



Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

EMERGENT_MER

Rapport final

*Catherine Munsch, Nathalie Olivier
IFREMER Nantes*

Février 2012

Contexte de programmation et de réalisation

Ce document présente les résultats finaux de l'action n°11 de la convention IFREMER-ONEMA 2011 portant sur la contamination des mollusques intertidaux du littoral métropolitain par des contaminants organiques émergents persistants. Les contaminants ciblés dans cette étude sont les retardateurs de flamme bromés polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododécane (HBCD) et les composés perfluorés (PFC), avec un focus particulier sur l'évolution temporelle de la contamination par les HBCD et PFC depuis 1981.

Cette étude d'une durée d'un an 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 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., 2012. Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin - Emergent_Mer. Rapport convention ONEMA-IFREMER 2012, 28 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 présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

Rapport Final

Munschy C., Olivier N.

SOMMAIRE

Liste des abréviations utilisées.....	3
Résumé.....	4
Abstract.....	5
Synthèse pour l'action opérationnelle	6
1. Contexte et objectifs.....	8
1.1. Contexte.....	8
1.2. Objectifs.....	8
2. Stratégies et méthodes d'étude	8
2.1 Contaminants étudiés	8
2.1.1 Les PolyBromoDiphénylEthers (PBDE)	8
2.1.2 L'Hexabromocyclododecane (HBCD)	9
2.1.3 Les composés perfluorés (PFC)	10
2.2 Stratégie de prélèvement	11
2.3 Stratégie d'échantillonnage	11
2.4 Préparation et conditionnement des échantillons.....	12
2.5 Protocoles analytiques.....	12
3. Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination	12
3.1 Contamination par les PBDE	12
3.2 Contamination par l'HBCD	15
3.3 Contamination par les PFC	16
4. Tendances temporelles de la contamination.....	18
4.1 Variation temporelle des concentrations en HBCD	18
4.2 Variation temporelle des concentrations en PFOS.....	20
5. Conclusions et perspectives	21
Références bibliographiques.....	22
Annexe 1	25
Annexe 2	26
Annexe 3	28

Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin

Munschy C., Olivier N.

Liste des abréviations utilisées

(les sigles anglais ont été le plus souvent conservés)

HBCD : HexaBromoCycloDocecane

LBCO : Laboratoire de Biogéochimie des Contaminants Organiques

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

Poids humide : ph

Poids sec : ps

POP : Polluant Organique Persistant

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)

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 appartiennent à deux familles chimiques de retardateurs de flamme bromés, les polybromodiphényléthers (PBDE) et l'hexabromocyclododécane (HBCD), et aux composés perfluorés (PFC). 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 PBDE (exprimées comme la somme des 7 congénères recommandés par OSPAR) et en HBCD (isomère *alpha*) sont comprises entre 0.13 ng g⁻¹ poids sec (estuaire de la Vilaine) et 2.02 ng g⁻¹ poids sec (estuaire de la Nivelle), et entre 0.03 ng g⁻¹ poids sec (rivière d'Étel) et 1.72 ng g⁻¹ poids sec (estuaire de la Nivelle), respectivement. Les concentrations en PFOS sont comprises entre 0.02 ng g⁻¹ ps (Corse) et 4.6 ng g⁻¹ ps (estuaire de la Loire). Les résultats obtenus indiquent que les échantillons provenant des sites des façades Manche et Méditerranée présentent des niveaux de contamination en PBDE et HBCD plus élevés (médianes) que ceux des échantillons de la façade Atlantique, en lien avec les apports d'origines urbaine et industrielle. Le PFOS présente également les niveaux médians les plus élevés en Manche.

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 seul composé détecté dans tous 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.

En terme de tendance temporelle, les données obtenues dans cette étude indiquent une diminution des concentrations en PBDE, qui s'inscrit dans les tendances observées globalement en Europe et est liée aux réglementations sur les émissions ou l'utilisation des composés étudiés. Les concentrations en HBCD montrent quant à elles une tendance à l'augmentation sur l'ensemble de la période étudiée en estuaire de Seine. Le PFOS montre une tendance décroissante en Seine depuis 1990.

Mots clés (thématique et géographique)

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

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 polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecane (HBCD), and perfluorinated compounds (PFCs). The geographical distribution of the contamination was studied in filter-feeding molluscs (mussels and oysters) used as bioindicators of contamination that were collected at 25 sampling sites along the main coasts of mainland France.

PBDE (expressed as the sum of the OSPAR 7 priority congeners) and HBCD (alpha isomer) concentrations were between 0.13 ng g⁻¹ dry weight (Vilaine estuary) and 2.02 ng g⁻¹ dry weight (Nivelles estuary), and between 0.03 ng g⁻¹ dry weight (Etel river) et 1.72 ng g⁻¹ dry weight (Nivelles estuary), respectively. PFOS concentrations were between 0.02 ng g⁻¹ dry weight (Corsica) et 4.6 ng g⁻¹ dry weight (Loire estuary). The results show that samples from the English Channel and the Mediterranean coast are more contaminated (median values) by PBDEs and HBCD than those from the Atlantic coast, in relation to inputs from urban and industrial activities. PFOS median concentrations are the highest in the English Channel.

PBDE congener patterns were dominated by the tetra- and penta- brominated congeners BDE-47, BDE-99 and BDE-100. BDE-49 was also found at significant levels in the samples. 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 metabolisation in biota depending on isomers. Among PFCs, PFOS was detected in all samples, and 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.

Regarding temporal trends, the data obtained in this study indicate a decrease in PBDE concentrations, in accord with those generally observed in Europe, in relation to regulations on emissions or utilisation of the study compounds. HBCD concentrations show an increasing trend during the study period in the Seine estuary. PFOS concentrations show a decreasing trend in the Seine estuary since 1990.

Key words (thematic and geographical area)

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

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. 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 contaminants retardateurs de flamme bromés polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododecane (HBCD) et composés perfluorés (PFC) ont été déterminés dans des échantillons de mollusques intertidaux sur l'ensemble du littoral métropolitain. Ces substances font partie de diverses listes de substances prioritaires et représentent des familles de contaminants chimiques dont les usages et/ou la régulation en terme d'émission ou de production diffèrent.

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 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 (en lien avec les données précédemment acquises) ;
- Fournir les premières données au niveau national sur les tendances temporelles des niveaux de contamination en HBCD et PFC sur les côtes françaises ;
- Permettre l'accès à ces informations par la bancarisation des données dans la base Quadrigé² 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 2010 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 Quadrigé² 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 dans le biote.

Pour en savoir plus

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.

Contact : cmunschy@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 – IFREMER 2011) pour sa participation ». Des adaptations peuvent être proposées au correspondant Onema.]

