



Accumulation de contaminants organiques prioritaires par les poissons d'eau douce : synthèse bibliographique, incidence des normes de qualité environnementale

Marc Babut, A. Roy Peretti, Cecile Miede, O. Perceval

► To cite this version:

Marc Babut, A. Roy Peretti, Cecile Miede, O. Perceval. Accumulation de contaminants organiques prioritaires par les poissons d'eau douce : synthèse bibliographique, incidence des normes de qualité environnementale. [Rapport de recherche] irstea. 2014, pp.54. hal-02600049

HAL Id: hal-02600049

<https://hal.inrae.fr/hal-02600049>

Submitted on 16 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Année de programmation 2012 – **Action 46**

Accumulation de contaminants organiques prioritaires par les poissons d'eau douce

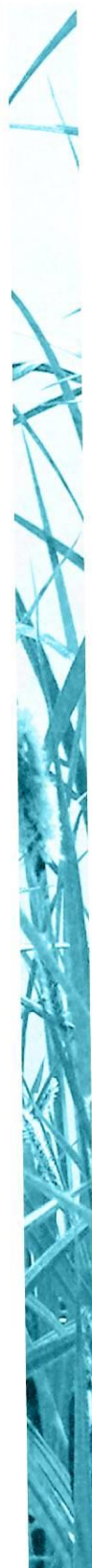
Synthèse bibliographique, incidence des normes de qualité environnementale

Rapport final

**Marc BABUT, Annie ROY-PERETTI, Cécile MIEGE (Irstea) & Olivier
PERCEVAL (Onema)**

Février 2014

Date version 13/05/2014



- **AUTEURS**

Marc BABUT, chercheur (Irstea), marc.babut@irstea.fr

Annie ROY-PERETTI, ingénieur (Irstea)

Cécile MIEGE, chercheur (Irstea), cecile.miege@irstea.fr

Olivier PERCEVAL, chargé de mission (Onema), olivier.perceval@onema.fr

- **CORRESPONDANTS**

Onema : Olivier PERCEVAL, chargé de mission (Onema), olivier.perceval@onema.fr

Irstea : Marc BABUT, chercheur (Irstea), marc.babut@irstea.fr

- **AUTRES CONTRIBUTEURS**

Sébastien PRADELLE (Irstea / DREAL Rhône-Alpes – Délégation de bassin Rhône-Méditerranée)

Droits d'usage : accès libre

Niveau géographique : national

Couverture géographique : France

Niveau de lecture : citoyens, professionnels, experts



Accumulation de contaminants
organiques prioritaires par les
poissons d'eau douce – Synthèse
bibliographique, incidence des
normes de qualité environnementale

Rapport final

Marc BABUT, Annie ROY-PERETTI,
Cécile MIEGE, Olivier PERCEVAL



- **RESUME**

Dans le cadre du plan d'actions PCB (polychlorobiphényles), des données sur la contamination des poissons d'eau douce par d'autres contaminants prioritaires (polybromodiphényl-éthers – PBDE et perfluorooctane sulfonate -PFOS notamment) ont pu être recueillies. Dans le même temps, la mise en œuvre de la directive 2000/60 pour l'eau a abouti à la révision de la liste de substances prioritaires, et à l'adoption de normes de qualité environnementales (NQE) pour ces substances. Pour onze d'entre elles, les NQE adoptées concernent le biote, en général le poisson. Dans ce contexte, les objectifs de cette étude étaient de présenter une synthèse bibliographique sur les sources et les niveaux d'occurrence de plusieurs substances apparues en liste prioritaire à l'occasion de sa révision, à savoir PBDE, PFOS, hexabromocyclododécane (HBCDD), et de confronter aux NQE les données disponibles pour l'ensemble des substances prioritaires à surveiller dans le biote.

Plusieurs cas de figure émergent de l'analyse des données françaises disponibles :

- a) Substances historiques peu préoccupantes : c'est le cas de l'hexachlorobenzène et l'hexachlorobutadiène, pour lesquels le plan d'actions PCB a fourni des données à l'échelle nationale, seulement quelques cas de dépassement ont pu être observés dans des zones connues pour des pollutions historiques impliquant ces substances.
- b) Substances ubiquistes (au sens de l'article 3§5 de la directive 2013/39) : PBDE et mercure. Les dépassements des NQE respectives sont généralisés, les sources étant à la fois diffuses et ponctuelles.
- c) Substances pour lesquelles des dépassements plus ou moins fréquents sont observés : c'est le cas du groupe dioxines-furannes-PCB de type dioxine, et du PFOS.
- d) Substances pour lesquelles les données sont insuffisantes : fluoranthène et HBCDD.
- e) Aucune donnée : dicofol.

Le dicofol et l'HBCDD devraient donc être analysés dans les échantillons de poisson collectés dans le cadre du plan d'actions PCB et conservés lyophilisés.

- **MOTS CLES (THEMATIQUE ET GEOGRAPHIQUE)**

directive – état chimique – norme de qualité environnementale - poisson



Accumulation of priority
contaminants in freshwater fish –
Literature review and impact of
Environmental Quality Standards

Final report

Marc BABUT, Annie ROY-PERETTI,
Cécile MIEGE, Olivier PERCEVAL



- **ACCUMULATION OF PRIORITY CONTAMINANTS IN FRESHWATER FISH – LITERATURE REVIEW AND IMPACT OF ENVIRONMENTAL QUALITY STANDARDS**

- **ABSTRACT**

In the context of the French national action plan on polychlorobiphenyls (PCBs), some data were time, collected about the contamination of freshwater fish by priority substances such as polybromodiphenylethers (PBDEs) and the perfluorooctane sulfonate (PFOS). In the meantime, the revision of the priority substances list as required by the Water Framework Directive (dir. 2000/60/EC) lead to the addition of several priority substances and to the adoption of environmental quality standards (EQS) for all of these. For eleven priority substances, these EQS apply to biota, fish being generally the protection goal. According to this context, the objectives of this study were (i) to implement a bibliography about sources and occurrence in environmental compartments for several “new” priority substances, namely PBDEs, PFOS, hexabromocyclododécane (HBCDD), and (ii) to compare available data on fish contamination with EQS for biota.

Several situations are encountered :

- a) Historical, not worrying substances: hexachlorobenzene, hexachlorobutadiene. These substances were measured in fish at a national scale. Only a few cases of EQS exceedance were detected, in areas well known for historical pollutions by these substances.
- b) Ubiquitous substances (according to art. 3 §5 of directive 2013/39): PBDEs, mercury. For these substances, EQS exceedance is almost systematic, sources being diffuse and localized.
- c) Substances with some (more or less frequent) EQS exceedance: PFOS, and the group of dioxins, furans, and dioxin-like PCBs.
- d) Substances for which data are insufficient: fluoranthène and HBCDD.
- e) No data: dicofol.

Dicofol and HBCDD should accordingly be analyzed in fish samples collected in the context of the PCB action plan and kept lyophilized.

- **KEY WORDS (THEMATIC AND GEOGRAPHICAL AREA)**

Directive – chemical status – environmental quality standard - fish



• **SOMMAIRE**

1	INTRODUCTION.....	6
2	PROPRIETES DES SUBSTANCES ETUDIEES	7
2.1	POLYBROMODIPHENYLETHERS (PBDE).....	7
2.2	COMPOSES PERFLUORES.....	8
2.3	LES HEXABROMOCYCLODODECANES (HBCDD).....	9
3	SOURCES ET OCCURRENCES DES SUBSTANCES ETUDIEES DANS L'ENVIRONNEMENT AQUATIQUE.....	10
3.1	PBDE	10
3.2	COMPOSES PERFLUORES.....	16
3.3	HBCDD.....	25
4	CONSEQUENCES DE L'ADOPTION DE NQE-BIOTE : ETAT DES LIEUX ET RISQUE DE DEPASSEMENT DANS LES COURS D'EAU FRANÇAIS	32
4.1	HEXACHLOROBENZENE.....	32
4.2	HEXACHLOROBUTADIENE	34
4.3	DIOXINES ET PCB-DL	34
4.4	PBDE	36
4.5	PERFLUOROOCTANE SULFONATE (PFOS)	37
4.6	HEXABROMOCYCLODODECANES (HBCDD)	38
4.7	MERCURE	39
4.8	FLUORANTHENE ET HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP) A 5 ET 6 ANNEAUX	40
5	CONCLUSION : SYNTHÈSE DES DONNÉES DISPONIBLES SUR LE RISQUE DE DEPASSEMENT DES NQE BIOTE DANS LES MILIEUX D'EAU DOUCE FRANÇAIS	41
6	SIGLES & ABREVIATIONS	43
7	BIBLIOGRAPHIE.....	45
8	INDEX DES ILLUSTRATIONS ET TABLEAUX	53

- **ACCUMULATION DE CONTAMINANTS ORGANIQUES PRIORITAIRES PAR LES POISSONS D'EAU DOUCE – SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE, INCIDENCE DES NORMES DE QUALITÉ ENVIRONNEMENTALE**

1 Introduction

A la suite du constat de contamination des poissons du Rhône par les polychlorobiphényles (PCB), et de la mise en place en 2008 de plans d'actions au niveau national et à celui du bassin Rhône-Méditerranée, de larges inventaires de la contamination des poissons ont été mis en œuvre. Des investigations portant sur d'autres contaminants, prioritaires ou « d'intérêt émergent » ont été lancées en profitant de l'effort d'échantillonnage consenti pour les PCB. Les données recueillies ont été archivées dans des bases de données en ligne, au niveau national

(<http://www.pollutions.eaufrance.fr/pcb/>) et au niveau du bassin Rhône-Méditerranée

(http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/usages-et-pressions/pollution_PCB/basepcb/index.php).

Les substances d'intérêt émergent étudiées depuis 2009 comprennent :

- Des Polybromodiphényl-éthers (PBDE), congénères 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209
- Des composés perfluorés : Acide perfluorobutanoïque (PFBA) ; Acide perfluoropentanoïque (PFPA) ; Acide perfluorohexanoïque (PFHxA) ; Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA) ; Acide perfluorooctanoïque (PFOA) ; Acide perfluorononanoïque (PFNA) ; Acide perfluorodécanoïque (PFDA) ; Acide perfluoroundécanoïque (PFUnA) ; Acide perfluorododécanoïque (PFDoA) ; Acide perfluorotridecanoïque (PFTrDA) ; Acide perfluorotétradécanoïque (PFTeDA) ; Perfluorobutanesulfonate de potassium (PFBS) ; Perfluorohexanesulfonate de potassium (PFHxS) ; Perfluoroheptanesulfonate de potassium (PFHpS) ; Perfluorooctanesulfonate de potassium (PFOS) ; Perfluorodécanesulfonate de potassium (PFDS)

Les polybromo-diphényl-éthers (PBDE), sauf le congénère 209, ainsi que le perfluorooctane sulfonate (PFOS) figurent sur la liste des substances prioritaires au titre de la directive cadre pour l'eau (DCE) (E.C. 2013). A l'occasion de cette mise à jour programmée de la DCE, des normes de qualité environnementale pour le biote (NQE) ont été élaborées pour 11 substances prioritaires (Tableau 1). La matrice à laquelle s'appliquent les NQE est le poisson, à l'exception des HAP (y compris le fluoranthène) pour lesquels il s'agit de crustacés et mollusques ; de même pour la « substance » [37] (dioxines et substances apparentées) où la matrice pertinente inclut poisson, mollusques et crustacés.

N°	Substance	NQE-biote ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
[5]	PBDE (BDE28, 47, 99, 100, 153, 154)	0.0085
[15]	Fluoranthène	30
[16]	Hexachlorobenzène (HCB)	10
[17]	Hexachlorobutadiène (HCBd)	55
[21]	Mercure et ses composés	20
[28]	HAP 5 à 6 anneaux - (B[a]P comme marqueur)	5
	Autres HAPs : benzo(b) ou (k) fluoranthène, benzo(ghi)pérylène, indéno-pyrène	11
[34]	Dicofol	33
[35]	Acide perfluoro-octane sulfonique (PFOS)	9.1
[37]	Dioxines et composés de type dioxines (7 PCDD + 10 PCDF + 12 PCB-DL)	0.065 (TEQ)
[43]	Hexabromocyclododécane (HBCDD - somme des 3 isomères α , β , γ)	167
[44]	Heptachlore, heptachlore époxyde	$6.7 \cdot 10^{-3}$

Tableau 1- Substances prioritaires à surveiller dans le biote (E.C. 2013)

Les objectifs de cette étude étaient de présenter une synthèse bibliographique sur les sources et les niveaux d'occurrence de plusieurs substances apparues en liste prioritaire à l'occasion de sa révision : PBDE, PFOS, HBCDD, et de confronter aux NQE les données disponibles pour l'ensemble des substances prioritaires à surveiller dans le biote. Les données disponibles, selon les cas, proviennent des deux bases de données ci-dessus, ou d'études spécifiques. La synthèse bibliographique a été limitée aux PBDE, PFOS et HBCDD, en considérant que pour les autres substances prioritaires, qui sont surveillées de longue date notamment dans les sédiments, les sources potentielles et l'occurrence étaient déjà connues.

2 Propriétés des substances étudiées

2.1 Polybromodiphényléthers (PBDE)

Les PBDE sont des molécules de synthèse comportant 1 à 10 atomes de brome et de formule chimique $C_{12}H_{(10-n)}Br_nO$:

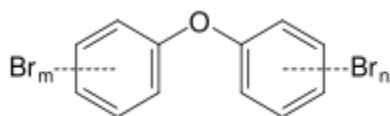


Figure 1 - Structure chimique des PBDE

En théorie, il existe 209 congénères PBDE, en fonction du nombre et de la position des atomes de brome. Ce sont des molécules très stables, hydrophobes ($\log K_{OW}$ de 4,28 à 10 selon les congénères) et liposolubles, donc potentiellement bioaccumulables dans les tissus gras des organismes biologiques. Les PBDE vont préférentiellement se bioaccumuler dans le foie pour certaines espèces comme les limandes, carrelets, tacaud et merlans. D'une façon plus générale, les congénères fortement bromés vont avoir plus d'affinité pour le foie que pour le muscle.

