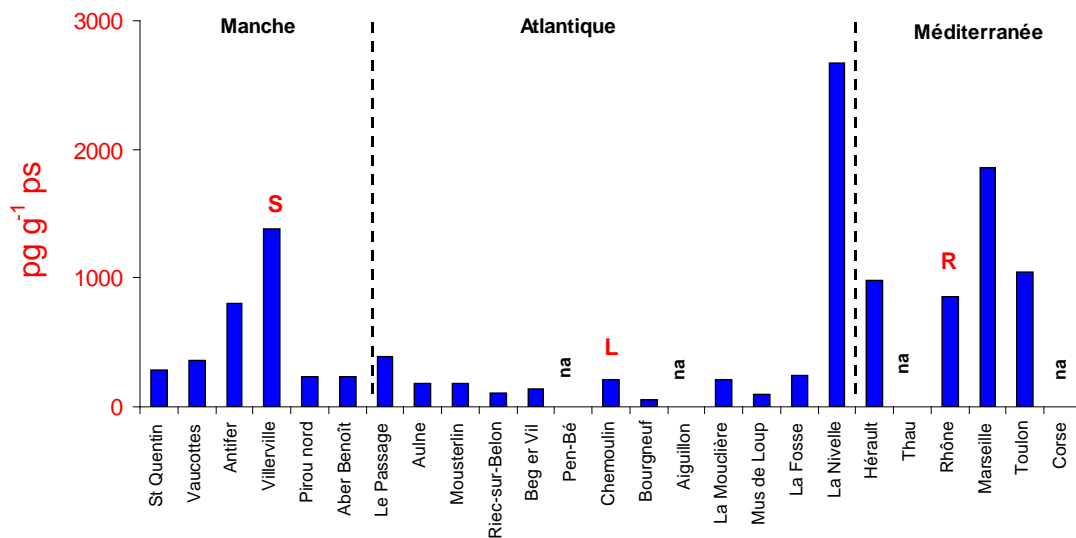


Figure 9 : Concentrations en alpha-HBCD en pg g^{-1} poids sec (ps) dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2008. S= Seine, L= Loire, R= Rhône. na= non analysable

HBCD pg g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	324	182	1010
Max	1386	2677	1854
Min	228	51	855

Tableau 7 : Concentrations médianes, maximales et minimales en HBCD exprimées en pg/g poids sec sur les trois façades Manche, Atlantique et Méditerranée dans les échantillons de mollusques prélevés en novembre 2008

A notre connaissance, les données présentées ci-dessus sont parmi les premières obtenues dans les mollusques des côtes françaises. Elles ne peuvent donc à elles seules fournir d'informations sur les tendances de la contamination par ce composé dont l'utilisation n'est pas réglementée en Europe.

Les données de contamination 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. Dans les mollusques, l'HBCD a été détecté à 24 ng g⁻¹ lipides dans les moules de Norvège, avec une gamme de concentrations (pour la somme des trois isomères) allant de 10 à 106 ng g⁻¹ lipides (Covaci et al., 2006). Une autre étude réalisée aux Pays-Bas indique une gamme de < 0.1 à 0.9 ng g⁻¹ poids humide, et de 0.2 à 12 ng g⁻¹ poids humide au Royaume – Uni dans les moules pour la somme des isomères de l'HBCD (Fernandes et al., 2008 ; van Leeuwen et de Boer, 2008). Les concentrations déterminées au cours de notre étude indiquent une gamme de 0.5 à 25.9 ng g⁻¹ lipides, et de 0.009 à 0.498 ng g⁻¹ poids humide.

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 plus de 90% du total. La prédominance de l'isomère *alpha* dans le biote est dû à des taux d'assimilation et de métabolisation différents selon les isomères (Covaci et al., 2006).

4. Conclusions et perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette étude mettent en évidence la contamination des mollusques marins filtreurs par les contaminants organiques persistants organohalogénés : PCDD/F, PBDE et HBCD. La distribution géographique des niveaux de contamination montre une contamination plus élevée en Manche et Méditerranée comparativement à celle déterminée en Atlantique. Les concentrations les plus élevées sont associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et industrielle. Les PCDD/F, contaminants pour lesquels des réglementations à l'émission ont été adoptées depuis 1990, présentent des niveaux de contamination relativement faibles et montrent une tendance temporelle à la stabilisation. Les PBDE, dont certains mélanges techniques sont interdits en Europe depuis 2004, montrent des niveaux de contamination plus élevés et une tendance à la diminution depuis le milieu des années 90. L'HBCD, seul composé pour lequel il n'existe pas de mesure de régulation en Europe, montre des niveaux de contamination du même ordre de grandeur que les PBDE.