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 contaminants retardateurs de flamme bromés polybromodiphényléthers (PBDE) et hexabromocyclododecane (HBCD) et des composés perfluorés (PFC) ont été déterminés dans des échantillons de mollusques intertidaux sur l'ensemble du littoral métropolitain. Ces substances font partie de diverses listes de substances prioritaires et représentent des familles de contaminants chimiques dont les usages et/ou la régulation en terme d'émission ou de production diffèrent. 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 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 ;
- Apporter les premières données sur l'évolution temporelle des concentrations en HBCD et PFC au niveau national ;
- Permettre l'accès à ces informations par la bancarisation des données dans la base Quadrigé² 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).

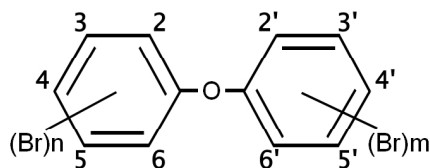


Figure 1: Structure moléculaire de PBDE. Les positions 2,3,4,5,6 de chacun des cycles peuvent être substituées par des atomes de brome.

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).

	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., 2006 et de Wit et al., 2010)

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 (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) (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).

2.1.2 L'Hexabromocyclododecane (HBCD)

L'Hexabromocyclododecane (HBCD, Figure 2) est un retardateur de flamme bromé utilisé principalement dans les mousses d'isolation thermique et dans les textiles.

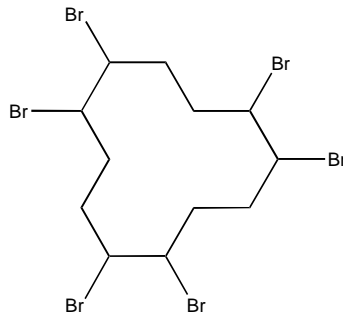


Figure 2: Structure moléculaire d'HBCD (1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododécane)

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. 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 2 : Utilisation mondiale annuelle de l'HBCD en tonnes pour l'année 2001 et quantités totales en 2001, 2002, 2003 (tiré de Law et al., 2006 et de Wit et al., 2010)

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.

2.1.3 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 3) 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).

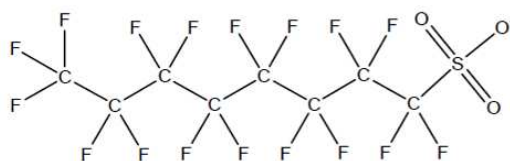


Figure 3 : Structure moléculaire du PFOS (C₈F₁₇SO₃⁻)

Les données sur la production des PFC sont très peu nombreuses, et disponibles seulement à un

niveau global. La compagnie 3M a été la principale productrice de POSF (perfluorooctane sulfonyle fluoride, précurseur utilisé dans la production de PFC par voie électrochimique) depuis 1949 aux Etats-Unis et en Belgique, avec une production totale estimée à 96000 tonnes entre 1972 et 2002 (Paul et al., 2009). Après 2002, 3M ayant cessé sa production, d'autres compagnies ont produit environ 1000 tonnes de POSF par an. L'utilisation du PFOS en Europe est limitée depuis 2007, avec quelques utilisations restant autorisées (Directive 2006/122/ECOF).

2.2 Stratégie de prélèvement

Afin d'obtenir une couverture spatiale géographiquement représentative, les mollusques ont été prélevés en 2010 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).

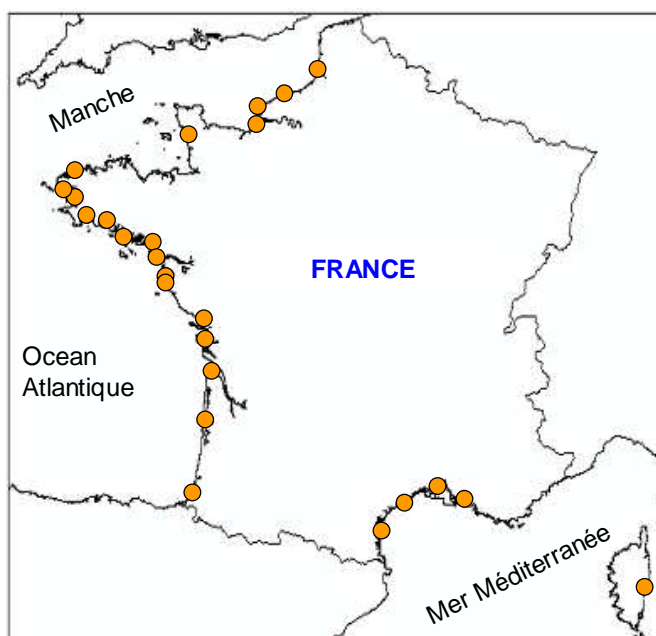


Figure 4: Sites de prélèvements des mollusques intertidaux (moules et huîtres) sur le littoral métropolitain en 2010

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).

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 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 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.

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 ; Munsch et al., 2011a). 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 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 (entre -2 et +2).

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 et par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution respectivement. Le détail des protocoles analytiques est donné dans Munsch et al., 2011a. 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 résultats présentés dans ce rapport tiennent compte de la précision des méthodes évaluées par chacun des laboratoires, soit +/-10% pour les PBDE, +/- 20% pour l'HBCD, et +/- 30% pour les PFC.

3. Résultats : Niveaux et empreintes de la contamination

3.1 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. 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.

Niveaux : Les concentrations exprimées en ng g^{-1} poids sec (ps) déterminées dans les échantillons de mollusques sur l'ensemble du littoral sont présentées sur la Figure 5 pour la somme des 7 congénères recommandés par OSPAR (les concentrations des congénères inférieures à la limite de détection sont prises comme égales à zéro). Les concentrations par congénère individuel sur l'ensemble des sites sont présentées en Annexe 2. Le détail des congénères identifiés comme $< \text{LQ}$ est également présenté dans cette annexe : les congénères les plus souvent identifiés comme $< \text{LQ}$ sont, par ordre de fréquence de détection, le BDE-183 (76% des échantillons), le BDE-153 (64% des échantillons) et le BDE-154 (20% des échantillons). La somme des LQ de ces congénères représente 6% (valeur médiane) du total de la somme des 7 congénères pris en compte.

Les concentrations (somme des 7 congénères) médianes, maximales et minimales pour les trois façades sont synthétisées dans le Tableau 3. Elles varient de 0.13 ng g^{-1} ps à Pen Bé (Baie de la Vilaine, Atlantique) à 2.02 ng g^{-1} ps dans l'estuaire de la Nivelle (Côte Landaise, Atlantique). Bien que la concentration maximale soit enregistrée sur la façade Atlantique, les valeurs médianes des concentrations déterminées dans les échantillons de la façade Atlantique sont plus faibles que celles des façades Manche et Méditerranée. Les échantillons de l'estuaire de la Seine et Antifer montrent également des concentrations élevées.