Substitution bromées	Nombre d'isomères	$\log K_{OW}^1$
Mono-	3	
Di-	12	
Tri-	24	
Tetra-	42	5,9-6,2
Penta-	46	6,5-7,0
Hexa-	42	
Hepta-	24	
Octa-	12	8,4-8,9
Nona-	3	
Deca-	1	10

Tableau 2- Isomères de BDE et affinité pour l'octanol

Les PBDE sont relativement persistants dans l'environnement. Des phénomènes de photo- et biodégradation, et de métabolisation par les poissons ont été décrits dans la littérature. Pour exemple, des études en laboratoire ont montré que le deca-BDE peut subir une débromination et se décompose en tri-BDE sous l'effet de la lumière UV et en tetra-BDE sous l'effet de la lumière solaire (de Wit 2002).

Lorsque les PBDE sont soumis à de fortes températures, ils peuvent se transformer en polybromodibenzofuranes (PBDF) ou polybromodibenzodioxines (PBDD), de structure proche des polychlorodibenzofuranes (PCDF) et des polychlorodibenzodioxines (PCDD). Leur toxicité aiguë est faible pour l'homme avec une dose létale pour 50% de la population (DL50) supérieure à 1 g.kg^{-1} poids corporel (De Boer, De Boer et al. 2000). Ils ont un effet toxique chronique sur les fonctions hépatiques, thyroïdiennes, œstrogéniques et au niveau du développement neuronal (De Boer, De Boer et al. 2000). Ces substances sont répertoriées comme de possibles perturbateurs endocriniens. La préoccupation concernant les dérivés bromés est liée à leur détection dans tous les compartiments de l'environnement y compris dans les organismes et, plus important, au constat de l'augmentation très sensible des teneurs environnementales ces dernières années (Abarnou 2008).

Les penta-BDE (28, 47, 99, 100, 153, 154) font partie des substances prioritaires de la directive cadre pour l'eau². Leurs NQE ont été fixées à $0,5 \text{ ng.l}^{-1}$ dans les eaux de surface continentales et à $0,2 \text{ ng.l}^{-1}$ dans les eaux marines. Par contre, il n'existe pas en Europe de réglementation sur la présence des

¹ Watanabe I., Tatsukawa R., 1990, Anthropogenic brominated aromatics in the Japanese environment, Proceedings in workshop on Brominated Aromatic Flame Retardants, Swedish National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden

² Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.

PBDE dans les aliments et sur les concentrations maximales admissibles, mais un avis de l'EFSA³ sur les niveaux d'exposition et la toxicité des PBDE, incluant des doses limites pour certaines catégories de population (EFSA 2011). Au Canada, une norme alimentaire a été établie pour le penta-BDE, basée sur les effets neuro-comportementaux observés chez des souris nouvellement nées : la dose maximale admissible pour l'homme est de 0,8 mg.kg⁻¹ de poids corporel par jour (Santé-Canada 2004).

L'Union Européenne a choisi d'interdire au 1^{er} juillet 2006 la plupart des préparations commerciales contenant des PBDE dans les équipements électriques et matériels électroniques, afin de réduire leur dispersion dans l'environnement par le biais de déchets électriques ou électroniques (C.E. 2003). Toutefois, ce texte prévoit des exemptions soit temporaires, le temps d'adapter l'appareil productif, soit plus durables « s'il est probable que l'incidence négative potentielle sur la santé humaine et l'environnement de la substitution dépasse les bénéfices qu'elle apporte à l'homme et à l'environnement. » C'est ce qui s'est passé pour la préparation commerciale DécaBDE, après une évaluation des risques au titre du règlement (CEE) no 793/93 du Conseil du 23 mars 1993 concernant l'évaluation et le contrôle des risques présentés par les substances existantes (C.E. 2005).

2.2 Composés perfluorés

Les éléments repris dans ce paragraphe sont principalement tirés de deux revues bibliographiques (Prevedouros, Cousins et al. 2006, Conder, Hoke et al. 2008) ; ils ont été adaptés en fonction d'une troisième revue plus récente abordant notamment les questions de nomenclature (Buck, Franklin et al. 2011). Ces auteurs soulignent en effet la variété des termes employés dans la littérature pour désigner les mêmes composés ; cette variété entretient une certaine confusion, d'autant plus que la « famille » des composés fluorés (poly- et per-fluorés) est très étendue. Le meilleur terme générique, que nous adoptons ici, PFAS, inclut donc les composés alkyl-perfluorés, où tous les atomes d'hydrogène de la chaîne ont été substitués par des atomes de fluor (et un groupement fonctionnel), et les composés polyfluorés où cette substitution n'est que partielle.

Deux catégories de composés sont fréquemment observées dans le biote, à l'échelle mondiale :

- les composés perfluoro-carboxylés (souvent désignés PFC ou PFCA) : $F(CF_2)_nCO_2H$, avec $n \geq 7$; ce sont les composés à chaîne ≥ 8 qui sont les plus étudiés / détectés, notamment le PFO(A), perfluoro-octanoate (forme sel, par exemple d'ammonium, ou acide) ;
- les perfluoroalkyl sulfonates (PFSA) ; ils comprennent notamment les fluorures de perfluorooctane sulfonate (POSF), qui évoluent en perfluorooctane-sulfonate (PFOS) par transformation biotique et abiotique.

Ces observations pointent particulièrement les PFCA et PFSA parce que ce sont les premiers PFASs qu'on a su analyser ; ces deux familles ne constituent cependant qu'une partie, en général minoritaire, du fluor organique (lié à des chaînes carbonées) présent dans l'environnement (Yeung, Miyake et al. 2009, Yeung, De Silva et al. 2013).

Les PFC et PFSA sont des acides organiques dont les atomes de carbone sont substitués par des atomes de fluor, et comportant un groupement fonctionnel carboxyl ou sulfonate (Figure 2). La forme anionique est largement prédominante dans les milieux. Les chaînes carbonées peuvent être linéaires ou ramifiées, les structures linéaires étant apparemment prédominantes dans l'environnement. En raison notamment des procédés de fabrication, les produits commerciaux sont souvent des mélanges d'isomères linéaires et ramifiés.

³ European Food Safety Authority

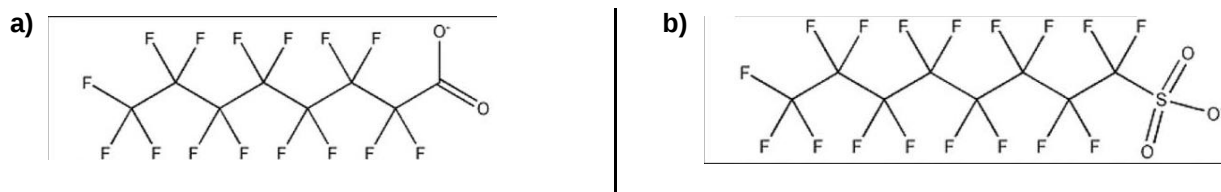


Figure 2 - Formules chimiques de composés perfluorés

(a) PFOA, perfluorooctanoate ; (b) PFOS, perfluorooctane sulfonate

La structure particulière de ces substances explique leurs propriétés chimiques, surfactant, solubles dans l'eau et les lipides, et peu volatils ainsi que peu enclins à la sorption.

Le modèle classique de partition entre compartiments, développé à partir des composés hydrophobes comme les PCB, n'est pas applicable aux perfluorés. Dans le modèle classique, le potentiel d'une substance à la bioaccumulation est lié à son coefficient de partage octanol – eau (K_{OW}), à partir duquel il est possible de prédire les gammes de concentrations dans les organismes. Les propriétés surfactantes des composés perfluorés interdisent la détermination du K_{OW} et les lipides ne sont pas le compartiment où s'accumulent ces composés dans les organismes. Les perfluorés sont réputés plutôt protéinophiles, et s'accumuler dans le foie et le sang à des niveaux jusqu'à 10 fois plus élevés que dans d'autres tissus. Par conséquent, le critère de classification des substances chimiques par rapport à la bioaccumulation (critère « B »), qui se fonde sur le K_{OW} , le BCF⁴ ou le BAF⁵, ne sera pas aisément applicable aux perfluorés.

Les données acquises récemment et revues par (Conder, Hoke et al. 2008) sur les formes acides (PFSA et PFCA) indiquent que :

- la bioconcentration et la bioaccumulation des composés perfluorés est directement contrôlée par la longueur des chaînes carbonées
- à longueur de chaîne égale, les PFSA (sulfonés) sont plus bioaccumulables que les PFCA (carboxylés)
- les composés perfluorés comportant 7 atomes de carbone fluorés ou moins (PFO et chaînes plus courtes) ne sont pas considérés comme bioaccumulables en regard du critère « B » de classification des substances chimiques (i.e. BAF ou BCF > 1000-5000 l.kg⁻¹)
- les perfluorés avec 7 atomes de carbone fluorés ou moins sont peu susceptibles de bioamplification dans les chaînes alimentaires
- des recherches complémentaires sont nécessaires pour caractériser le potentiel de bioaccumulation des perfluorés avec plus de 7 atomes de carbone fluorés.

Controversée depuis quelque temps, l'inclusion du PFOA et du PFOS sur la liste des polluants persistants (POP) du PNUE⁶ (Wang, Wang et al. 2009) est acquise depuis le 9 mai 2009 (Conférence des Parties 4 (COP4) de la Convention de Stockholm, Genève, mai 2009).

L'utilisation du perfluoro-octanoate sulfonate (PFOS) est réglementée aux USA, et restreinte en Europe depuis décembre 2007, avec en perspective un arrêt des usages en 2011 (Paul, Jones et al. 2009).

2.3 Les hexabromocyclododécanes (HBCDD)

Les hexabromocyclododécanes (HBCDD) sont des composés cycliques produits par bromation de cyclo-dodécatriène qui aboutit à la formation de stéréoisomères, classés selon la conformation de leurs carbones asymétriques. Les mélanges commerciaux sont composés essentiellement de trois stéréoisomères : α -HBCDD, de configuration RR SR RS (et énantiomères), β -HBCDD, de configuration RR RS RS (et énantiomères) et γ -HBCDD, de configuration RS SS SR (et énantiomères) (Figure 3).

⁴ Facteur de bioconcentration, ratio entre la concentration interne et le milieu abiotique, habituellement l'eau, déterminé expérimentalement dans des conditions contrôlées ;

⁵ Facteur de bioaccumulation, déterminé expérimentalement ou résultant de mesures in situ, prend en compte toutes les voies d'exposition

⁶ Programme des Nations Unies pour l'Environnement

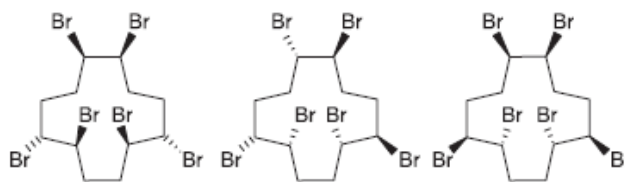


Figure 3- Exemples de structure α (gauche), β (centre), γ (droite), d'HBCDD (Alaee, Arias et al. 2003)

Le γ -HBCDD est présent entre 75 et 89% dans les mélanges commerciaux, le α -HBCDD entre 10 et 13%, le β -HBCDD entre 1 et 12%, le δ -HBCDD et le ϵ -HBCDD sont présents dans les mélanges à de très faibles concentrations.

Ces proportions peuvent être modifiées de différentes façons.

Modifications abiotiques :

Lorsque la température dépasse les 160°C, les HBCDD sont sujets à des réarrangements thermiques, ce qui modifie les proportions habituelles des stéréo-isomères : 78% de α -HBCDD, 13% de β -HBCDD, 9% de γ -HBCDD. Cela peut intervenir lors de la production ou de l'utilisation de matériaux contenant des HBCDD (Alaee, Arias et al. 2003, Covaci, Gerecke et al. 2006).

Modification biotiques :

La solubilité des stéréo-isomères est très variable : 48.8 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour α , 14.7 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour β et 2.1 $\mu\text{g.l}^{-1}$ pour γ . Ces propriétés entraînent des différences de bioaccumulation et de métabolisation (Zegers, Mets et al. 2005). De plus, les bactéries dégradent les HBCDD stéréo-sélectivement, le α -HBCDD est dégradé préférentiellement. Il existerait également une dégradation enzymatique préférentielle des énantiomères (+). Et des études sur les énantiomères de α -HBCDD montrent que le (-)- α -HBCDD serait beaucoup moins toxique que le (+)- α -HBCDD (Hühnerfuss 2000, Bervoets, Voets et al. 2006, Guerra, De La Cal et al. 2009).

Sur la base d'une évaluation des risques menée par l'agence suédoise des substances chimiques (KemI) et une évaluation subséquente par l'agence européenne des substances chimiques (ECHA), le groupe des hexabromocyclododécane est inscrit depuis février 2011 dans l'annexe XIV du règlement REACH des substances candidates à autorisation.

3 Sources et occurrences des substances étudiées dans l'environnement aquatique

3.1 PBDE

3.1.1 Sources

Les BDE sont utilisés comme produits retardateurs de flamme et ignifugeants dans les textiles, les matériaux isolants, les matières plastiques, les peintures, les colles, l'équipement électronique et électrique.