En terme de perspectives, les données obtenues lors de cette étude d'une durée d'un an 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.

Ces études doivent s'appuyer sur des stratégies de prélèvement, d'échantillonnage et sur une méthodologie analytique robustes, et nécessitent une expertise solide dans le domaine. Elles nécessitent l'existence d'un réseau opérationnel expert pour la réalisation des prélèvements en milieu marin.

Au niveau des substances à rechercher, il est illusoire de pouvoir suivre l'ensemble des substances toxiques mises sur le marché. Le choix des substances à suivre doit donc s'appuyer lorsque cela est possible sur les données existantes ainsi que sur des critères de priorisation des substances appliqués au milieu marin. Les données obtenues dans les eaux continentales peuvent également étayer les choix des substances à suivre en milieu marin.

Références bibliographiques

- Abad E., Pérez F., Llerena J.J., Caixach J., Rivera J., 2003. Evidence of a specific pattern of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in bivalves. *Environmental Science and Technology* 37, 5090-5096.
- Alaee, M., Arias, P., Sjödin, A., Bergman, Å., 2003. An overview of commercially used brominated flame retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 29, 683-629.
- Browne, E.P., Stapleton, H.M., Kelly, S.M., Tilton, S.C., Gallagher, E.P., 2009. In vitro hepatic metabolism of 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE-99) in Chinook salmon (*Onchorhynchus tshawytscha*). *Aquatic toxicology* 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. *Environmental Science and Technology* 41,8491-8497.
- CITEPA, 2007. Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France. Séries sectorielles et analyse étendue. CITEPA/CORALIE/Format SECTEN, mise à jour février 2007, 291 p.
- 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.
- Covaci A., Gerecke A.C., Law R.J., Voorspoels S., Kohler M., Heeb N.V., Leslie H., Allchin C.R., de Boer J., 2006. Hexabromocyclododécane (HBCDs) in the environment and humans : a review. *Environmental Science and Technology* 40, 12, 3679-3688.
- deWit, C., 2002. An overview of brominated flame retardants. *Chemosphere* 46, 683-624.
- Darnerud, P-O., Eriksen, G.S., Jóhannesson, T., Larsen, P.B., and Viluksela, M., 2001. Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology. *Environmental Health Perspectives* 109 (suppl 1), 49-68.
- Decision 2455/2001/EC of 20 November 2001 establishing a list of priority substances in the field of water policy, *Official Journal of the European Communities* L 331, 15.12.2001, 1.
- (EC) No 199/ 2006. Commission Regulation (EC) No. 199/ 2006 of 3 February 2006 amending Regulation (EC) No 466/2001 setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs as regards dioxins and dioxin-like PCBs. *Official Journal of the European Communities* L32/38.
- 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. *Molecular nutrition and Food Research* 52, 238-249.
- Hong S.H., Munschy C., Kannan N., Tixier C., Tronczynski J., Héas-Moisan K., Shim W.J., 2009. PCDD/F, PBDE, and nonylphenol contamination in a semi-enclosed bay (Masan Bay, South Korea) and a Mediterranean lagoon (Thau, France). *Chemosphere* 77, 854-862.
- 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. *Environmental Science Technology* 36, 1886-1892.
- Im S.H., Strause K.D., Giesy J.P., Chang Y.S., Matsuda M., Wakimoto T., 2004. Concentrations and accumulation profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in aquatic tissues, and ambient air from South Korea. *Chemosphere* 55, 1293-1302.
- 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.
- Law, R.J., Allchin C.R., de Boer, J., Covaci, A., Herzke, D., Lepom, P., Morris, S., Tronczynski, J., de Wit, C., 2006. Levels and Trends of Brominated Flame Retardants in the European and Greenland Environments. *Chemosphere* 64, 187-208.