PBDE ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	0.76	0.40	0.63
Max	1.76	2.02	0.98
Min	0.31	0.13	0.24

Tableau 3 : 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 2010

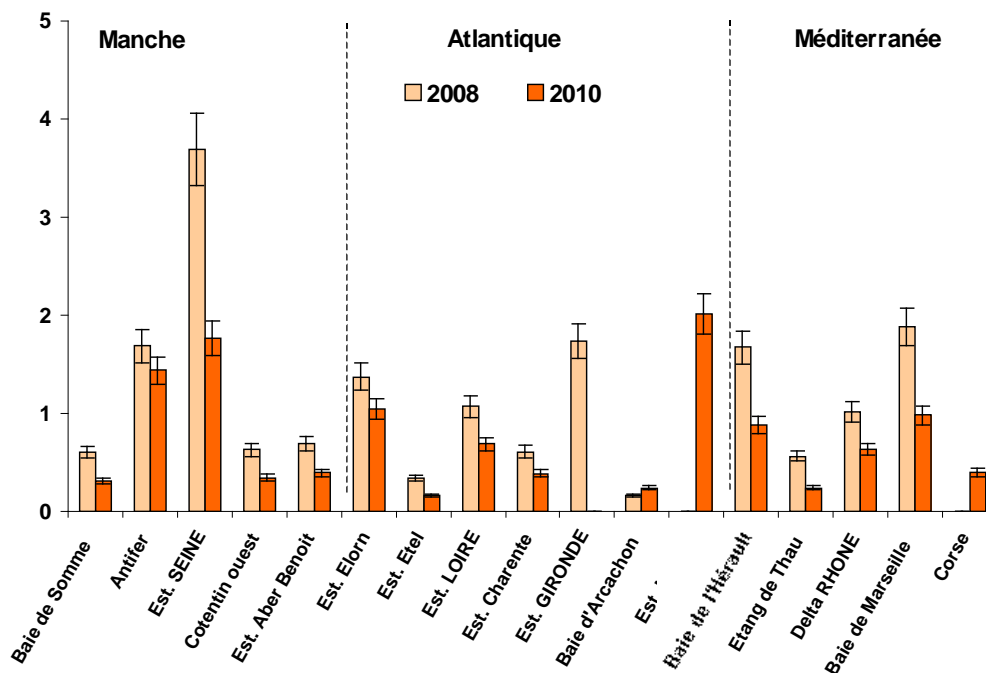


Figure 5 : Concentrations en PBDE (somme des 7 congénères majoritaires recommandés par OSPAR) en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2008 et novembre 2010. Les écarts-types représentés sur le graphique correspondent à la précision de la méthode (+/- 10%)

Les concentrations en PBDE déterminées en 2010 montrent des valeurs généralement plus faibles que celles déterminées précédemment dans les échantillons prélevés aux mêmes sites en 2008

(Figure 5) et en 2004 (Tableau 4). 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).

ng g ⁻¹ ps	Villerville	Pen-Bé	Loire	Pertuis Breton	Etang Thau	Rhône	Marseille	Corse
2004								
PBDE	4.97	0.38	1.62	1.11	0.40	2.70	2.52	1.86
2008								
PBDE	3.69	0.50	1.07	0.61	0.57	1.01	1.88	--
2010								
PBDE	1.76	0.13	0.69	0.39	0.24	0.63	0.98	0.40

Tableau 4 : Concentrations en PBDE (somme 7 congénères) exprimées en ng g⁻¹ poids sec dans les échantillons de mollusques prélevés en 2004, 2008 et 2010

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., 2006, 2008a). 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.

Empreintes : La Figure 6 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-100 > BDE-49. 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 (valeur médiane de 1.2). 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 le plus souvent inférieur au BDE-100.

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 13% de la somme des 8 autres BDE. 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 par voie métabolique. Ce processus a été mis en évidence chez quelques espèces de poissons comme le saumon royal ou la sole commune chez lequel son origine a été attribuée à la dégradation du BDE-99 (Browne et al., 2009 ; Munschy et al., 2011b). L'origine de ce congénère chez les mollusques via la métabolisation n'a toutefois pas été décrite dans la littérature.

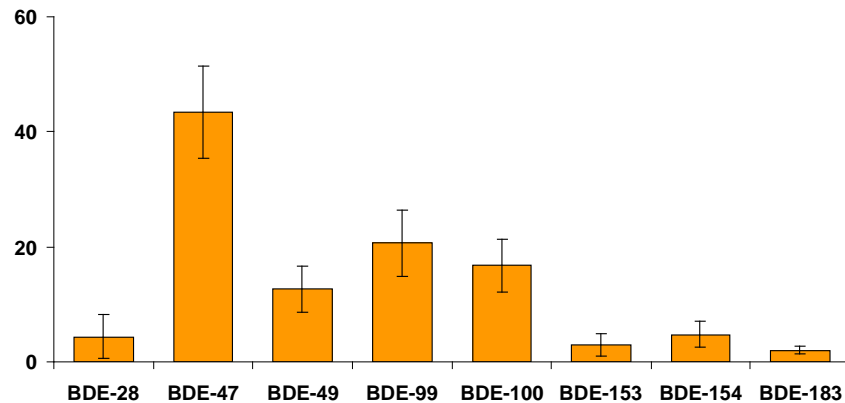


Figure 6 : Profil moyen de contamination en PBDE exprimé en pourcentage de la somme des 8 congénères identifiés dans les échantillons prélevés en novembre 2010 sur l'ensemble des sites étudiés sur les côtes françaises (n=25)

3.2 Contamination par l'HBCD

Niveaux: 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 7 (les valeurs par site sont présentées en Annexe 2). On peut noter que, comme ce qui était observé dans les échantillons prélevés en 2008, aucun échantillon prélevé en 2010 ne présente de concentrations en alpha-HBCD < LQ.

Les concentrations varient de 0.03 ng g^{-1} poids sec à Beg Er Vil (Rivière d'Etel, Atlantique) à 1.72 ng g^{-1} ps dans l'estuaire de la Nivelle (Landes, Atlantique), qui 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 que celles des échantillons de Méditerranée ou de Manche. Les concentrations médianes, maximales et minimales pour les trois façades sont synthétisées dans le Tableau 5. 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. En 2010, il existe une similitude forte entre les distributions géographiques des concentrations en HBCD et en PBDE, avec de plus fortes concentrations généralement associées à des zones où l'activité urbaine et/ou industrielle est la plus importante. Ces données montrent des niveaux de contamination en 2010 qui sont sur la majorité des sites inférieurs à ceux de 2008 (figure 7).