Ces substances sont synthétisées sous la forme de mélanges commerciaux dont les principaux sont (ou ont été) le pentabromodiphényl-éther commercial (surtout des mélanges de Tétra-, Penta- et Hexa-BDE), l'octabromodiphényl-éther commercial (qui contient principalement de l'Hepta-, Octa- et Hexa-BDE et de faibles quantités de Penta-, Nona- et Deca-BDE) et le décabromodiphényl-éther commercial, dont les préparations actuelles contiennent presque entièrement du Déca-BDE et une faible proportion de Nona-BDE (OMS 1994). Huit industries ont fourni le marché mondial, localisées en France, Grande Bretagne, Israël, Japon, Pays-Bas et Etats Unis. Les PBDE ont été fabriqués aux Etats Unis jusqu'en 1979, en Allemagne jusqu'au milieu des années 80 et en France. A partir de 2001, c'est le mélange déca-bromé, qui a été principalement utilisé en Europe, jusqu'aux restrictions intervenues en 2008.

(Prevedouros, Jones et al. 2004) estiment la production européenne de PentaBDE de 3 à 5000 t entre 1970 et 2000, tandis que dans la même période les importations s'élevaient à 9 à 10.000 t dans des produits finis. Les principaux usages concernent la fabrication de tissus d'ameublement ou de mousses isolantes, largement utilisées dans l'automobile (75 à 85% du stock estimé en 2000 pour le Royaume Uni), et dans une moindre mesure les élastomères et circuits électroniques. Selon ces auteurs, les émissions de Penta-BDE devaient commencer à décroître en Europe vers la fin de la décennie 1990-2000. Les mêmes auteurs ont ensuite comparé les estimations d'émissions de Penta-BDE au moyen de leur modèle avec les mesures disponibles en Europe, avec une bonne

convergence pour les congénères 47 et 99, mais moins pour le 153. De même les concentrations dans les sols et les plantes herbacées sont moins bien prédites que dans l'atmosphère, où les concentrations ont culminé en 1997 (Prevedouros, Jones et al. 2004).

3.1.2 Occurrence dans les sédiments

Alors que peu de données sont disponibles sur la présence de PBDE dans les milieux douce en France dans le cadre des réseaux de mesure, la littérature scientifique est au contraire assez diverse et abondante (cf. notamment les revues de (de Wit 2002) et (Law, Allchin et al. 2006 , Law, Herzke et al. 2008)), même si on se restreint au compartiment sédimentaire, où les concentrations sont plus aisément mesurables et plus élevées que dans l'eau. La revue (de Wit 2002) porte sur des études antérieures à 2000 ; les données sur la contamination des sédiments par les PBDE qu'elle compile sont assez restreintes (estuaire anglais à l'aval d'une usine produisant des retardateurs de flamme bromés ; côtes néerlandaises ; Allemagne). Nous avons donc ici plutôt cherché à présenter quelques publications significatives et récentes⁷ concernant l'Europe de l'Ouest. Les données de concentrations recueillies sont présentées au Tableau 3 ci-dessous. La première compilation d'études sur la contamination de sédiments de rivière, d'estuaires et de bandes côtières en Portugal, Catalogne, dans le Danube etc. réalisée par Law et al. (Law, Allchin et al. 2006) pointe des concentrations jusqu'à 25 ng.g⁻¹ (poids sec, ps) en rivière, et une dilution rapide dans les estuaires et les zones côtières. Toutefois ces études ne font pas encore mention du BDE 209, qui apparaît par contre dans la nouvelle revue réalisée par Law et al. deux ans plus tard (Law, Herzke et al. 2008). Les niveaux de ce seul congénère dans les sédiments dépassent fréquemment ceux de la somme de tout ou partie des autres.

Les revues de Law et al. citées ci-dessus font aussi état de la contamination des boues d'épuration, qui est l'une des voies importantes d'apport de PBDE à l'environnement.

⁷ A l'exception de l'étude sur la Viskan Sellström, U., A. Kierkegaard, C. De Wit and B. O. Jansson (1998). "Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish River." Environmental Toxicology and Chemistry **17**(6): 1065-1072., publiée en 1998, qui a été l'une des premières en Europe

Masse d'eau	Milieu, région, pays	Matrice	N (sites)/P (mesures)	Σ BDE		BDE 209	Référence
Escaut	estuaire, Belgique	sédiment	1 site - 2 carottes (0.5 m)	1.4 - 272	tri à hexaBDE	315 - 8413	(Covaci, Gheorghe et al. 2005)
Escaut			3 sites	14 - 22	hors 209	240 - 1650	(Verslycke, Vethaak et al. 2005)
Escaut	affluents Escaut, Belgique	sédiment	14 sites	<0.2 - 19		< 0.1 - 320	(Voorspoels, Covaci et al. 2004)
	estuaire, Belgique		11 sites	<0.2 - 18	hors 209	1.5 - 1200	
mer du Nord	côte, Belgique		6 sites	<0.2		1.1 - 24	
Orge	Ile de France - France	sédiment	9 sites	0.03 - 1.4	tri à heptaBDE	0.5 - 3.9	(Tlili, Labadie et al. 2012)
Seine	Ile de France - France	MES	1 site	0.2 - 3.8	tri à heptaBDE	0.16 - 3.62	(Tlili, Labadie et al. 2012)
Ebro	rivière, Espagne	sédiment	18 sites / 20 échant.	1.57 - 21.9	di à heptaBDE	nm	(Lacorte, Raldúa et al. 2006)
Viskan	rivière, Suède	sédiment	9 sites	0.63 - 120	S BDE 47, 99, 100	<20 - 12000	(Sellström, Kierkegaard et al. 1998)
lacs	delta Danube, Roumanie	sédiment	3 sites	< 0.1	BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183	nm	(Covaci, Gheorghe et al. 2006)
lac	Svalbard, Norvège	sédiment	6 lacs (13 échant.)	0.05 - 0.97	14 cong. [3 - 153]	nm	(Jiao, Zheng et al. 2009)
côte			2 sites (4 échant.)	0.08 - 0.59			
lac Thun	lac, Suisse	sédiment	(12 échant.)	≤ 0.8 (est. ⁸)	hors 209	0.1 - 5.1	(Bogdal, Scheringer et al. 2010)
Bosna	rivière, Bosnie-Herzégovine	sédiment	10 sites	0.38 - 40.2	17 cong. Incl. 209	-	(Harman, Grung et al. 2013)

Tableau 3 – Concentrations de divers PBDE dans les sédiments : quelques données européennes

Parmi la sélection d'études répertoriées au Tableau 3 ci-dessus, celle sur le lac Thun (Bogdal, Schmid et al. 2008) présente l'intérêt d'avoir porté sur plusieurs carottes de sédiments datées, dans un lac soumis à une influence anthropique modérée : 95.000 habitants dans le bassin versant du lac, des stations d'épuration mais pas d'industrie rejetant des PBDE. Les tri – hepta BDE sont stables ou croissants sur la période datée (1975-2005), tandis que le BDE 209 (et les HBCDD) sont nettement en augmentation. L'étude de (Zegers, Lewis et al. 2003), un peu plus ancienne, portait sur 3 carottes de sédiments, dans un fjord norvégien, le long de la côte des Pays-Bas et dans un lac allemand. Le congénère BDE209 apparaît systématiquement plus tard que les autres, à la fin de la décennie 1970 dans les sédiments marins, et durant la décennie 1980 pour la carotte lacustre allemande. Depuis la fin de la décennie 1990, les concentrations de tous les congénères sont en diminution, dans les 3 carottes.

Par rapport au choix opéré dans la priorisation concernant les PBDE, résultant en un paramètre de groupe représentant un mélange de congénères des produits techniques Penta- et Octa-BDE, il convient de remarquer que le BDE 209 est aujourd'hui le congénère dominant dans l'atmosphère (Möller, Xie et al. 2011) ou dans les sédiments. De plus, l'interdiction d'usage des Penta- et Octa-BDE, et plus récemment du Déca-BDE en Europe, se sont d'ores et déjà traduits par des transferts de production et d'utilisation vers d'autres retardateurs de flamme, par exemple le l'hexabromobenzène, le pentabromotoluène ou le tétrabromophthalate, qui sont déjà détectés dans des zones éloignées des centres de production ou d'utilisation (Möller, Xie et al. 2011).

Choi et Wania se sont penchés sur les conditions de réversibilité des concentrations observées dans l'environnement après arrêt des émissions, par exemple à la suite d'une interdiction (Choi and Wania

⁸ estimée

2011). Pour ce faire, ils ont simulé à l'aide d'un modèle le comportement de contaminants à l'échelle régionale, pour une gamme de propriétés. Parmi les contaminants modèle simulés on trouve notamment le BDE209, dont la $\frac{1}{2}$ vie (temps nécessaire à une diminution de 50% des concentrations observées) dans l'atmosphère est de l'ordre de 3 mois. Alors que les concentrations dans l'air et la canopée diminuent rapidement après cessation des émissions pour ce type de composés, la persistance dans les sols ou les sédiments sera beaucoup plus importante, de l'ordre de plusieurs décennies.

3.1.3 Occurrence dans le biote aquatique

En général dans les sources bibliographiques compilées ici, c'est le composé tétra-bromé BDE47 qui présente les plus fortes concentrations, reflétant l'utilisation du PentaBDE, le transport dans l'environnement de ses composants, et le résultat des processus de dégradation (débromation).

Le Tableau 4 présente une synthèse des concentrations en PBDE mesurées dans du biote d'eau douce ou de mer. Les teneurs les plus élevées en BDE47 sont retrouvées dans le biote en bout de chaîne trophique, i.e. dans la graisse de phoque veau-marin et la baleine blanche (231-445 ng.g⁻¹ pf). De fortes concentrations en BDE 47 sont également mesurées dans le foie de poissons marins tels que le Poulamon d'Atlantique, l'Eperlan d'Amérique et la Limande (22-121 ng.g⁻¹ pf), l'anguille d'Amérique (65 ng.g⁻¹ pf) et la truite de lac (16-58 ng.g⁻¹ pf).

D'après une étude de l'IFREMER (Abarnou 2008), réalisée sur des poissons (soles, plies, bars, barbues, carrelets) et moules prélevés en zones côtières de basse Normandie (France), les profils de contamination par les congénères penta-BDE sont très semblables entre les poissons et les moules. Ils sont caractérisés par la prédominance du BDE47 qui représente 50 à 60% de la somme des pentaBDE mesurés dans les moules, et 50 à 80% dans les poissons. Les congénères 99 et 100 représentent respectivement 27 et 12% de la somme des pentaBDE dans les moules, et 8 et 17% dans les poissons.

D'après l'étude de (Bodin 2005), réalisée sur des crustacés décapodes dans des eaux côtières de Normandie, les 4 congénères qui sont retrouvés en plus grandes quantités sont le BDE47, toujours en plus forte concentration, puis les 99, 100 et 28, constituant à eux quatre 85-95% de la somme des 13 PBDE analysés (17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190). Les profils de contamination sont très "espèce dépendants", ce qui traduit l'influence du régime alimentaire, du mode de nutrition et de la métabolisation. Par exemple, le BDE 99 est très faiblement présent dans le muscle du bar alors qu'il est le deuxième congénère le plus concentré dans l'araignée de mer et la moule (10 et 20% de la somme des PBDE respectivement). (Gustafsson, Björk et al. 1999) a également observé que la moule avait une forte capacité à bioaccumuler les BDE47 et 99.

Certains poissons comme la carpe (*Cyprinus carpio*) possèdent la capacité de débromer les PBDE99 et 153 en PBDE47 (Stapleton, Letcher et al. 2004, Stapleton, Letcher et al. 2004). La débromation des PBDE en PBDE47 peut se faire dans l'intestin, le congénère 99 donne du 47, le 183 donne du 154.

Le ratio de la concentration du congénère 99 sur celle du congénère 100 est souvent étudié pour comparer la contamination entre différents sites et différentes espèces. Il faut cependant l'utiliser avec précautions car il dépend, entre autres, de l'espèce et de sa capacité à bioaccumuler et métaboliser, du niveau et des profils de contamination. Quel que soit le site, (Voorspoels, Covaci et al. 2003) observent des ratios similaires entre les étoiles de mer, gobies et merlan et des ratios significativement différents pour les crevettes et les tacauds. Ils montrent un effet "site" pour les soles, limandes et carrelets avec des ratios BDE99/BDE100 équivalents sur sites non pollués et significativement différents sur sites pollués (i.e. 10 à 30 fois moins pollués que les sites dits pollués), ce qui met en évidence une accumulation différenciée (absorption, métabolisation) pour ces 3 espèces sur les sites contaminés. Le ratio BDE99/BDE100 plus élevé dans le biote et les sédiments sur les sites pollués est très probablement lié à une pollution par le mélange commercial Bromkal70-5DE dont le ratio BDE99/BDE100 est de 84/16. Le ratio de 80/20 retrouvé dans les crevettes et dans les sédiments suggère que les BDE 99 et 100 des sédiments sont biodisponibles, qu'ils sont bioaccumulés dans les crevettes et que celles-ci ne les métabolisent pas, contrairement aux soles dont le ratio de 20/80 suggère une forte métabolisation du congénère 99, probablement en congénère 47. D'après (Voorspoels, Covaci et al. 2003), la sole contient également une concentration en BDE 154 relativement forte, qui pourrait s'expliquer par sa capacité à débromer le congénère 183 en 154.