- 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.
- Marvin C.H., Howell E.T., Kolic T.M., Reiner E.J., 2002. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediments and mussels at three sites in the lower great lakes, North America. *Environmental Toxicology and Chemistry* 21, 1908-1921.
- 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., Guiot N., Héas-Moisan K., Tixier C., Tronczyński T., 2008. Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs) in marine mussels from French coasts: Levels, patterns and temporal trends from 1981 to 2005. *Chemosphere* 73, 945-953.
- OSPAR Commission, 2009. JAMP guidelines for monitoring contamination in biota. 98p.
- Palstra A.P., van Ginneken V.J.T., Murk A.J., van den Thillart G.E.E.J.M., 2006. Are dioxin-like contaminants responsible for the eel (*Anguilla anguilla*) drama ? *Naturwissenschaften*, 93, 145-148.
- Pacyna J.M., Breivik, K., Münch J., and Fudala J., 2003. European atmospheric emissions of selected persistent organic pollutants, 1970-1995. *Atmospheric Environment* 37, S119-S131.
- 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. *Environmental Pollution* 148, 562-569.
- Sinkkonen S., Paasivirta J., 2000. Degradation half-life times of PCDDs, PCDFs and PCBs for environmental fate modeling. *Chemosphere* 40, 943-949.
- Van den Berg M., Birnbaum L.S., Denison M., De Vito M., Farland W., Feeley M., Fiedler H., Hakansson H., Hanberg A., Haws L., Rose M., Safe S., Schrenk D., Tohyama C., Tritscher A., Tuomisto J., Tysklind M., Walker N., Peterson R.E., 2006. The 2005 World Health Organization reevaluation of human and mammalian toxic equivalency factors for dioxins and dioxin-like compounds. *Toxicological Sciences* 93, 223-241.
- 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. *Molecular nutrition and Food Research* 52, 194-203.
- 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. *Environmental Science and Technology* 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 and Applied Chemistry* 75, 2039-2046.

Annexe 1
**Liste des stations de prélèvement des moules et huîtres réalisés
 en novembre 2008 sur les côtes françaises**

Site	Bassin	Point	Taxon
AUTHIE ET SOMME	Baie de Somme	Pointe de St-Quentin	MYTIEDU
DIEPPE - FECAMP	Fécamp - Etretat	Vaucottes	MYTIEDU
ESTUAIRE et BAIE de SEINE	Antifer	Digue d'Antifer	MYTIEDU
		Villerville	MYTIEDU
OUEST COTENTIN	Pirou - Agon	Pirou nord	MYTIEDU
ABERS FINISTERIENS	Les Abers	Aber Benoît	CRASGIG
BREST	Elorn	Le Passage (b)	CRASGIG
BREST	Aulne	Aulne rive droite	CRASGIG
CONCARNEAU	Concarneau	Mousterlin	MYTIEDU
		Riec-sur-Belon	MYTIEDU
ETEL	Rivière d'Etel	Beg er Vil	CRASGIG
LA VILAINE	Baie de Vilaine	Pen-Bé	MYTIEDU
LOIRE et BOURGNEUF	Estuaire de la Loire	Pointe de Chémoulin	MYTIEDU
LOIRE et BOURGNEUF	Baie de Bourgneuf	Bourgneuf - Coupelasse	CRASGIG
PERTUIS BRETON	Baie de l'Aiguillon	Baie de l'Aiguillon	CRASGIG
		La Mouclière	MYTIEDU
MARENNES	Sud Marennes Oléron	Mus de Loup	CRASGIG
GIRONDE	Estuaire amont Gironde	La Fosse	CRASGIG
ARCACHON et LANDES	Bassin d'Arcachon	Les Jacquets	CRASGIG
		Ciboure - la Nivelle	MYTIEDU
ROUSSILLON	Côte Audoise	Embouchure de l'Hérault	MYTIGAL
LANGUEDOC	Etang de Thau	Etang de Thau 4	MYTIGAL
RHONE - FOS	Golfe de Fos	Anse de Carteau 2	MYTIGAL
MARSEILLE et CALANQUES	Rade de Marseille	Pomègues est	MYTIGAL
TOULON - ST. RAPHAEL	Rade de Toulon	Toulon - Lazaret	MYTIGAL
CORSE EST	Porto-Vecchio	Sant'Amanza	MYTIGAL

 MYTIEDU = *Mytilus edulis*

 CRASGIG = *Crassostrea gigas*

 MYTIGAL = *Mytilus galloprovincialis*

Annexe 2

Concentrations en PCDD/F dans les échantillons de mollusques prélevés en 2008 sur les côtes françaises