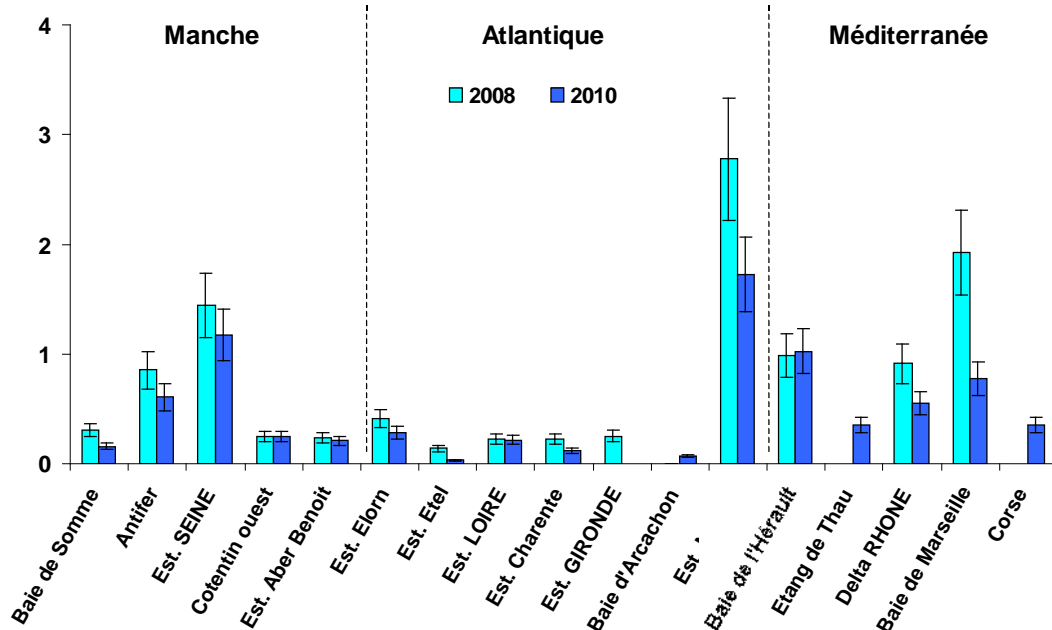


Figure 7 : Concentrations en alpha-HBCD en ng g^{-1} poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2008 et novembre 2010. Les écarts-types représentés sur le graphique correspondent à la précision de la méthode (+/- 20%)

HBCD ng g^{-1} ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	0.24	0.16	0.55
Max	1.18	1.72	1.02
Min	0.16	0.03	0.35

Tableau 5 : 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 2010

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). 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 et de <0.2 à 0.9 ng g^{-1} ph dans les moules de Norvège (Bethune et al., 2005 ; 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 0.3 à 22.6 ng g^{-1} lipides, et de 0.006 à 0.305 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 90% du total. 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).

3.3 Contamination par les PFC

Niveaux : Parmi les différents composés perfluorés recherchés, seul le PFOS (perfluorooctane sulfonate) a été détecté dans tous les échantillons, à des niveaux compris entre 0.02 ng g^{-1} ps (Corse)

et 4.6 ng g⁻¹ ps (estuaire de la Loire). Le second composé le plus détecté est le PFDA (acide perfluorodécanoïque), détecté dans 50% des échantillons, à des valeurs comprises entre 0.13 et 0.37 ng g⁻¹ ps. Les concentrations en PFOS exprimées en ng g⁻¹ ps déterminées dans les échantillons de mollusques sur l'ensemble du littoral sont présentées sur la Figure 8 (et en Annexe 2). Les valeurs médianes des concentrations les plus fortes sont enregistrées en Manche, bien que la concentration maximale (4.6 ng g⁻¹ ps) soit déterminée sur la côte Atlantique dans l'estuaire de la Loire (Tableau 6). La concentration la plus faible (0.02 ng g⁻¹ ps) est déterminée en Corse (Méditerranée).

Très peu d'études concernant la présence de PFC dans les coquillages sont disponibles dans la littérature. En Europe, des concentrations élevées en PFOS (valeurs moyennes entre 63 et 80 ng g⁻¹ poids humide) ont été reportées dans les moules des estuaires au Nord du Portugal (Cunha et al., 2005). En mer méditerranée, le PFOA (perfluorooctanoate) et le PFOS ont été identifiés à des valeurs inférieures aux limites de détection (<1.2-2 ng g⁻¹) dans les moules, alors que le PFOA était identifié à 12-16 ng g⁻¹ dans les clams (Nania et al., 2009). Dans des moules transplantées dans des zones estuariennes du nord de l'Espagne, le PFOS et le PFOA ont été identifiés à des concentrations comprises entre < limite de détection et 0.06 ng g⁻¹ poids humide (Gomez et al., 2011). De même, cinq composé perfluorés incluant le PFOS et le PFOA ont été reportés < limite de détection dans des huitres du delta de l'Ebre en Espagne (Fernandez-Sanjuan et al. 2010). Au Danemark, les PFC dans les moules étaient < limites de détection (0.2-1.4 ng g⁻¹ poids humide) (Bossi et al., 2008).

PFOS ng g ⁻¹ ps	Manche	Atlantique	Méditerranée
Mediane	0.61	0.39	0.19
Max	2.48	4.60	0.84
Min	0.04	0.15	0.02

Tableau 6 : 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 2010

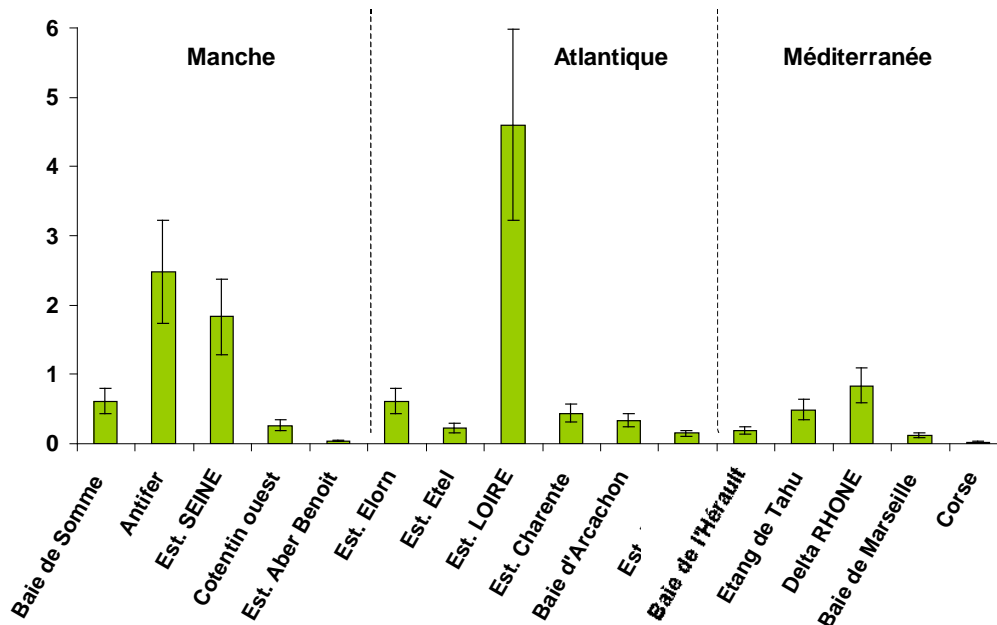


Figure 8 : Concentrations en PFOS en ng g⁻¹ poids sec dans les échantillons de mollusques intertidaux du littoral métropolitain prélevés en novembre 2010. Les écarts-types représentés sur le graphique correspondent à la précision de la méthode (+/- 30%)