Espèce		Milieu, région, pays	Support	N (individus)	BDE47	Σ penta BDE	Autres BDE	Référence
Anguille	<i>Anguilla anguilla</i>	Aval estuaire, Gironde, France	Muscle. Longueur	740		5-33		Tapie et al (com. pers.)
Anguille	<i>Anguilla anguilla</i>	Amont estuaire, Gironde, France	des individus de	80		10-54		
Anguille	<i>Anguilla anguilla</i>	Rivière Garonne, France	moins de 100mm	35		12-64		
Anguille	<i>Anguilla anguilla</i>	Rivière Dordogne, France	jusqu'à 800 mm	65		13-46		
Anguille	<i>Anguilla anguilla</i>	Estuaire de la Gironde, France	(âgés de 1 à 10 ans)	195	0,6-15			
Anguille	<i>Anguilla anguilla</i>	Estuaire de la Gironde, France	Muscle. Longueur des individus de 250 mm environ	85	6±4			(Elie and Girard 2009)
Carpes		Rivière Buffalo, Etats Unis					13-22	(Loganathan, Kumar et al. 2008)
Crevette grise	<i>Crangon crangon</i>	Estuaire de l'Escaut, Pays Bas	Individu entier	5 sites		0,2-8,3		(Voorspoels, Covaci et al. 2003)
Crabe nageur	<i>Liocarcinus holsatus</i>			7 sites		1,2-30		
Crevette grise	<i>Crangon crangon</i>	Mer du Nord, Pays Bas		9 sites		0,02-0,08		
Crabe nageur	<i>Liocarcinus holsatus</i>			7 sites		0,4-1,4		
Crevette rose	<i>Pandalus borealis</i>	Estuaire du St Laurent, Canada	Muscle	3 pools	0,17		Σ (BDE 28, 47, 49, 66, 99, 100, 153, 154, 183) : 0,24	(Law, Alaee et al. 2003)
Polychète	<i>Maldane sarsi</i>		Individu entier	3 pools	0,31		" 0,93	
Polychète	<i>Nereis virens</i>		Individu entier	2 pools	0,18		" 0,47	
Copépode planctonique	<i>Calanus sp.</i>		Individu entier	5 pools	0,66		" 1,5	
Eperlan d'Amérique	<i>Osmerus mordax</i>		Foie	4 pools	22		" 34	
Hareng	<i>Clupea harengus harengus</i>		Foie	3 pools	7,2		" 13	
Poulamon d'Atlantique	<i>Microgadus tomcod</i>		Foie	6 pools	121		" 274	
Anguille d'Amérique	<i>Anguilla rostrata</i>		Muscle	5	65		" 101	
Balai de l'Atlantique	<i>Hippoglossoides platessoides</i>		Foie	3	10		" 17	
Limande	<i>Pleuronectes putmani</i>		Foie	3 pools	30		" 41	
Flétan noir commun	<i>Reinhardtius hippoglossoide</i>		Muscle	3	6,4		" 13	
Flétan noir commun	<i>Reinhardtius hippoglossoide</i>		Foie	2	8,2		" 12	
Phoque veau-marin	<i>Phoca vitulina</i>		Graisse	4	445		" 709	
Baleine blanche	<i>Delphinapterus leucas</i>		Graisse	8	231		" 471	
Baleine blanche	<i>Delphinapterus leucas</i>		Graisse	7	258		" 493	

Espèce	Milieu, région, pays	Support	N (individus)	BDE47	Σ penta BDE	Autres BDE	Référence
Crustacés décapodes (araignée de mer, tourteau, étrille, langoustine)	Eaux côtières de Normandie (baie de Seine, ouest Cotentin, nord Bretagne, ouest Bretagne, sud Bretagne), France.	Muscle	5 sites. Par site : Araignée et tourteau: 3 à 6 individus Etrille : 2 pools de 10 individus de même sexe Langoustine : 2 pools d'individus (20 mâles 30 femelles)	0,016-0,11 ¹		Σ (BDE 17, 28, 47, 66, 71, 85, 99, 100, 138, 153, 154, 183, 190) : 0,033-0,18 ¹	(Bodin 2005)
Dreissènes	<i>Dreissena polymorpha</i>	Rivières, Pays Bas				BDE209 not detected BDE47 : 0,7-17 ¹ BDE99 : 0,4-11 ¹ BDE153 : <0,1-1,5 ¹	(De Boer, De Boer et al. 2000)
Moules	Eaux côtières de basse		17 pools	0,06-0,62	0,12-1,08		
Poissons dont soles, plies, bars, barbues, carrelets	Normandie (estuaire de la Seine, ouest baie de Seine, ouest Cotentin), France		23 pools	0,02-3,92	0,04-5,18		(Abarnou 2008)
Truite	<i>Salvelinus namaycush</i>	Lacs américains (Supérieur, Huron, Erie, Ontario) , Etats Unis	Individu entier. Poissons de 60 cm de long environ.	24 mâles et 16 femelles	16-58	BDE66 : 0,18-1,3 BDE99 : 2,0-14 BDE100 : 2,5-5,7 BDE153 : 0,89-4,9	(Luross, Alae et al. 2002)

Tableau 4 - Concentrations de PBDE dans des poissons et autres organismes d'eau douce ou de mer (ng.g⁻¹ pf)

(1) ng.g⁻¹ ps

D'une façon générale, les organismes les plus bas dans les chaînes trophiques, comme les moules et crevettes, semblent être plus riches en tri- et tetra-BDE avec un ratio BDE99/BDE100 proche de 80/20, alors que les organismes en haut de chaîne trophique, comme les carpes et les soles, seraient plus riches en penta- et hexa-BDE avec un ratio BDE99/BDE100 proche de 20/80 (Voorspoels et al. 2003).

(Crimmins, Pagano et al. 2012) ont examiné les valeurs de la somme des BDE 47, 99, 100 et 153 du programme de surveillance des poissons des Grands Lacs entre 2004 et 2009, et rapproché ces observations de données publiées antérieurement, de façon à déterminer les tendances temporelles entre 1980 et 2009. Ils montrent dans tous les lacs (Supérieur, Michigan, Huron, Érié, Ontario) une croissance continue jusqu'à l'année 2000, suivie d'une décroissance, plus ou moins rapide selon les lacs. Cette tendance globale s'accompagne également d'une évolution de la composition du mélange, avec un décalage récent vers les congénères plus bromés. Nous n'avons pas trouvé d'étude équivalente en Europe.

3.2 Composés perfluorés

Composés persistants et détectés dans les tissus de nombreuses espèces, les PFC (perfluoro-carboxylates) et PFSA (perfluoro-alkyl-sulfonates) connaissent une distribution globale, jusque dans les zones polaires. Ceci implique notamment un transport atmosphérique, qui dans ce cas se produit en phase gazeuse (Dreyer, Weinberg et al. 2009).

3.2.1 Sources

De même que pour d'autres substances chimiques, les sources incluent les sites de production ou de transformation (cf. par exemple (Hoff, Van Campenhout et al. 2005), et les usages ; plus ces derniers sont diversifiés, plus il sera difficile d'estimer les parts respectives avec précision.

Les composés à 8 atomes de C et plus sont prédominants dans les mélanges issus des procédés de fabrication les plus usités, en particulier la fluoration électrochimique (ECF). Dans l'environnement, les voies de transformation abiotique et biotique conduiraient à des composés à 8 atomes de C (Prevedouros, Cousins et al. 2006, Washington, Ellington et al. 2009)

(Prevedouros, Cousins et al. 2006) ont publié une revue des sources, du comportement et du transport des PFC en 2006 ; la production de cette classe de composés « émergents » a débuté en 1947⁹ ; durant la décennie 1960 les usages incluaient le placage de métaux, des formulations modifiant les propriétés de surface, des mousses extinctrices, la production de polyuréthanes, la formulation d'encres, de lubrifiants, la fabrication de polymères vinyl, l'imperméabilisation de cuirs, textiles et papiers. Beaucoup de ces usages avaient encore cours à la fin de la décennie 1990¹⁰. L'émission de PFC vers l'environnement (Tableau 5) implique des sources directes (fabrication et usages des PFC) et indirectes, soit des impuretés de la fabrication de PFOS (perfluorooctyl-sulfonate), soit des sous-produits de la fabrication des produits à base de fluoro-télomères. Ces deux voies peuvent conduire ensuite à la formation de PFC au cours de processus de transport / dégradation.

Sources	Période	Emission estimée (t)	Production globale estimée
Directes	Production de PFC	1951 - 2004	470 - 900
	Usages industriels et consommation	1951 - 2004	2700 - 6000
Indirectes	Produits à base de POSF	1960 - 2002	24 - 190
	Produits à base de fluorotélomère	1974 - 2004	6.5 - 160
Total		3200 - 7300	

Tableau 5 - Synthèse des émissions de PFC à fin 2004 d'après (Prevedouros, Cousins et al. 2006)

S'appuyant sur l'étude déjà citée (Prevedouros, Cousins et al. 2006) sur les émissions de PFC qui conclut au caractère mineur des sources indirectes de PFO, un autre groupe (Armitage, Cousins et al. 2006) a développé le modèle GloboPOP pour tester l'hypothèse que les sources directes peuvent effectivement expliquer les niveaux de concentration observés dans les océans et l'Arctique. Le

⁹ soit une vingtaine d'années à peine après les PCB

¹⁰ voire de nos jours

programme de 95% de réduction volontaire des émissions aux USA (encadré par l'USEPA) conduit à estimer que les émissions directes cumulées de 2005 à 2050 représenteront 20% des émissions cumulées 1950-2004. 90% des émissions se produisent en zone tempérée dans l'hémisphère Nord, sur la base de la répartition des sites de production dans le monde en 2004. Les concentrations prédites pour la période actuelle sont raisonnablement en accord avec les concentrations mesurées dans les océans de l'hémisphère Nord. Ce modèle prédit une diminution d'environ 50% des concentrations dans la zone tempérée des océans, et un maintien des concentrations dans la zone arctique.

Les pertes de perfluoro-octanoate sur un site de production¹¹ ont été estimées entre 5 et 10% de la production annuelle, à 95% vers l'environnement aquatique, et 5% dans l'atmosphère. Les sources industrielles sont en forte diminution depuis le début de la décennie 2000.

Enfin plus récemment est parue une étude (Paul, Jones et al. 2009) centrée sur le perfluoro-octane sulfonate (PFOS), un des PFSA produit notamment par 3M aux USA et en Belgique. Cet industriel a décidé en 2000 de cesser la production de PFOS, mais les usages n'ont pas cessé immédiatement pour autant et des productions continuent par ailleurs, notamment en Asie, en particulier en Chine, où elles sont d'ailleurs en augmentation (Xie, Wang et al. 2013).

Source	Total produit /utilisé (estimation globale)	Total émis eau/air (estimation globale)	PFOS émis eau/air (estimation globale)
Sources directes			
Fabrication de POSF	96.000		
Dont PFOS	470		
Déchets	26.500	650 - 2600	6.5 - 130
Applications industrielles			
total	~ 96.000	2600 – 10.000	26 - 500
Estimation des consommations / usages			
Tapis	48.000	20.500	205 – 1.000
Papier et emballages	24.000	350	3.5 - 17
Tissus (confection)	12.500	12.000	120 - 600
Usages spéciaux ¹²	6.000	45	<0.1 – 2.2
mousses extinctrices	10.000	9.150	91 - 460
Totaux	122.500	6800 – 45.250	450 – 2.700

Tableau 6 - Inventaire de la production des POSF / PFOS selon (Paul, Jones et al. 2009)

470 t de PFOS auraient été produites intentionnellement (Tableau 6) ; cependant, les POSF se transforment plus ou moins rapidement en PFOS dans l'environnement. Certains usages, comme les produits extincteurs de flamme, ne représentent qu'une faible partie du total (~ 5%) mais sont en revanche fortement sujets à la dispersion dans l'environnement comme montré par (Moody, Hebert et al. 2003). (Paul, Jones et al. 2009), citant 3M, estiment que l'industrie est directement responsable de 15% des émissions dans l'environnement, et 85% pour les usages.

Dans la même perspective, à partir d'une modélisation du « budget » de surfactants perfluoro-octanoates, (Boulanger, Peck et al. 2005) identifient les stations de traitement des eaux résiduaires urbaines (STEP) comme une source importante pour le lac Ontario. La contribution des STEP pourrait cependant être surestimée (Field, Simonich et al. 2005). Les mêmes auteurs ont ensuite examiné l'origine et les quantités de perfluoro-octanes en entrée et sortie d'une station de traitement des eaux résiduaires. Bien que PFOS et PFOA aient été détectés en entrée et dans le milieu récepteur, leur origine n'est pas clairement identifiée : ils pourraient provenir de la dégradation d'autres composés dans la station, ou provenir directement des usages, en tant que sous-produits associés aux composés principaux. L'expérimentation réalisée par ces auteurs démontre que la voie par biodégradation au sein de la station n'est pas la source la plus importante de PFOS et PFOA (Boulanger, Vargo et al. 2005), alors que (Schultz, Higgins et al. 2006) retiennent l'hypothèse inverse pour expliquer l'augmentation relative du PFO et des PFAS pendant le transit dans une STEP¹³. (Schultz, Barofsky et al. 2006) à partir d'une étude sur 10 STEP confirment cette tendance à

¹¹ en 2000, les PFC à huit atomes de carbone représentaient 84% des émissions ; le PFO (ou PFOA) est donc assez représentatif du comportement de cette classe

¹² *performance chemicals* dans la publication : utilisés par exemple dans les fluides hydrauliques pour l'aviation, etc.

¹³ d'autres composés peuvent être partiellement abattus dans l'effluent aqueux

l'augmentation des concentrations en sortie.

(Zushi and Masunaga 2009) ont cherché à identifier des sources diffuses de PFAS au Japon, et ont étudié 29 types de sources (i.e. usage des sols) par une approche combinant système d'information géographique (SIG), mesures et statistiques. Le ruissellement par temps de pluie sur des zones fortement imperméabilisées est (logiquement) une source importante de PFC au milieu aquatique. Ils démontrent une relation forte avec les activités de transport et de commercialisation, notamment les stations ferroviaires.