Concentrations en pg/g poids sec et pg TEQ/g poids humide

na= non analysable
 nr = non résolu
 < limite de quantification

	Pointe de St-Quentini	Vaucottes	Digue d'Antifer	Villerville	Pirou nord	Aber Benoit	Le Passage (b)	Aulne rive droite	Mousterlin	Riec-sur-Beilon	Beg er Vil	Pen-Bé
PCDD/F pg/g poids sec												
2378-TCDF	15.84	28.71	32.63	45.52	3.71	5.42	23.26	10.00	4.61	8.95	9.40	4.56
12378-PeCDF	0.99	1.99	1.51	2.12	0.52	1.08	1.75	1.29	0.39	0.63	0.77	0.44
23478-PeCDF	2.94	6.24	4.91	8.29	1.11	1.78	4.44	2.51	0.57	1.92	1.91	1.14
123478-HxCDF	0.34	0.79	0.72	0.85	0.28	0.76	<0.33	0.47	<0.16	<0.23	0.13	0.23
123678-HxCDF	0.37	0.64	0.55	0.51	0.22	0.87	0.56	0.61	<0.17	<0.25	0.21	0.23
234678-HxCDF	0.64	1.24	0.85	0.74	0.39	0.88	0.77	0.83	<0.18	0.32	0.45	0.30
123789-HxCDF	<0.32	<0.28	0.30	<0.35	<0.26	0.94	<0.5	0.68	<0.26	<0.34	0.14	0.20
1234678-HpCDF	0.43	1.24	0.90	0.83	0.26	0.88	0.40	0.57	0.26	0.19	0.21	0.43
1234789-HpCDF	<0.52	0.32	0.34	<0.18	<0.16	0.86	<0.37	0.59	<0.35	<0.19	<0.08	0.20
OCDF	<0.7	1.75	1.39	1.39	0.39	1.25	0.73	1.05	<0.47	<0.42	0.25	0.60
2378-TCDD	<0.34	0.17	0.17	0.31	<0.14	<0.28	0.20	0.20	<0.17	<0.1	0.13	<0.1
12378-PeCDD	<0.42	0.66	0.58	1.01	0.49	1.26	1.05	1.06	<0.3	0.64	0.60	0.41
123478-HxCDD	<0.66	0.44	0.43	<0.84	0.32	0.69	<0.6	0.68	<0.43	<0.62	0.22	0.30
123678-HxCDD	<0.68	<0.41	0.84	1.36	0.50	0.93	1.07	0.95	<0.4	<0.56	0.42	0.56
123789-HxCDD	<0.77	0.59	0.53	<0.93	0.46	1.45	0.82	0.83	<0.47	<0.67	0.38	0.46
1234678-HpCDD	2.35	6.80	4.91	6.49	1.49	1.21	1.51	1.56	1.09	0.94	0.68	2.74
OCDD	7.64	23.41	15.91	16.64	2.68	2.02	3.61	5.07	3.79	1.85	1.54	6.72
pg TEQ / g poids humide												
limite basse	0.79	1.23	1.71	2.36	0.37	0.76	1.36	0.67	0.15	0.46	0.59	0.32
limite haute	1.09	1.24	1.71	2.42	0.41	0.83	1.40	0.67	0.30	0.54	0.59	0.34