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 9). Parmi ceux-ci, on note la plus forte proportion de PFCA à longues chaînes possédant un nombre impair d'atomes de carbone (i.e., PFUnA > PFDA), typiquement observé dans le biote (Martin et al., 2004 ; Ahrens et al., 2010).

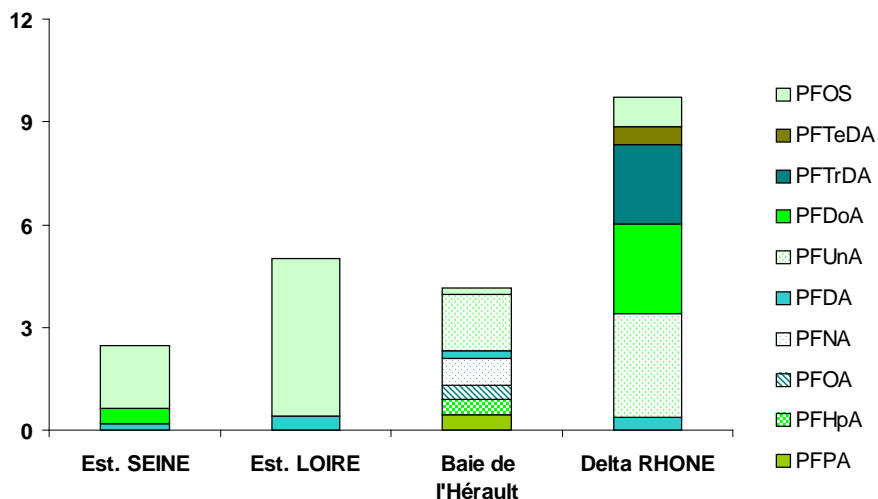


Figure 9 : Profil de contamination des échantillons de mollusques prélevés en 2010 en Manche (estuaire de la Seine), Atlantique (estuaire de la Loire) et Méditerranée (Baie de l'Hérault et Delta du Rhône). La signification des abréviations utilisées pour la dénomination des composés est donnée dans l'Annexe 3.

4. Tendances temporelles de la contamination

L'étude des variations temporelles des concentrations en HBCD et PFC a été réalisée à partir d'échantillons archivés dans la banque d'échantillons du ROCCH alimentée annuellement et conservée par l'Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie du Centre Ifremer de Nantes. Ces échantillons ont été prélevés et conditionnés chaque année en suivant le même protocole que celui décrit précédemment dans ce document. Les sites ciblés étaient des sites présentant des niveaux de contamination relativement élevés : estuaire de la Seine pour les deux familles de contaminants, rade de Marseille pour l'HBCD et estuaire de la Loire pour le PFOS.

4.1 Variation temporelle des concentrations en HBCD

Les variations temporelles des concentrations en HBCD ont été étudiées sur les sites de l'estuaire de la Seine (Villerville, Figure 10) et de la rade de Marseille (Pomègues est, Figure 11), de 1981 à 2010. Sur ces deux sites, les niveaux de contamination se situent dans la même gamme de concentrations.

Les concentrations déterminées dans les échantillons prélevés dans l'estuaire de la Seine montrent une augmentation exponentielle significative, avec un taux de doublement des concentrations environ tous les 7 ans (Figure 10). Elles varient entre 0.05 ng g⁻¹ ps en 1990 et 1.44 ng g⁻¹ ps en 2008. Une plus forte concentration par rapport au modèle exponentiel est observée en 2000 (1.12 ng g⁻¹ ps). De plus fortes concentrations en PBDE (BDE-47, BDE-99, BDE-100) et en PCB avaient été également observées en 2000 en relation avec des crues importantes du fleuve (Johansson et al., 2006 ; Munsch et al., 2008).

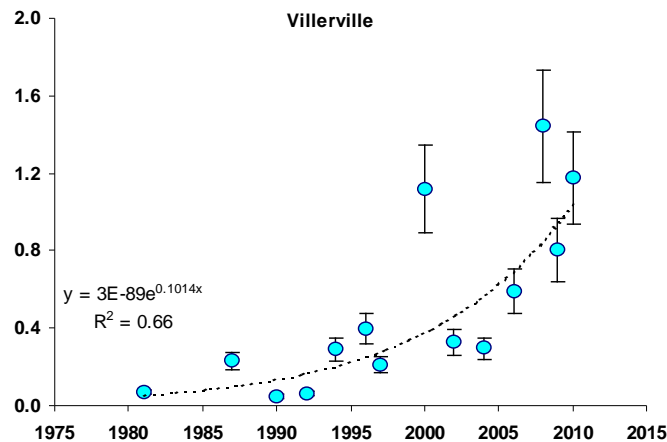


Figure 10 : Variation temporelle des concentrations en alpha-HBCD (ng g^{-1} poids sec) dans l'estuaire de la Seine (Villerville) de 1981 à 2010. Les écart-types représentent la précision de la méthode (+/-20%)

Sur le site de la rade de Marseille (Figure 11), aucune tendance significative n'est détectée. On observe des concentrations comprises entre 0.04 ng g^{-1} ps et 0.99 ng g^{-1} ps. On note les concentrations les plus élevées en 2008 et 2010, alors que la concentration déterminée en 2009 est similaire à celles observées au cours des autres années. Des valeurs plus élevées sont observées également en 1994 et 1996.