De leur côté, (Clara, Gans et al. 2009) ont analysé 11 PFAS appartenant à 3 classes (acides carboxyliques, sulfonates et sulfonamides) dans les eaux de surface autrichiennes, ainsi que des sédiments de surface du Danube et de plusieurs lacs (lac de Constance et 6 lacs d'altitude). Le PFOA et plusieurs autres acides à chaîne plus courte sont systématiquement détectés dans les sédiments du Danube (0.1 à $5.1 \mu\text{g kg}^{-1}$ ps), mais pas les sulfonates ni sulfonamides. Les acides carboxyliques (chaîne de 6 à 12 carbones fluorés) sont également détectés dans les sédiments de lac (max. $1.7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (ps)). Selon cette équipe, environ 50% du flux massique des PFAS aux eaux superficielles provient des stations de traitement des eaux usées. (Sun, Li et al. 2011) observent également une prépondérance du même type de source pour un bassin versant chinois industrialisé.

3.2.2 Occurrence dans les eaux et le sédiment

Sur la base de ses propriétés physico-chimiques, le perfluoro-octanoate¹⁴ doit se retrouver principalement dans le compartiment aquatique, avec une capacité modérée à s'adsorber sur les particules. Les modèles de partage classiques, qui estiment la distribution entre compartiments à partir de l'affinité pour les lipides (K_{OW}), ne sont pas applicables à ce type de composé (Prevedouros, Cousins et al. 2006). Cependant plusieurs auteurs considèrent le sédiment comme étant la destination ultime au moins des PFOA et PFOS, ainsi que des composés à chaîne plus longue. (Higgins and Luthy 2006) ont établi les caractéristiques des isothermes d'adsorption pour plusieurs classes de PFC (perfluoro-octanoate (PFOA), perfluoro-nonanoate (PFNA), perfluoro-décanoate (PFDA), perfluoro-undécanoate (PFUnA), PFOS, perfluoro-décane-sulfonate (PFDS), acide 2-(N-méthyl-perfluoro-octane-sulfonamide) acétique (N-MeFOSAA), et acide 2-(N-ethyl-perfluoro-octane-sulfonamido)-acétique (N-EtFOSAA). L'adsorption des PFC dépend notamment du pH, de la présence d'ions Na^+ et Ca^{2+} , de la longueur de la chaîne fluoro-carbonée, et de la nature du groupe fonctionnel en bout de chaîne.

(Loos, Wollgast et al. 2007) ont étudié l'occurrence de PFOA et PFOS et de plusieurs autres perfluorés¹⁵ dans l'eau du lac Majeur (I) et de certains de ses affluents, ainsi que dans l'eau potable distribuée dans la région et à l'occasion de deux événements pluvieux. Le PFOA et le PFOS sont présents dans l'eau du lac à des concentrations moyennes de $2.4 (\pm 0.4)$ et $7.8 (\pm 0.6) \text{ ng.l}^{-1}$ respectivement. La gamme de concentrations s'étend va jusqu'à 15.9 ng.l^{-1} pour le PFOA et 38.5 ng.l^{-1} pour le PFOS dans les cours d'eau anthropisés, tandis que l'eau des rivières de montagne présente le plus souvent des valeurs non mesurables. Les concentrations dans l'eau potable sont similaires à celles du lac, tandis que l'eau de pluie est similaire aux cours d'eau de montagne.

Dans le cadre du projet PCRD PERFORCE (NEST-508967), (McLachlan, Holmstrom et al. 2007) ont évalué le flux de PFCA C6 à C9 de 14 fleuves européens, incluant Rhin, Danube, Elbe, Oder, Seine, Loire, et Po. Leur hypothèse de départ est que les émissions dans un bassin versant sont quasi équivalentes aux flux sortants, en raison des caractéristiques physico-chimiques de ces substances. Des prélèvements ponctuels ont été réalisés à l'automne 2005 ou l'hiver 2006, en évitant les périodes d'étiage ou de crue, dans des sites à l'exutoire des bassins versant. Les PFC(A) ont été détectés dans la plupart des échantillons. Un extrait des résultats est reporté au Tableau 7, soulignant la forte contribution du Po pour le PFOA, et la contribution moyenne des deux fleuves français échantillonnés. Dans cette étude, le flux a été calculé en multipliant la concentration mesurée, ou une moyenne quand plusieurs sites ont été échantillonnés pour un fleuve, par une moyenne de débits. On obtient un flux annuel global pour les 14 fleuves d'environ 14 tonnes, ce qui paraît raisonnable par rapport aux estimations des émissions ; cependant, le flux estimé pour le PFHxA (perfluorohexanoate) est environ 3 fois plus élevé que l'émission estimée pour ce composé, suggérant des contributions non identifiées à l'heure actuelle.

Une autre étude menée dans le bassin du Po (Loos, Locoro et al. 2008) apporte une confirmation de ces résultats pour le PFOA, identifie les concentrations les plus élevées ($1.3 \mu\text{g.l}^{-1}$) dans la région d'Alessandria (rivière Tanaro) et permet d'estimer le flux à l'Adriatique à 2.6 t.an^{-1} . Les concentrations

¹⁴ les autres PFC montrent des comportements similaires.

¹⁵ PFHpA, PFNA, PFDA, PFUnA, PFDoA ; par ailleurs des herbicides, des composés pharmaceutiques et des dérivés du nonylphénol éthoxylate ont été analysés dans les mêmes échantillons

de PFOS dans le Po sont nettement plus basses ($\sim 10 \text{ ng.l}^{-1}$).

Fleuve	PFHxA	PFHpA	PFOA	PFNA
Elbe	15.4	2.7	7.6	0.27
Oder	2.2	0.73	3.8	0.73
Vistule	2.3	0.48	3.0	0.36
Po	19.0	6.6	200	1.46
Danube	3.0	0.95	16.4	0.27
Tamise	32.0	4.1	23	0.79
Rhin	18.2	1.8	11.6	0.55
Seine	13.3	3.7	8.9	1.26
Loire	3.4	0.9	3.4	0.43

Tableau 7 - Concentrations (ng.l^{-1}) de quelques perfluorés à l'exutoire de fleuves européens (McLachlan, Holmstrom et al. 2007)

Plus récemment, l'Institut pour l'Environnement et le développement durable du Centre Commun de Recherches (JRC-IES) de l'Union Européenne à Ispra a analysé un cortège de composés d'intérêt émergent incluant 7 perfluorés sur 122 sites de prélèvement en Europe, situés sur des cours d'eau drainant de grands bassins (Rhin, Danube, Rhône ...) et d'autres moins, par exemple Ardières, Bourbre (Loos, Gawlik et al. 2009), dans les sections amont ou médianes en général. Le PFOA a été détecté dans 97% des sites ; avec une concentration de 116 ng.l^{-1} , le Rhône, à l'instar de l'Escaut, du Danube ou de la Wyre (UK) constitue une source importante pour le milieu océanique. Le PFOS est détecté dans 94% des échantillons, et atteint une valeur maximale de 1371 ng.l^{-1} dans une rivière de Slovénie (percentile 90 = 73 ng.l^{-1}) ; des concentrations relativement élevées¹⁶ sont relevées dans la Seine (97 ng.l^{-1}), l'Escaut en Belgique (154 ng.l^{-1}) et aux Pays-Bas (110 ng.l^{-1}). Les auteurs proposent une valeur d'alerte de 30 ng.l^{-1} pour chacun des perfluorés, valeur sans fondement écotoxicologique.

La question de présence de ces composés polaires dans les boues d'épuration mériterait probablement d'être explorée plus systématiquement. Dans un point de vue publié dans la revue *Environmental Science and Technology*, (Renner 2009) discute des conséquences de la découverte de PFOS, PFOA, d'autres PFC et d'alcools fluoro-télomères dans des sols autour de Decatur¹⁷ (GA, USA). La source de la contamination des sols s'est avérée être l'épandage de boues de la station de traitement des eaux résiduaires urbaines, et ces composés ont été retrouvés également dans les étangs et puits de la zone d'épandage. Il y a donc un enjeu fort à vérifier si les boues constituent ou non un vecteur important de dissémination de perfluorés dans l'environnement, d'autant que la ou les sources amont de la STEP à Decatur ne sont pas clairement identifiées, ni directement liées à la production de ces composés. (Bossi, Strand et al. 2008) démontrent que le PFOS et le PFOA prédominent en entrée et sortie de 6 STEP danoises ($1.5 - 18.3 \text{ ng.l}^{-1}$), les concentrations en sortie étant supérieures à celles en entrée. Dans les boues, les composés dominants sont PFOS et PFDA (maximum $\sim 70 \mu\text{g.kg}^{-1}$ PFOS, 25 pour PFDA, moyennes respectives à 20 et $5 \mu\text{g.kg}^{-1}$). Par ailleurs, (Higgins, Field et al. 2005), dans le cadre du développement d'une méthode d'analyse adaptée aux matrices comme boues et sédiments, mesurent de 5 à 152 ng.g^{-1} (total des PFCA) et de 55 à 3370 ng.g^{-1} (total des PFSA) dans quelques boues domestiques en Californie. Une étude suisse sur 8 stations d'épuration estime la charge annuelle exportée par les boues à 30 kg par habitant pour le PFOS, et 3 kg pour le PFOA ; aucune tendance, à la hausse ni à la baisse, n'était détectable (Zennegg, Munoz et al. 2013).

Sur la base de modélisations globales de la distribution des perfluorés dans l'environnement (Armitage, Cousins et al. 2006, Prevedouros, Cousins et al. 2006), différentes équipes désignent les sédiments comme confinement ultime. Cependant dans l'étude extensive de l'environnement danois déjà citée (Bossi, Strand et al. 2008), les résultats des mesures dans les sédiments sont tous inférieurs aux limites de quantification¹⁸. En revanche, (Ahrens, Yamashita et al. 2009) ont étudié la distribution verticale de PFC et PFSA dans les sédiments et l'eau interstitielle de deux carottes prélevées dans la baie de Tokyo (Japon). Ils mettent en évidence 11 composés différents dans l'eau interstitielle, et 10 composés en partie différents et caractérisés par des chaînes plus longues dans la phase particulaire. Les flux maximum de dépôt des principaux PFC mesurés dans cette étude ont été atteints en 2001-2002, la tendance postérieure à 2002 étant pour l'instant indistincte.

Egalement au Japon, (Senthil Kumar, Ohi et al. 2007) ont mesuré différents composés dans des

¹⁶ Dans le cadre de cette étude

¹⁷ l'un des sites de production de 3M

¹⁸ non indiquées pour les sédiments ; $1.5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les boues d'épuration

sédiments fluviaux de la région de Kyoto (Tableau 8). Eux aussi notent des concentrations faibles, et souvent > LQ. Le PFOA apparaît comme le mieux représenté, avec une concentration maximale de 3.9 µg.kg⁻¹.

(Nakata, Kannan et al. 2006) ont étudié la distribution de perfluoro-octane sulfonate (PFOS), perfluoro-octanoate (PFOA), perfluoro-nonanoate (PFNA), perfluoro-hexane sulfonate (PFHS), et perfluoro-octane sulfonamide (PFOSA) dans les sédiments et les organismes de la mer d'Ariake (sud du Japon). La moyenne des concentrations de PFOS dans les sédiments (0.11 µg.kg⁻¹ ps) était inférieure à celle du PFOA (0.95 µg.kg⁻¹), et de plusieurs ordres de grandeur plus basse que celle des PCBs (18 µg.kg⁻¹), ou des HAPs (336 µg.kg⁻¹).

(Senthil Kumar, Zushi et al. 2009) ont recherché le PFOS, le PFOA et de nombreux autres perfluorés dans quelques sédiments de l'estuaire de la rivière Savannah (GA, USA), dans la région où se situe l'un des sites de production de 3M. Leurs observations rejoignent celles déjà rapportées, à savoir des niveaux en général faibles dans les sédiments (Tableau 8). (Higgins, Field et al. 2005) dresse le même constat pour les sédiments de la baie de San Francisco (occurrence fréquente mais niveaux de l'ordre du µg.kg⁻¹ ou inférieur), et constate également que des précurseurs potentiels du PFOS tels que l'acide 2-(N-éthyl-perfluoro-octane-sulfonamido) acétique (N-EtFOSAA) et l'acide 2-(N-méthylperfluorooctanesulfonamido) acétique (N-MeFOSAA) sont eux détectés à des niveaux souvent plus élevés.

(Houde, Czub et al. 2008) ont analysé le PFOS dans deux carottes sédimentaires du lac Ontario, dans des couches de surface correspondant à la période 1995-2002¹⁹ et estiment sa concentration à 4.0 µg.kg⁻¹ (poids sec ; 4.8 en ajoutant les isomères ramifiés).

Zone géographique	Type	Période	PFOS	PFOA	Référence
Baie de Tokyo (Japon)	Carottes / sédiment marin	1956 - 2008	2.63-28.7*	<0.37-1.07*	(Ahrens et al. 2009)
		1950 - 2004	1.7**	0.45**	(Zushi, Tamada et al. 2010)
Région de Kyoto (Japon)	Sédiments, eau douce	2005	0.8 – 11	<0.1 – 3.9	(Senthil Kumar et al. 2007)
Mer d'Ariake (Japon)	Sédiments marins	1999 - 2004	0.11	0.95	(Nakata et al. 2006)
Lac Ontario	Carottes / sédiment eau douce	1995 - 2002	4	NM	(Houde, Magali et al. 2008)
Estuaire Savannah (USA)	Sédiments, estuaire	2007	0.1 – 0.2	ND – 0.2	(Senthil Kumar et al. 2009)
bassin de la rivière Coosa (Géorgie, USA)	Sédiments, eau douce	2008	<0.149 - 20.18	0.06 - 1.97	(Lasier, Washington et al. 2011)
bassin de la rivière Daliao (NE Chine)	Sédiments, eau douce (0 - 10 cm)	2008	<0.12 - 0.37	<0.08 - 0.17	(Bao, Jin et al. 2009)
7 lacs, Danube (Autriche)	Sédiments, eau douce	2008 (?)	nd - 0.91	<0.13 - 2.8	(Clara, Gans et al. 2009)
21 sites (Pays-Bas)	Sédiments, eau douce	printemps-été 2007	0.5 - 8.7	0.3 - 6.3	(Kwadijk, Korytár et al. 2010)
Mer de Cantabrie (Espagne)	Sédiments marins	automne 2009	<DL - 0.13	<DL - 0.06	(Gómez, Vicente et al. 2011)
rivière Orge, Viry-Chatillon (France)	Sédiments, eau douce	2009	4.3 (0.3)	<0.07	(Labadie and Chevreuil 2011)

Tableau 8 - Résultats d'analyse de PFOS et PFOA dans des sédiments marins ou d'eau douce

3.2.3 Occurrence dans le biote aquatique

D'assez nombreux manuscrits concernent des mammifères, notamment cétacés, des oiseaux ou des populations humaines. Sans critiquer leur intérêt, nous nous sommes concentrés sur les espèces aquatiques continentales et parfois côtières. La présence des perfluorés dans le biote est donc plus large et plus générale que ce qui peut ressortir de la sélection ci-après, centrée sur le poisson compte tenu du choix fait par ailleurs d'analyser des poissons du Rhône.