	Pointe de Chémoulin	Bourgneuf - Coupelassr	Baie de l'Aiguillon	La Mouclière	Mus de Loup	La Fosse	Ciboure - la Nivelle	Embouchure de l'Hérou	Etang de Thau 4	Anse de Carteau 2	Pomègues est	Toulon - Lazaret	Saint'Amanza
PCDD/F pg/g poids sec													
2378-TCDF	5.79	12.47	4.90	7.22	6.32	10.46	10.67	1.98	7.12	4.67	12.37	27.94	1.16
12378-PeCDF	0.73	1.14	0.83	0.90	0.93	1.64	1.65	0.28	0.39	0.91	1.77	2.29	0.55
23478-PeCDF	2.02	4.67	2.23	2.33	2.71	6.29	3.60	0.44	1.29	1.50	2.47	4.82	0.65
123478-HxCDF	0.39	<0.2	<0.24	0.39	<0.17	<0.27	0.22	<0.18	<0.2	<0.46	0.37	0.26	0.35
123678-HxCDF	<0.22	0.32	0.37	0.44	0.36	0.69	0.49	<0.19	0.19	<0.46	0.42	0.50	0.42
234678-HxCDF	0.46	0.69	0.66	0.61	0.63	1.05	0.76	<0.20	0.27	<0.49	0.46	<0.26	0.49
123789-HxCDF	0.32	<0.26	<0.38	0.27	<0.22	<0.42	<0.27	<0.26	<0.3	<0.6	<0.41	<0.22	0.50
1234678-HpCDF	0.60	0.29	0.40	0.56	0.29	0.53	0.33	0.67	0.33	1.33	0.50	0.68	0.46
1234789-HpCDF	0.37	<0.16	<0.19	0.33	<0.16	<0.21	<0.23	<0.2	0.07	<0.42	<0.25	<0.25	0.43
OCDF	0.83	0.48	<0.47	0.62	0.42	0.89	0.85	2.91	0.42	3.61	0.92	0.70	0.94
2378-TCDD	0.12	0.19	0.20	0.23	<0.11	<0.17	0.17	0.14	<0.1	<0.34	<0.22	<0.15	0.12
12378-PeCDD	0.68	1.22	1.27	0.88	1.15	1.26	0.64	<0.3	<0.15	<1.54	<0.4	0.37	0.53
123478-HxCDD	0.50	0.43	<0.58	0.57	0.51	<0.68	<0.39	<0.32	<0.15	<0.76	<0.42	<0.42	0.37
123678-HxCDD	0.97	1.63	1.18	1.11	1.32	2.59	0.61	0.38	0.23	<0.7	0.47	<0.43	0.46
123789-HxCDD	0.75	0.88	1.01	0.73	0.80	1.17	<0.45	<0.37	0.23	<0.83	<0.49	<0.48	0.57
1234678-HpCDD	3.82	2.95	2.84	4.84	2.76	6.85	1.15	3.03	1.76	6.19	2.26	2.72	0.79
OCDD	9.57	8.43	7.58	10.22	7.16	18.20	3.30	23.57	6.60	47.89	10.17	9.65	2.12
pg TEQ / g poids humide													
limite basse	0.51	0.78	0.46	0.79	0.57	0.88	0.60	0.13	0.22	0.19	0.38	0.72	0.27
limite haute	0.52	0.79	0.48	0.79	0.60	0.93	0.62	0.22	0.28	0.61	0.50	0.77	0.27

Annexe 3

Concentrations en PBDE et HBCD dans les échantillons de mollusques prélevés en 2008 sur les côtes françaises

Concentrations en pg/g poids sec
 na= non analysable
 < limite de quantification

	Pointe de St-Quentin	Vaucoites	Digue d'Antifer	Villerville	Pirou nord	Aber Benoit	Le Passage (b)	Aulne rive droite	Mousterlin	Riec-sur-Belton	Beg er Vil	Pen-Bé
PBDE pg/g poids sec												
BDE-28	23	40	84	146	72	12	41	17	21	16	13	12
BDE-47	304	678	962	2096	283	415	740	282	104	205	188	262
BDE-49	131	183	343	753	76	104	209	251	49	104	41	112
BDE-99	119	398	311	724	133	137	349	47	42	89	63	114
BDE-100	83	328	268	552	53	85	171	25	29	52	45	85
BDE-153	16	36	<34	38	27	9	12	<14	<7	27	10	<11
BDE-154	47	56	67	131	41	33	60	31	<7	26	17	22
BDE-183	11	<25	<34	<38	17	<8	<7	<14	<7	<4	<3	<11
HBCD pg/g poids sec												
alpha-HBCD	290	359	805	1386	234	228	388	182	177	102	133	na

	Pointe de Chémoulin	Bourgneuf - Coupelassat	Bate de l'Aguillon	La Mouclière	Mus de Loup	La Fosse	Ciboure - la Nivelle	Embouchure de l'Hérou	Etang de Thau 4	Anse de Cateau 2	Pomègues est	Toulon - Lazaret	Saint'Amantza
PBDE pg/g poids sec													
BDE-28	30	25	8	27	24	19	na	49	34	90	47	45	na
BDE-47	499	292	148	335	261	677	na	814	273	377	567	735	na
BDE-49	225	178	128	128	86	263	na	219	88	91	135	293	na
BDE-99	265	120	82	136	169	386	na	482	164	264	nr	573	na
BDE-100	173	94	42	62	42	335	na	243	59	226	317	113	na
BDE-153	24	17	<7	14	11	46	na	34	15	25	36	<23	na
BDE-154	69	129	38	36	47	272	na	51	19	29	38	32	na
BDE-183	8	<7	<7	<5	<6	<9	na	<11	<10	<8	32	<23	na
HBCD pg/g poids sec													
alpha-HBCD	215	51	na	215	97	243	2677	979	na	855	1854	1041	na

[Le bas de la 4 de couverture pour les documents papier, dernière page pour les documents électroniques]

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

Niveaux de présence de contaminants émergents dans le milieu marin. *Munschy C., Héas-Moisan K., Metayer E.*