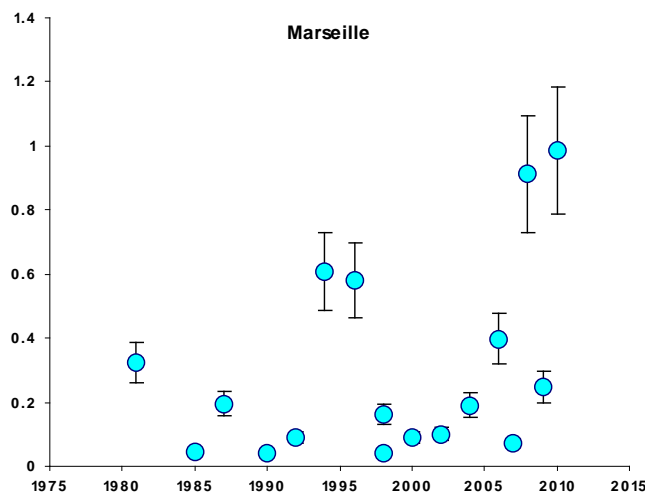


Figure 11 : Variation temporelle des concentrations en alpha-HBCD (ng g^{-1} poids sec) dans la rade de Marseille (Pomègues est) de 1981 à 2010. Les écart-types représentent la précision de la méthode (+/-20%)

En Europe, les tendances temporelles observées montrent le plus souvent une augmentation régulière depuis le milieu des années 80 jusqu'en 2005 ou au-delà. Ainsi, une augmentation des concentrations en HBCD a été mise en évidence dans les œufs d'oiseaux de Norvège et de Suède (Covaci et al., 2006 ; Johansson et al., 2011). D'une façon générale, les tendances observées pour l'HBCD sont plutôt opposées à celles observées pour les PBDE qui montrent une décroissance globale. Toutefois, certaines tendances à la diminution ont été observées récemment : Law et al. (2008b) ont montré une augmentation des concentrations dans les marsouins échoués sur les côtes est du Royaume-Uni jusqu'en 2006, suivie d'une diminution en réponse à une chute de la production d'une usine locale. Les concentrations en HBCD suivies dans les œufs de mouette provenant d'îles allemandes de la Mer du Nord et de la Baltique à partir de 1988 montrent une augmentation dès le milieu des années 90 jusqu'en 2000, suivie d'une diminution jusqu'en 2008, probablement en réponse à une diminution des émissions industrielles et à la fermeture en 1996 du dernier site de production en Allemagne (Esslinger et al., 2011).

4.2 Variation temporelle des concentrations en PFOS

A l'instar des résultats obtenus précédemment sur la distribution géographique des concentrations en PFC dans les échantillons prélevés en 2010, seules les concentrations en PFOS ont pu être suivies lors de l'analyse rétrospective des échantillons. Les variations temporelles des concentrations en PFOS ont ainsi été étudiées sur les sites de l'estuaire de la Seine (Villerville) et de l'estuaire de la Loire (pointe de Chemoulin), de 1981 (ou 1984) à 2010. Sur ces deux sites, les niveaux de contamination se situent dans la même gamme de concentrations, avec des tendances inversées au cours des années les plus récentes.

Dans l'estuaire de la Seine (Figure 12), on observe des niveaux stables entre 1981 et 2008, et des concentrations plus faibles au cours des deux dernières années suivies (2009 et 2010) qui semblent s'inscrire dans une tendance linéaire décroissante significative amorcée en 1990 (en omettant la concentration plus élevée observée en 1996).

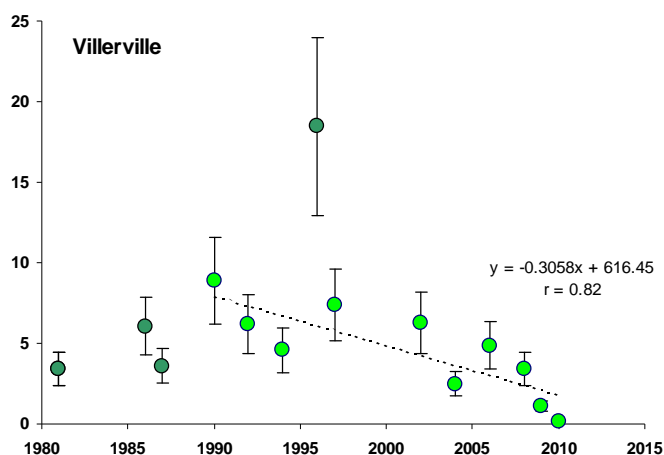


Figure 12 : Variation temporelle des concentrations en PFOS (ng g^{-1} poids sec) dans l'estuaire de la Seine (Villerville) de 1981 à 2010. Les écart-types représentent la précision de la méthode (+/-30%)

Le profil obtenu dans l'estuaire de la Loire est assez contrasté, avec des concentrations plus fortes dans les années 1996 à 2002, et des niveaux assez similaires en dehors de cette période. On note également une tendance croissante récente de 2004 à 2010 (Figure 13). L'évolution temporelle de ces concentrations ne montre pas de lien avec les débits de la Loire.

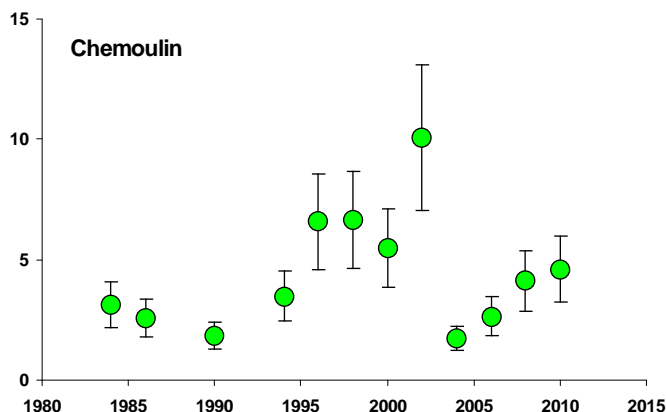


Figure 13 : Variation temporelle des concentrations en PFOS (ng g^{-1} poids sec) dans l'estuaire de la Loire (Pointe de Chemoulin) de 1984 à 2010. Les écart-types représentent la précision de la méthode (+/-30%)

En Europe, une décroissance significative du PFOS a été détectée chez le phoque commun du « German Bight » de 1999 à 2008 (Ahrens et al., 2009). Chez le phoque gris de la mer Baltique, une augmentation significative des concentrations a été détectée entre 1974 and 2008 avec toutefois un

ralentissement de cette augmentation et une tendance non significative sur les données obtenues à partir de 1997 (Kratzer et al., 2011). Plusieurs études réalisées sur des espèces marines de l'Arctique ont montré une diminution des concentrations en PFOS (Butt et al., 2010), alors qu'une augmentation a également été mise en évidence chez les ours polaires ou les phoques annelés de cette région jusqu'en 2006 (Dietz et al., 2008).

5. 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 : PBDE, HBCD et PFC. La distribution géographique des niveaux de contamination montre une contamination plus élevée (valeurs médianes) en Manche et Méditerranée comparativement à celle déterminée en Atlantique, pour les retardateurs de flamme bromés PBDE et HBCD. Les concentrations les plus élevées sont associées à des sites recevant des apports d'origines urbaine et/ou industrielle. Les PBDE et l'HBCD montrent des niveaux d'un même ordre de grandeur, et une distribution géographique comparable, suggérant des sources similaires. Le PFOS montre des concentrations plus faibles en Méditerranée comparativement aux deux autres façades, et d'un même ordre de grandeur que les retardateurs de flamme. Toutefois, en méditerranée, le PFOS n'est pas le PFC majoritaire, les PFCA à longues chaînes carbonées présentant en effet des niveaux plus élevés.