Une affinité plus forte pour les protéines, et par conséquent une accumulation dans les tissus riches en protéines comme le sang ou le foie a été observée pour les perfluoro-octanoates (Kelly, Ikononou

¹⁹ soit avant l'arrêt volontaire de la production du PFOS par 3M

et al. 2009), ainsi que (Luebker, Hansen et al. 2002, Jones, Hu et al. 2003) cités par (Houde, Czub et al. 2008). Si l'adsorption de PFC à la sérum albumine et aux peptides rénaux étaient liée à leur structure linéaire ou ramifiée, les demi-vies biologiques en seraient affectées ; cela aurait notamment pour conséquence le fractionnement des isomères le long des chaînes trophiques et l'exposition accrue des prédateurs à certains isomères. C'est notamment ce qu'ont démontré (Houde, Czub et al. 2008) pour la chaîne alimentaire de la truite de lac (*Salvelinus namaycush*) dans le lac Ontario.

Dans une revue publiée en 2006, (Houde, Martin et al. 2006) montrent que le PFOS est le composé dominant dans les poissons, et le biote en général. La présence de PFSA et PFCAs dans des œufs de poisson implique un transfert significatif dans les gonades femelles. La longueur de la chaîne carbonée influe sur l'accumulation : au-delà de 8 C, on note des concentrations des PFCAs décroissantes avec l'augmentation de longueur de la chaîne. Les études passées en revue dans cet article tendent à conclure qu'en tous cas le PFOS est bio-amplifié.

Les concentrations de PFOS et PFOA retrouvées dans les organismes aquatiques, en particulier les poissons, sont résumées au Tableau 9. Les références portant sur les milieux arctiques, ou sur les vertébrés supérieurs, n'ont pas été reprises dans ce tableau. Elles nous paraissent moins pertinentes par rapport à l'objet de cette étude, qui vise à faire un état des lieux dans la perspective de l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau au moyen du biote au sens de la directive 2000/60. Les NQE biote concernent en général le poisson, il nous paraissait donc plus approprié d'extraire de la littérature les données de contamination du poisson, en particulier en Europe.

Espèce	Région, pays	Masse d'eau	Support	N (sites)	PFOS	PFOA	Référence	
truite arc en ciel	Japon (Kyoto)	rivière	foie	-	<7.4	<2.5	(Senthil Kumar, Ohi et al. 2007)	
sardine		estuaire		-	<7.3	<2.5		
brème	Japon (mer Ariake)	côte	foie	5	1.1 - 20	<3.0 - 5.9	(Nakata, Kannan et al. 2006)	
brème rouge					1.5 - 24	<3.0 - 54		
flet					2.5 - 171	<3.0 - 7.5		
"bar"	<i>Centropristis striata</i>	USA (GA)	estuaires	1	3.3	NM	(Senthil Kumar, Zushi et al. 2009)	
achigan	<i>Micropterus salmoides</i>			1	1.9	NM		
"alose"	<i>Alosus pseudoharengus</i>	Canada (Ontario)	lac	plusieurs	46 (± 15)	1.6 (± 1.5)	(Martin, Whittle et al. 2004)	
"éperlan"	<i>Osmerus mordax</i>			1	110 (± 55)	2.0 (± 1.1)		
"sculpin"	<i>Cottus cognatus</i>			1	450 (± 98)	44 (± 12)		
truite de lac	<i>Salvelinus namaycush</i>			1	170 (± 64)	1 (± 0.1)		
truite de lac	<i>Salvelinus namaycush</i>	Canada (Ontario)	lac	poisson entier (individus)	? (banque d'échantillons)	6-96	?	(Furdui, Helm et al. 2008)
truite de lac	<i>Salvelinus namaycush</i>	Canada (Ontario)	lac	poisson entier (composites)	(banque d'échantillons)	202 (± 16)	NM	(Houde, Czub et al. 2008)
crapet arlequin	<i>Lepomis macrochirus</i>	USA (MN, NC)	rivière	filets	8	1.2 - 475	NM	(Delinsky, Strynar et al. 2009)
Percidés	<i>Lepomis macrochirus</i> , <i>Lepomis gibbosus</i> , <i>Pomoxis nigromaculatus</i>	Minnesota (USA)	Lacs, fleuve Mississippi	muscle	59	1.08 - 2000	-	(Delinsky, Strynar et al. 2010)
thon bleu	<i>Thunnus thynnus</i>	Mer Méditerranée (Italie),	côte	foie	6 individus	27 - 52	< 2.5	(Kannan, Corsolini et al. 2002)
espadon	<i>Xiphias gladius</i>			foie	7 individus	1.1 - 28	< 2.5	
saumon atlantique	<i>Salmo salar</i>	Mer Baltique (baie de Bothnie)			22 adultes	< 8	< 19	
7 espèces pélagiques (<i>Mugil cephalus</i> , <i>Dentex dentex</i> , <i>Trachurus mediterraneus</i> , <i>Lamna nasus</i> , <i>Mustelus mustelus</i> , <i>Xiphias gladius</i> , <i>Thunnus thynnus</i>)				muscle	16 échantillons	<2 - 14	<1.5 - 12	(Nania, Pellegrini et al. 2009)
				foie	9 échantillons	<2 - 40	<1.5 - 13	
				muscle	10 échantillons	<2 - 43	<1.5 - 40	
				foie	8 échantillons	3 - 83	<1.5 - 37	
tacaud	<i>Trisopterus luscus</i>	Escaut, mer du Nord	estuaire, côte	muscle	8	<10 - 107	NM	(Hoff, Van de Vijver et al. 2003)
plie	<i>Pleuronectes platessa</i>			foie		~ 30 - 250		
				muscle		<10 - 87		
				foie		~ 50 - 1744		

Tableau 9 - Synthèse des concentrations de PFOA et PFOS dans des poissons d'eau douce ou de mer (ng.g-1 PF)

Espèce		Région, pays	Masse d'eau	Support	N (sites)	PFOS	PFOA	Référence
anguille	Anguilla anguilla	Danemark	(rivières) côtes	foie	11	13.1 - 70.1	< 1.2 - 24.5	(Bossi, Strand et al. 2008)
plie	Pleuronectes platessa				1	156	<1.2	
flet	Platichthys flesus				2	9.5 ; 25.4	1.9 ; 3.3	
perche	Perca fluviatilis	Suède	Lac, Mer Baltique	muscle	3	1.95 - 23.1	<0.1 - 0.13	(Berger, Glynn et al. 2009)
lotte	Lotta lotta					0.6 - 15.2	<0.1 - 0.39	
corégone (lavaret)	Coregonus lavaretus					0.73 - 10.1	<0.1	
truite	Salmo trutta					0.58 - 6.87	<0.1 - 0.16	
saumon atlantique	Salmo salar					0.47 - 10.1	<0.1 - 0.22	
salmonidés	Salmo trutta, Onchorynchus mykiss, Salvelinus alpinus	Région de Grenoble, France	Lacs d'altitude, Alpes	foie	4 (29 échantillons)	0.94 - 9.3	NM	(Ahrens, Maruszczak et al. 2010)
Chevaine	Squalius cephalus	Seine (France)	rivière	Muscle foie	5	24 - 75 155 - 500	<0.1 - 0.2 <0.07 - 0.2	(Labadie and Chevreuil 2011)

(suite Tableau 9)

(**) essai de bioaccumulation avec sédiments de 8 sites "naturels"

(***) incluant un site de production

Les difficultés de comparaison relevées par (Houde, Martin et al. 2006) dans leur revue se retrouvent ici – d'autant plus qu'on retrouve en grande partie les mêmes références -. Certains auteurs ont analysé des poissons entiers, d'autres un organe ou un tissu particulier. Les indications sur les stratégies d'échantillonnage et les caractéristiques des sites sont en général assez succinctes, et les mesures ne sont pas toujours rapportées avec précision. Alors que (Houde, Martin et al. 2006), pour pouvoir comparer les études sur des bases statistiques, ont retenu les valeurs centrales des intervalles lorsque seulement des intervalles étaient mentionnés, nous avons préféré conserver l'information sous la forme où elle est présentée dans les publications.

Le tableau général paraît néanmoins assez cohérent, avec des concentrations allant de non mesurable, à plusieurs dizaines, voire centaines de ng. Les concentrations élevées sont assez généralement attribuées à la proximité de points de rejet (stations d'épuration, sites de fabrication).

Peu d'études portent sur les milieux d'eau douce, à la notable exception du lac Ontario (Canada). Les gammes de concentrations retrouvées dans les poissons du lac Ontario, ainsi que les quelques données sur les anguilles prélevées en rivière par (Bossi, Strand et al. 2008) ou le crapet arlequin dans le Mississippi et d'autres rivières de Caroline du Nord (Delinsky, Strynar et al. 2009), suggèrent pourtant que les concentrations au moins de PFOS dans ces milieux pourraient être plus élevées que dans les poissons de mer.

Une seule étude (Nania, Pellegrini et al. 2009) émet un avis sur l'ampleur de la contamination, avis par ailleurs discutable étant donné le petit nombre d'échantillons et l'absence d'indications sur leur représentativité spatiale. Relevant que les concentrations mesurées dans ces quelques échantillons de poissons méditerranéens étaient plutôt plus basses que dans d'autres études, et qu'en particulier les niveaux mesurés dans les prédateurs étaient < LOQ, les auteurs concluent que la contamination de la mer Méditerranée par les PFC ne paraissait pas alarmante, tout en reconnaissant que quelques poissons présentaient des concentrations élevées.

Certains auteurs se sont également intéressés aux invertébrés, notamment ceux dont se nourrissent ces poissons. Ainsi (Senthil Kumar, Zushi et al. 2009) ont échantillonné des clams (*Atrina serrata*) et des crevettes (*Penaeus setiferus*) dans la même zone que le percidé achigan cité au Tableau 9, et trouvé des concentrations parfois très élevées comparées à l'achigan. Toutefois, les sites d'échantillonnage n'étaient pas les mêmes pour poissons et invertébrés : la différence constatée peut donc être due à l'existence de sources locales de composés perfluorés.

(Van De Vijver, Hoff et al. 2003) ont analysé divers invertébrés dont des crabes et des crevettes dans l'estuaire de l'Escaut et le long de la côte flamande (mêmes sites que l'étude de (Hoff, Van de Vijver et al. 2003) sur les poissons). Les concentrations dans les crevettes allaient de 19 to 520 ng.g⁻¹, celles dans les crabes jusqu'à 800 ng.g⁻¹. La même équipe a ensuite étudié la contamination de moules (*Mytilus galloprovincialis*) par le PFOS sur les côtes portugaises (Cunha, Hoff et al. 2005). Les moules ont été prélevées dans 10 estuaires de la partie nord de la côte. Les analyses ont porté sur des tissus spécifiques (hémolymph, glande digestive, branchies) ou organisme entier. L'hémolymph et la glande digestive présentaient les concentrations les plus élevées (500 – 600 ng.g⁻¹). Dans l'étude de (Bossi, Strand et al. 2008), en revanche, les concentrations de PFC dans les moules (côtes danoises) étaient toutes inférieures aux limites de dosage.

(Martin, Whittle et al. 2004) ont analysé des composés à chaîne carbonée comportant de 8 à 15 carbone (PFOS et PFC) dans les invertébrés *Diporeia hoyi* et *Mysis relicta* ainsi que d'autres éléments de la chaîne alimentaire de la truite de lac (*S. namaycush*) dans le lac Ontario : un éperlan (*Osmerus mordax*), une variété de chabot (*Cottus cognatus*), et une alose (*Alosa pseudoharengus*, cf. Tableau 9). Les invertébrés provenaient d'une campagne d'échantillonnage unique sur un seul site à l'automne 2002. L'analyse a porté sur des échantillons moyens de poissons ou d'invertébrés entiers broyés. Le constat que les concentrations les plus élevées, quel que soit le composé, aient été trouvées chez *Diporeia hoyi* suggère que la source de la contamination de cette chaîne est plutôt le sédiment.

Les tendances suivies par les concentrations de perfluorés dans le biote ne sont pas encore clairement identifiées. Après l'augmentation générale sur les décennies 1980-90 et l'arrêt volontaire de production et de distribution des produits à base de PFOSF en 2001, il reste une incertitude sur les tendances à long terme, selon l'origine des PFCAs actuellement mesurés dans le biote : soit ils proviennent principalement d'émissions de précurseurs non polymérisés au stade de la production, ou au niveau des usages ; dans ce cas on devrait observer une diminution progressive des concentrations. Soit ils sont formés dans l'environnement à partir de composés à chaînes plus longues déjà présents, auquel cas pas on ne doit pas s'attendre à une diminution des concentrations, mais plutôt à une augmentation (Houde, Martin et al. 2006).