L'étude de l'évolution temporelle des concentrations montre une diminution des concentrations en PBDE, une augmentation des concentrations en HBCD et des tendances contrastées pour le PFOS.

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 robuste, 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

- Ahrens L., Siebert U., Ebinghaus R., 2009. Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the German Bight, 1999–2008. *Chemosphere* 76, 151–158.
- Ahrens L., Maruszczak N., Rubarth J., Dommergue A., Nedjai R., Ferrari C., Ebinghaus R., 2010. Distribution of perfluoroalkyl compounds and mercury in fish liver from high-mountain lakes in France originating from atmospheric deposition. *Environ Chem* 7, 422-428.
- 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 (*Onchorhynchus tshawytscha*). *Aquatic Toxicol* 92, 281-287.
- BSEF. Bromine Science and Environmental Forum, www.bsef.com
- Bustnes J.O., Yoccoz N.G., Bangjord G., Polder A., Skaare J.U., 2007. Temporal trends (1986-2004) of organochlorines and brominated flame retardants in tawny owl eggs from Northern Europe. *Environ Sci Technol* 41,8491-8497.
- Butt C.M., Berger U., Bossi R., Tomy G.T., 2010. Levels and trends of poly- and perfluorinated compounds in the arctic environment. *Sci Total Environ* 408, 2936–2965.
- 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. Hexabromocyclododécanes (HBCDs) in the environment and humans: a review. *Environ Sci Technol* 40, 12, 3679-3688.
- 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.
- deWit, 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.
- Darnerud, P-O., Eriksen, G.S., Jóhannesson, T., Larsen, P.B., and Viluksela, M., 2001. Polybrominated Diphenyl Ethers: Occurrence, Dietary Exposure, and Toxicology. *Environ Health Perspect* 109 (suppl 1), 49-68.
- Decision 2455/2001/EC of 20 November 2001 establishing a list of priority substances in the field of water policy, Official Journal of the European Communities L 331, 15.12.2001, 1.
- Dietz R., Bossi R., Riget F.F., Sonne C., Born E.W., 2008. Increasing perfluoroalkyl contaminants in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*): a new toxic threat to the arctic bears. *Environ Sci Technol* 42, 2701–2707.
- Directive 2006/122/ECOF. Official Journal of the European Union, L372, 32-34.
- Esslinger S., Becker R., Jung C., Schröter-Kermani C., Bremser W., Nehls I., 2011. Temporal trend (1988–2008) of hexabromocyclododecane enantiomers in herring gull eggs from the german coastal region. *Chemosphere* 83, 161-167.
- 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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Kratzer J., Ahrens L., Roos A., Bäcklin B-M, Ebinghaus R., 2011. Temporal trends of polyfluoroalkyl compounds (PFCs) in liver tissue of grey seals (*Halichoerus grypus*) from the Baltic Sea, 1974–2008. *Chemosphere* 84, 1592–1600.

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., 2008a. Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs. *Chemosphere* 73, 223-241.

Law R.J., Bersuder P., Barry J., Wilford B.H. Allchin C.R., Jepson P.D., 2008b. A significant downturn in levels of hexabromocyclododecane in the blubber of harbor porpoises (*Phocoena phocoena*) stranded or bycaught in the UK: an update to 2006. *Environ Sci Technol* 42, 9104-9109.

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.

Munschy 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.

Munschy 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.

Munschy 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., Olivier N., Gastineau O., Le Bayon N., Buchet V., 2011. 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.

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 Commission, 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.

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.

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(10):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.

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.

Annexe 1

Liste des stations de prélèvements des moules et huîtres réalisés
 en novembre 2010 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 Chemoulin	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
CORSE EST	Porto-Vecchio	Sant'Amanza	MYTIGAL

MYTIEDU = *Mytilus edulis*

CRASGIG = *Crassostrea gigas*

MYTIGAL = *Mytilus galloprovincialis*

Annexe 2
Concentrations en PBDE, HBCD et PFC dans les échantillons de mollusques prélevés en 2010 sur les côtes françaises

Concentrations en pg/g ou ng/g poids sec

NA = non analysé
NR= non résolu en chromatographie en phase gazeuse

	Site	Pointe de St-Ouenhir	Vaucottes	Digue d'Antifer	Villerville	Pirou nord	Aber Benoit	Le Passage (b)	Aulne rive droite	Mousterlin
HBCD										
alpha-HBCD	pg/g poids sec	156.5	NA	606.5	1175.5	243.1	209.9	280.9	NA	NA
PBDE										
BDE-28	pg/g poids sec	15.2	<9	69.0	53.9	<17	<15	26.3	NR	NR
BDE-47	pg/g poids sec	180.6	533.9	614.8	948.9	145.2	192.8	565.1	259.5	183.6
BDE-49	pg/g poids sec	56.0	145.4	149.6	291.4	55.6	72.3	137.7	53.2	32.4
BDE-99	pg/g poids sec	49.0	316.8	339.5	315.5	111.5	75.8	257.5	59.5	28.7
BDE-100	pg/g poids sec	43.2	197.5	286.6	316.4	49.1	100.4	146.6	57.9	40.6
BDE-153	pg/g poids sec	6.4	17.4	40.9	<35	18.3	<15	<16	<8	<8
BDE-154	pg/g poids sec	11.6	37.8	45.4	128.2	18.6	23.9	47.2	19.5	13.6
BDE-183	pg/g poids sec	7.4	20.8	39.1	<35	<17	<15	<16	<8	<8
PFC										
PFBA	ng/g poids sec	<0.6	NA	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	NA	NA
PFPA	ng/g poids sec	<0.3	NA	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	NA	NA
PFHxA	ng/g poids sec	<0.6	NA	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	NA	NA
PFHpA	ng/g poids sec	<0.1	NA	<0.1	<0.1	<0.1	0.21	<0.1	NA	NA
PFOA	ng/g poids sec	<0.2	NA	<0.2	<0.2	<0.2	0.23	<0.2	NA	NA
PFNA	ng/g poids sec	<0.2	NA	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	NA	NA
PFDA	ng/g poids sec	<0.05	NA	0.18	0.19	<0.05	0.23	<0.05	NA	NA
PFUnA	ng/g poids sec	<0.3	NA	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	NA	NA
PFDoA	ng/g poids sec	<0.15	NA	0.39	0.43	<0.15	<0.15	<0.15	NA	NA
PFTrDA	ng/g poids sec	<0.1	NA	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	NA	NA
PFTeA	ng/g poids sec	<0.1	NA	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	NA	NA
PFBS	ng/g poids sec	<0.4	NA	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	NA	NA
PFHxS	ng/g poids sec	<0.05	NA	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	NA	NA
PFHpS	ng/g poids sec	<0.01	NA	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	NA	NA
PFOS	ng/g poids sec	0.61	NA	2.48	1.83	0.26	0.04	0.61	NA	NA
PFDS	ng/g poids sec	<0.01	NA	0.03	0.03	<0.01	<0.01	<0.01	NA	NA
PFOSA	ng/g poids sec	<0.8	NA	3.13	8.08	NA	<0.8	<0.8	NA	NA