(Furdui, Helm et al. 2008) ne détectent pas de tendance marquée pour les PFAS (PFHxS, PFOS, PFDS, FOSA, PFHpA, PFOA, PFNA, PFDA, PFDoA, PFTeDA, et fluorotélomères acides 6:2, 8:2 et

10:2) étudiés dans le lac Ontario, malgré des fluctuations et une baisse apparente en 1998. (Butt, Muir et al. 2007) montre par contre une réponse rapide de phoques arctiques à l'arrêt de production de PFOS, qui diminue depuis 2000 ; cependant les composés à chaîne plus longue continuent d'augmenter. Ils soulignent cependant que la cause principale de contamination des zones arctiques est le transport atmosphérique, et que les réponses du biote dans les régions tempérées, où les sources de contamination sont diversifiées, pourraient donc être différentes.

Une équipe allemande a tenté d'identifier les tendances temporelles de 16 PFAS (10 PFCA du PFBA- au PFTrDA et 6 PFSA, du PFBS au PFDS et le FOSA) dans des échantillons de la banque fédérale d'échantillons (Environmental Specimen Bank, ESB) en comparant les teneurs mesurées pour les périodes 1994-1996, 2000-2002 et 2006-2009. Le PFOS est l'espèce dominante dans toutes les matrices testées. Aucune tendance n'est détectable pour la moule bleue (*Mytilus edulis*). Les teneurs étaient globalement plus élevées dans les foies de blennie vivipare (*Zoarces viviparus*) pour la période 2000-2002, comparativement aux deux autres. Les foies de brème (*A. brama*) étaient nettement plus contaminés (130 à 180 ng.g⁻¹ pf selon les secteurs), et aucune tendance n'était réellement détectable (Rüdel, Müller et al. 2011). Se basant sur deux rapports antérieurs (issus de leur équipe), la même publication (Rüdel, Müller et al. 2011) présente aussi dans cet article une analyse tendancielle dans les œufs de goéland argenté (*Larus argentatus*), révélant selon les sites une stagnation des concentrations de PFOS autour de 60 ng.g⁻¹ (pf), ou une augmentation récente entre 120 et 150 ng.g⁻¹ (pf).

Sur la base de leur modèle, (Paul, Jones et al. 2009) concluent que l'arrêt des usages de PFOS qu'il situe vers 2010 – 2012 n'entraînera pas de baisse visible des niveaux dans le biote. En d'autres termes, cette baisse ne peut actuellement être prédite à un terme qu'on puisse raisonnablement estimer. Les mesures dans différentes régions, et différents types d'organismes, donnent actuellement des résultats contradictoires.

3.3 HBCDD

3.3.1 Sources

Les HBCDD sont principalement utilisés pour fabriquer le polystyrène expansé et le polystyrène extrudé, servant d'isolants thermiques ; la demande mondiale estimée au début de cette décennie est résumée Tableau 10. Ils se retrouvent dans les matériaux de rembourrage, les textiles d'intérieur, d'automobile, les blocs d'isolation dans les camions et caravanes ainsi que dans les matériaux de construction tels que murs des maisons, les caves, les toits et les terrasses, contre soulèvement par le gel sur les routes et les talus de chemin de fer, les matériaux d'emballage, le matériel électrique (de Wit 2002, Alaei, Arias et al. 2003). L'HBCDD a été utilisé en remplacement des polybromodiphényléthers (PBDE). Il est fait partie des substances à éliminer au titre de la Convention de Stockholm depuis mai 2009 ; toutefois cette élimination se fera de manière progressive, jusqu'en 2019²⁰.

année	Demande mondiale (tonnes)	Demande en Europe (tonnes)	Demande en Asie (tonnes)
1999	15 900	8 900	3 900
2001	16 700	9 500	3 800
2003	22 000	9 600	
2007		11 000	

Tableau 10 - Demande mondiale estimée des retardateurs de flamme bromés en 1999 – 2001 – 2003²¹

Les émissions d'HBCDD comprennent la production, les émissions diffuses à partir des produits incluant l'HBCDD, par exemple les isolants dans les logements, et les déchets (Covaci, Gerecke et al. 2006). L'Union Européenne a poursuivi l'évaluation des risques de l'HBCDD à partir de 1997 et publié le rapport final de cette évaluation en 2008 (KEMI 2008) ; parallèlement l'industrie chimique a introduit volontairement des mesures de réduction des émissions au niveau de la production, et cherche à documenter les effets de cette diminution sur les teneurs dans l'environnement (Rüdel, Müller et al. 2012).

3.3.2 Occurrence dans les eaux et le sédiment

Il y a eu relativement peu de travaux permettant de documenter l'occurrence de l'HBCDD dans l'eau ou les sédiments en Europe. Les plus significatives sont reprises au Tableau 11. Les concentrations

²⁰ <http://cen.acs.org/articles/91/i19/Global-Ban-Flame-Retardant.html>

²¹ Sources diverses, dont PNUE, INERIS

apparaissent modérées à faibles dans les zones peu exposées, ou soumises à dilution comme par le milieu marin côtier. Elles sont plus élevées en rivière, notamment dans les bassins industrialisés.

Zone géographique	Type : eau, MES, sédiment	Période	Valeurs observées	unité	Référence
rivière Viskan (Suède)	sédiment surface	1995	<0.9 - 7000	ng.g ⁻¹ (OC) ²²	(Sellström, Kierkegaard et al. 1998)
rivière Cinca (Espagne)	sédiment surface (4 sites)	2002	nd - 514	ng.g ⁻¹ ps	(Eljarrat, de la Cal et al. 2004)
estuaires et affluents, mer du Nord (Europe)	sédiment surface	1999 - 2000	<0.2 - 1680	ng.g ⁻¹ ps	(Morris, Allchin et al. 2004)
Rivières, proches sites industriels, urbains ou référence (Suède)	eau	2000	3 - 31	ng.l ⁻¹	(Remberger, Sternbeck et al. 2004)
	sédiment surface		<0.1 - 25	ng.g ⁻¹ ps	
littoral allemand (NO)	sédiment surface	2002 - 2005	0.03 - 6.5	ng.g ⁻¹ ps	
estuaire Escaut (Pays-Bas)	sédiment surface (3 sites)	?	14 - 71	ng.g ⁻¹ ps	revue, (Law, Herzke et al. 2008)
lac Ellasjøen (Norvège, zone arctique)	sédiment surface	(1980)	5.3	ng.g ⁻¹ ps	
50 sites, Flandres (Belgique)	sédiment	2000-2006	nd	ng.g ⁻¹ ps	(Roosens, Geeraerts et al. 2010)

Tableau 11- Occurrence des HBCDD dans les eaux ou les sédiments en Europe

3.3.3 Occurrence dans le biote aquatique

(Ismail, Gewurtz et al. 2009), qui ont cherché à évaluer l'évolution de la contamination de truites sur le lac Ontario entre 1979 et 2004 observent une baisse des concentrations retrouvées. Entre 1998 et 2004, ils retrouvent des concentrations moyennes de 2.8 ng.g⁻¹ pf, similaires à celles observées par (Tomy, Budakowski et al. 2004) en 2002 sur le même lac. (Xian, Ramu et al. 2008) ont travaillé sur 9 espèces de poissons (brèmes, perches, carassins, carpes) sur une rivière près de Shanghai en Chine. La somme des HBCDD varie de 11 à 330 ng.g⁻¹ (cl, concentration dans les lipides) qui sont des niveaux de contamination plus élevés que ceux retrouvés sur des sites de référence d'Europe ou de certains lacs d'Amérique du Nord (Safe 1994, Tomy, Budakowski et al. 2004). Cela indique des sources de contamination dans le secteur d'étude. Ces concentrations sont plus faibles que celles retrouvées en Espagne sur la rivière Cinca (22-7813 ng.g⁻¹ ps), très industrialisée (Guerra, De La Cal et al. 2009) ou en Suède (80-8000 ng.g⁻¹ cl) (Sellström, Kierkegaard et al. 1998). Ces concentrations plus fortes sont certainement expliquées par une utilisation plus étendue des HBCDD en Europe qu'en Asie ou aux Etats-Unis (voir paragraphe 3.3.1 ci-dessus)

(Cheaib, Grandjean et al. 2009) ont dosé les HBCDD chez des truites pêchées dans le lac Léman, les concentrations retrouvées, de l'ordre de 49 à 324 ng.g⁻¹ (lip) sont environ six fois plus fortes que les concentrations retrouvées dans des corégones du même lac (Zennegg, Kohler et al. 2003).

(van Leeuwen, van Velzen et al. 2009) ont analysé des poissons d'élevage de différentes espèces provenant de différentes régions du monde ; selon leur étude, les poissons carnivores sont plus contaminés par l'HBCDD et les autres substances analysées que les omnivores ; les saumons sont les plus affectés, suivis par les truites ; ces deux espèces sont également plus contaminées que les poissons sauvages, qui sont eux-mêmes plus chargés que les autres espèces d'élevage de l'étude.

²² Rapporté à la concentration dans la matière organique, ici mesurée par perte au feu

expression des résultats	Matrice analysée	date des prélèvements	Localisation	matrice analysée	Somme HBCDD	α -HBCDD	β -HBCDD	γ -HBCDD	Référence
ng.g ⁻¹ , ps	barbeau (<i>Barbus graellsii</i>)	2002	Rivière Cinca (N-E de l'Espagne)	muscle	<22-750				(Guerra et al. 2009)
				foie	<22-625				
	toxostome (<i>Chondrostoma toxostoma</i>)	2004		poisson entier	<22-7813				
	ablette (<i>Alburnus alburnus</i>)	2002		poisson entier	<22-625				
		Barbeau (<i>Barbus graellsii</i>)	2002	Rivière Cinca (N-E de l'Espagne)	muscle	<19-750.4			
			foie	<19-624.8					
ng.g ⁻¹ , pf	Chevaine (<i>Leuciscus cephalus</i>)	2001-2003	Vltava, Elbe, et Tichá Orlice, République Tchèque		1.37-4.08				(Pulkrabova et al. 2007)
	Brème commune (<i>Abramis brama</i>)				<0.3-7.39				
	barbeau (<i>Barbus graellsii</i>)				2.31-15.55				
	Perche commune (<i>Perca fluviatilis</i>)				<0.3-1.59				
	Truite (<i>Salmo trutta</i>)				<0.3				
	truite (<i>Salvelinus namaycush</i>)	2002	lac Ontario, Canada			0.4-3.8 (82%)	<0.03	0.1-0.7	(Tomy et al. 2004)
	gaspereau (<i>Alosa pseudoharengus</i>)				88%				
	éperlan arc-en-ciel (<i>Osmerus mordax</i>)				86%				
	chabot visqueux (<i>Cottus cognatus</i>)				76%				
	crevettes (<i>Mysis relicta</i>)				76%	<0.03	0.01		
	amphipodes (<i>Diporeia hoyi</i>)				86%	<0.03	0.1-0.7		
	zooplancton				0.03 (49%)	<0.03			
	brème commune (<i>Abramis brama</i>)	08 à 10/2008 ; 07 à 08/2009	rivières Ostravice, Odra, Elbe, Bilina (CZ)	muscle (foie)	0.07-1.7				(Hrádková, Pulkrabová et al. 2012)
	gardon (<i>Rutilus rutilus</i>)			muscle	0.02-0.4				
	carassin (<i>Carassius carassius</i>)			muscle	nd				
	chevaine (<i>Squalius cephalus</i>)	2008	2 piscicultures (CZ)	muscle (foie)	0.09-0.4				
	truite arc-en ciel (<i>Onchorynchus mykiss</i>)			muscle	nd				
carpe commune (<i>Cyprinus carpio</i>)	muscle			nd					

Tableau 12 – Occurrence des isomères d'HBCDD dans les poissons

expression des résultats	Matrice analysée	date des prélèvements	Localisation	matrice analysée	Somme HBCDD	α -HBCDD	β -HBCDD	γ -HBCDD	Référence
	Hareng (<i>Clupea harengus</i>)				23				
	Alose (<i>Alosa pseudoharengus</i>)	2006	Golfe du Maine, Etats-Unis		7.6				(Shaw et al. 2009)
	Maquereau (<i>Scomber scombrus</i>)				14				
	Brochet (<i>Esox lucius</i>)	1995	rivières Viskan et Häggan, Suède	muscle	<50-8000				(Sellström et al. 1998)
	Carpe argentée (<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>)			muscle	23-38	15-29	<0.3-1.2	5.5-8.9	
	Carpe herbivore (<i>Ctenopharyngodon idella</i>)			muscle	12 - 68	7.2-54	<0.3-2.2	4.3-13	
				foie	91	75	2.8	12	
	Carpe à grosse tête (<i>Aristichthys nobilis</i>)			muscle	13-20	11 - 17	<0.3-0.63	1.7-2.7	
				foie	24	20	0.69	2.8	
				entier	160	130	2.2	26	
ng.g ⁻¹ , lip	Carassin doré (<i>Carassius auratus</i>)	2006	rivière Yangtze, près de Shanghai, Chine	muscle	16	12	0.37	2.9	(Xian et al. 2008)
				foie	24	12	1.8	10	
				muscle	34	28	0.76	34	
	Carpe commune (<i>Cyprinus carpio</i>)			foie	30	27	0.51	30	
				œufs	18	14	0.5	3.9	
	(<i>Coreius heterodon</i>)			muscle	25-64	20-57	0.3-1.7	5.2-5.6	
	Brème de Pekin (<i>Parabramis pekinensis</i>)			muscle	14-130	10 - 74	0.46-6.7	2.7-51	
				œufs	11 - 52	8.1-29	0.32-3.1	2 - 20	
				muscle	330	120	3.6	200	
	perche chinoise (<i>Siniperca chuatsi</i>)			œufs	240	80	2.8	150	
	poisson tête de serpent (<i>Channa argus</i>)	2006	rivière Yangtze, près de Shanghai, Chine	muscle	37	37	<0.3	0.26	(Xian et al. 2008)
	truite (<i>Salvelinus namaycush</i>)	1979->2004	lac Ontario	poisson entier		14-36	0.2-1.2	1 - 8.3	(Ismail et al. 2009)
	truites (<i>Salmo trutta forma lacustris</i>)	2004	Lac léman	poisson entier	49-324				(Cheaib et al. 2009)