	Site	Site								
		Riec-sur-Belou	Beg er VII	Pen-Bé	Pointe de Chémoulin	Bourgneuf - Coupelassr	Baie de l'Aiguillon	La Mouclière	Mus de Loup	La Fosse
HBCD										
alpha-HBCD	pg/g poids sec	NA	29.8	NA	213.5	NA	NA	113.3	NA	NA
PBDE										
BDE-28	pg/g poids sec	NR	<17	<9	18.8	24.9	<8	<20	<9	14.9
BDE-47	pg/g poids sec	284.5	79.8	60.0	273.9	277.4	208.6	216.7	198.8	378.9
BDE-49	pg/g poids sec	67.3	<17	18.1	93.0	157.4	102.3	90.9	34.9	178.8
BDE-99	pg/g poids sec	122.2	38.2	39.3	194.2	183.7	104.6	119.8	45.4	217.2
BDE-100	pg/g poids sec	113.4	47.6	29.4	153.3	153.3	71.9	50.3	100.3	226.1
BDE-153	pg/g poids sec	<9	<17	<9	14.5	<9	<8	<20	<9	16.9
BDE-154	pg/g poids sec	26.9	<17	<9	31.7	82.2	26.7	<20	15.0	138.2
BDE-183	pg/g poids sec	<9	<17	<9	<10	<9	<8	<20	<9	<11
PFC										
PFBA	ng/g poids sec	NA	<0.6	NA	<0.6	NA	NA	<0.6	NA	NA
PFPA	ng/g poids sec	NA	<0.3	NA	<0.3	NA	NA	<0.3	NA	NA
PFHxA	ng/g poids sec	NA	<0.6	NA	<0.6	NA	NA	<0.6	NA	NA
PFHpA	ng/g poids sec	NA	<0.1	NA	<0.1	NA	NA	<0.1	NA	NA
PFOA	ng/g poids sec	NA	<0.2	NA	<0.2	NA	NA	<0.2	NA	NA
PFNA	ng/g poids sec	NA	<0.2	NA	<0.2	NA	NA	<0.2	NA	NA
PFDA	ng/g poids sec	NA	<0.05	NA	0.40	NA	NA	<0.05	NA	NA
PFUnA	ng/g poids sec	NA	<0.3	NA	<0.3	NA	NA	<0.3	NA	NA
PFDoA	ng/g poids sec	NA	<0.15	NA	<0.15	NA	NA	<0.15	NA	NA
PFTrDA	ng/g poids sec	NA	<0.1	NA	<0.1	NA	NA	<0.1	NA	NA
PFTeA	ng/g poids sec	NA	<0.1	NA	<0.1	NA	NA	<0.1	NA	NA
PFBS	ng/g poids sec	NA	<0.4	NA	<0.4	NA	NA	<0.4	NA	NA
PFHxS	ng/g poids sec	NA	<0.05	NA	0.07	NA	NA	<0.05	NA	NA
PFHpS	ng/g poids sec	NA	<0.01	NA	0.02	NA	NA	<0.01	NA	NA
PFOS	ng/g poids sec	NA	0.22	NA	4.60	NA	NA	0.44	NA	NA
PFDS	ng/g poids sec	NA	<0.01	NA	<0.01	NA	NA	<0.01	NA	NA
PFOSA	ng/g poids sec	NA	<0.8	NA	2.99	NA	NA	<0.8	NA	NA
	Site	Les Jacquets	Ciboure - la Nouvelle	Embouchure de l'Hérault	Etang de Thau 4	Anse de Carreau 2	Pomègues est	Saint-Amantza		
HBCD										
alpha-HBCD	pg/g poids sec	66.3	1723.5	1022.6	354.1	550.5	770.1	347.2		
PBDE										
BDE-28	pg/g poids sec	<23	<32	<23	15.3	102.9	38.9	<13		
BDE-47	pg/g poids sec	142.2	1104.2	465.1	109.0	279.8	414.4	113.7		
BDE-49	pg/g poids sec	63.8	130.4	72.9	38.0	59.8	64.9	42.1		
BDE-99	pg/g poids sec	60.4	416.8	250.6	58.1	123.3	219.8	159.0		
BDE-100	pg/g poids sec	38.9	379.6	137.1	46.3	74.1	223.2	79.1		
BDE-153	pg/g poids sec	<23	<32	<23	<11	17.2	38.5	32.4		
BDE-154	pg/g poids sec	<23	115.5	24.4	13.3	21.7	34.1	<13		
BDE-183	pg/g poids sec	<23	<32	<23	<11	12.9	11.9	13.6		
PFC										
PFBA	ng/g poids sec	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6		
PFPA	ng/g poids sec	<0.3	<0.3	0.46	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3		
PFHxA	ng/g poids sec	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6	<0.6		
PFHpA	ng/g poids sec	<0.1	<0.1	0.44	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1		
PFOA	ng/g poids sec	<0.2	<0.2	0.39	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2		
PFNA	ng/g poids sec	<0.2	<0.2	0.79	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2		
PFDA	ng/g poids sec	<0.05	<0.05	0.22	0.14	0.36	<0.05	0.25		
PFUnA	ng/g poids sec	<0.3	<0.3	1.66	0.37	3.06	0.41	<0.3		
PFDoA	ng/g poids sec	<0.15	<0.15	<0.15	<0.15	2.62	<0.15	<0.15		
PFTrDA	ng/g poids sec	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	2.29	0.25	<0.1		
PFTeA	ng/g poids sec	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	0.55	<0.1	<0.1		
PFBS	ng/g poids sec	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4	<0.4		
PFHxS	ng/g poids sec	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05		
PFHpS	ng/g poids sec	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
PFOS	ng/g poids sec	0.34	0.15	0.19	0.49	0.84	0.12	0.02		
PFDS	ng/g poids sec	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01		
PFOSA	ng/g poids sec	NA	NA	NA	NA	1.86	<0.8	<0.8		

Annexe 3

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

Niveaux de présence de certains polluants émergents dans le milieu marin. *Munschy C., Olivier N.*