(Suite du Tableau 12)

expression des résultats	Matrice analysée	date des prélèvements	Localisation	matrice analysée	Somme HBCDD	α -HBCDD	β -HBCDD	γ -HBCDD	Référence
	truite arc-en ciel (<i>Onchorynchus mykiss</i>)				180	110	22	43	
	perche (<i>Perca fluviatilis</i>)				14 - 93	7.8 - 65	2.8 - 6.3	3.7 - 12	
	carassin (<i>Carassius carassius</i>)	2008 (été)	9 lacs, répartis du Sud au Nord et d'Est en Ouest, Angleterre	muscle	78 - 290	43 - 230	4.5 - 18	31 - 42	(Harrad, Abdallah et al. 2009)
	carpe commune (<i>Cyprinus carpio</i>)				150	86	21	38	
	gardon (<i>Rutilus rutilus</i>)				35 - 210	22 - 120	2.2 - 30	9.2 - 51	
	tanche (<i>Tinca tinca</i>)				41	34	2.4	4.1	
	brochet (<i>Esox lucius</i>)				26 - 290	16 - 250	2.9 - 6.1	6.4 - 25	
ng.g ⁻¹ , lip	anguille (<i>Anguilla anguilla</i>)	2000-2006	50 sites, Flandres, Belgique	muscle (pools)	16 - 4397	85% (moy.)	nr	nr	(Roosens, Geeraerts et al. 2010)
	carpe commune (<i>Cyprinus carpio</i>)	2006 - 2007	Rivières Hyco et Roanoke (USA, côte Est : VA, NC)	muscle (individus ou pools)	54 - 4640	38 - 4270	1.6 - 71	14-300	(Chen, Luellen et al. 2011)
	poisson chat (<i>Ictalurus punctatus</i>)				60 - 3680	58 - 3580	0.7 - 60	1.9 - 46	
	<i>Moxostoma</i> spp ²³ .				580 - 2270	18 - 1340	0.3 - 10	2.8 - 53	
	alose à gésier ²⁴ (<i>Dorosoma cepedianum</i>)				330 - 1120	10 - 277	0.4 - 0.5	2.6 - 15	
	Blennie vivipare								
	Sole (<i>Solea solea</i>)								
	Brème (<i>Abramis brama</i>)		Rivières : delta Rhône (France) ; Estuaires Tees (UK), Escaut (B)						(Rüdel, Müller et al. 2012)

(Suite et fin du Tableau 12)

Nd : non détecté ; nr : non reporté ; ps : concentration dans la masse sèche ; pf : concentration en masse fraîche : lip : concentration rapportée à la masse lipidique

²³ Nous n'avons pas trouvé de terme vernaculaire pour *redhorse sucker* (Catostomidae)

²⁴ traduction de *gizzard shad*, Office québécois de la langue française

Dans la revue de la littérature concernant l'HBCDD qu'il a publié en 2006 (Covaci, Gerecke et al. 2006.) , A. Covaci signale des observations contrastées concernant les tendances suivies par les concentrations dans le biote : à la baisse chez certaines espèces de la mer Baltique, stables ou en hausse chez des espèces terrestres. Il signale également des niveaux d'accumulation nettement plus élevés à proximité de sites de production ou d'usage : rivières Viskan (Suède), Tees (UK), estuaire de l'Escaut (Belgique). (Rüdel, Müller et al. 2012) observent une diminution des concentrations entre 2007 et 2010 chez les brèmes (filet) à l'embouchure du Rhône, de même que dans l'estuaire de l'Escaut, où les concentrations étaient beaucoup plus basses que dans le Rhône. En revanche, aucune tendance nette n'apparaît chez les brèmes de la Tees (aval d'un ancien site de production) ou de la Mersey en Angleterre. Pour cette équipe, les tendances observées montrent l'efficacité des mesures volontaires de réduction des émissions prises par l'industrie²⁵.

On peut néanmoins s'interroger sur l'efficacité globale de la stratégie mise en œuvre concernant cette catégorie de produits. Les concentrations d'HBCDD dans la chair des poissons ont augmenté sensiblement dans plusieurs rivières à la suite de l'arrêt de fabrication du PentaBDE (Chen, Luellen et al. 2011). De même l'interdiction du PentaBDE s'est traduite par une émergence de d'autres retardateurs de flamme bromés par exemple 2-éthylhexyl-2,3,4,5-tétra-bromobenzoate (EH-TBB), bis(2-éthylhexyl)-3,4,5,6-tétra-bromophthalate (BEH-TEBP), ou triphényl phosphate (TPHP) dans les poussières de domiciles californiens (Dodson, Perovich et al. 2012). En tout état de cause, les industriels concernés semblent jusqu'à présent avoir substitué aux composés interdits des substances qui s'avèrent plus ou moins rapidement tout aussi persistantes et toxiques.

Biodisponibilité/ bioaccumulation

(Eljarrat, de la Cal et al. 2004) ont prélevé des barbeaux et des sédiments sur la rivière Cinca, en Espagne. Ils trouvent un ratio $[HBCDD]_{\text{poissons}}/[HBCDD]_{\text{sédiment}}$ faible ; pour eux la contamination de ces poissons n'est donc pas directement liée à la contamination des sédiments. Ils retrouvent cependant une corrélation entre la taille et la concentration en HBCDD des poissons ce qui montre que les HBCDD sont bioaccumulés chez les barbeaux de cette rivière. Des résultats similaires sont présentés en Suède par (Sellström, Kierkegaard et al. 1998) qui ont analysé des brochets dans deux rivières en 1995 afin d'évaluer l'impact d'usines textiles et de traitement des eaux usées. Le fait que des concentrations d'HBCDD sont retrouvées dans ce poisson situé en haut de la chaîne alimentaire indique que cette substance est biodisponible et bioaccumulable.

Evolution le long de la chaîne trophique

(Tomy, Budakowski et al. 2004) ont étudié trois niveaux d'une chaîne trophique. Ils observent des concentrations croissantes en HBCDD pour des niveaux trophiques croissants²⁶. (Pulkrabova, Hajslova et al. 2007) qui ont travaillé sur 5 espèces communes en République Tchèque ont détecté la présence d'HBCDD dans plus de 80% des échantillons testés. Ils rapportent les travaux de Geyer et al (1999) qui ont montré que l'accumulation des composés organohalogénés persistants devient pertinente lorsque $\log K_{ow} > 5-6.5$. Les valeurs retrouvées dans cette étude allant de 5.5 à 7, il pourrait y avoir bioamplification des HBCDD le long de la chaîne alimentaire. Cependant, les concentrations de HBCDD les plus faibles ont été retrouvées chez les perches, qui sont pourtant l'espèce étudiée ici la plus haute dans la chaîne trophique. La plus forte bioaccumulation a été observée chez les espèces grasses : ici le barbeau et la brème²⁷.

Les corrélations poids/concentration ne sont pas non plus toujours claires. En effet, il est attendu que plus un poisson sera grand –donc vieux-, plus il aura accumulé de composés persistants comme les HBCDD car il y aura été exposé longtemps. (Cheaib, Grandjean et al. 2009) ont retrouvé dans des truites du lac Léman, des concentrations de 49 à 324 ng.g⁻¹ (dans les lipides), cependant, ils n'ont pas pu mettre en avant une relation avec la taille de ces poissons. Par contre, (Eljarrat, de la Cal et al. 2004) ont observé une relation taille-[HBCDD] sur des barbeaux, et (Xian, Ramu et al. 2008) qui ont travaillé sur 9 espèces de poissons (brèmes, perches, carassins, carpes) sur une rivière près de Shanghai en Chine ont mis en évidence une corrélation poids-[HBCDD] .

Proportions des différents isomères

Les isomères d'HBCDD peuvent subir différentes transformations (voir paragraphe 2.3 ci-dessus) qui entraînent une modification des proportions retrouvées de chaque isomère entre la production des mélanges commerciaux, et ce qui arrive dans l'environnement.

(Ismail, Gewurtz et al. 2009) ont cherché à évaluer l'évolution de la contamination de truites sur le lac Ontario entre 1979 et 2004. Ils trouvent une prédominance de l'isomère α , tout comme la plupart des autres études sur le sujet (Xian, Ramu et al. 2008). L'isomère le plus retrouvé est ensuite le γ -HBCDD (8%) puis le β -HBCDD (1%) Cela s'explique par le fait que l'isomère α -HBCDD est le plus bioaccumulable et le moins

²⁵ Laquelle a financé l'étude ; les auteurs soulignent par ailleurs que la période d'observation est courte, et que les tendances méritent d'être confirmées

²⁶ résultats bruts, sans normalisation des teneurs par rapport aux taux de lipides

²⁷ là encore, résultats bruts, sans normalisation par les lipides

toxique. D'autre part, le γ -HBCDD qui est l'isomère majoritaire des mélanges commerciaux se dégrade également préférentiellement en α -HBCDD sous l'activité enzymatique ou bactérienne (Hühnerfuss 2000, Bervoets, Voets et al. 2006, Guerra, De La Cal et al. 2009).

Les proportions retrouvées ne sont cependant pas toujours les mêmes suivant l'organe analysé. (Xian, Ramu et al. 2008) qui ont travaillé sur 9 espèces de poissons sur une rivière près de Shanghai en Chine ont trouvé une prédominance du α -HBCDD, suivi par γ -HBCDD et le β -HBCDD. Par contre, le α -HBCDD représente 80% des HBCDD retrouvés dans le foie, 60% dans le muscle et 40% dans les œufs. La proportion plus forte d' α -HBCDD dans le foie peut être due à une plus forte activité enzymatique dans cet organe, entraînant une plus forte métabolisation de γ -HBCDD donc d'accumulation de α -HBCDD.

(Tomy, Budakowski et al. 2004) ont cherché à comprendre l'évolution des proportions des isomères le long de la chaîne trophique. Ils ont détecté les α -HBCDD et γ -HBCDD dans les trois niveaux trophiques étudiés, mais pas le β -HBCDD. Le pourcentage de α -HBCDD retrouvé varie suivant les espèces : pour le plancton il représente 49% des HBCDD totaux, pour la crevette et le chabot (espèce planctonophage) 76%. Pour les autres espèces étudiées (truite, éperlan, gaspateau, amphipodes), ce taux varie de 82 à 88%. Dans cette étude, les auteurs mettent en évidence la bioaccumulation des HBCDD, mais les variations des proportions des différents isomères ne sont pas liées à la position trophique. La truite, qui a la position la plus haute dans la chaîne alimentaire présente les mêmes proportions des isomères que les amphipodes. Les mécanismes de biotransformation des différents isomères le long de la chaîne trophique ne sont donc pas encore compris.

(Guerra, De La Cal et al. 2009) ont cherché à évaluer l'impact d'une usine située le long de la rivière Cinca qui rejette des HBCDD dans les proportions suivantes : 14% de α -HBCDD, 11% de β -HBCDD, 75% de γ -HBCDD, qui sont les proportions attendues des mélanges commerciaux. Des barbeaux ont été exposés pendant 15 jours sur le site contaminé, les concentrations en HBCDD retrouvées vont jusqu'à 1337 ng.g⁻¹ pf, et les proportions de l'isomère γ sont d'environ 97%. Pour expliquer ce résultat, ils mettent en avant la récente exposition des barbeaux à la pollution. Pour pouvoir expliquer correctement les proportions d'HBCDD retrouvées par rapport aux rejets des usines, il faut donc que les poissons soient exposés pendant suffisamment longtemps à une même pollution.

4 Conséquences de l'adoption de NQE-biote : état des lieux et risque de dépassement dans les cours d'eau français

Cette partie du rapport reprend le texte et l'iconographie d'une note soumise en début d'année 2012, dans le cadre des discussions en cours au niveau européen autour de la mise en œuvre de la directive 2000/60 pour l'eau en ce qui concerne les substances prioritaires. A l'époque de la rédaction de cette partie, la directive 2013/39 UE circulait à l'état de projet ; les NQE de la directive finale n'ayant pas été modifiées, nous avons laissé le texte en l'état, à quelques détails chronologiques près.

La modification des Directives 2000/60/CE et 2008/105/CE, traduite par l'adoption de la directive 2013/039/UE, concernant les substances prioritaires dans le domaine de l'eau aboutit à l'ajout de quinze nouvelles substances prioritaires au niveau communautaire, parmi lesquelles figurent des produits chimiques industriels, et des substances utilisées dans les produits biocides, pharmaceutiques et phytopharmaceutiques. De plus, les NQE de 4 substances qui faisaient déjà l'objet d'une surveillance ont été révisées, et deux autres substances qui figuraient déjà sur la liste des substances prioritaires ont changé de statut (E.C. 2013). Un point important de cette nouvelles directive tient également au fait que des normes applicables dans le biote sont maintenant clairement affichées pour 8 substances²⁸, en plus de celles déjà définies pour le mercure, l'hexachlorobenzène (HCB) et l'hexachlorobutadiène (HCBd), impliquant que ces substances soient mesurées et suivies dans cette matrice. Ces NQE « biote » ont été définies sur la base d'objectifs de protection des prédateurs supérieurs contre un risque d'empoisonnement secondaire, ou de la santé humaine contre un risque chronique d'exposition aux substances chimiques par la consommation de produits de la pêche contaminés. Cependant, les Etats membres gardent une certaine latitude pour définir des NQE dans d'autres matrices que celles recommandées par la Directive, à condition de faire la preuve qu'elles offrent un niveau de protection équivalent, et de satisfaire aux critères de performance analytique spécifiés au niveau la directive 2009/90/CE. Il est également indiqué de façon explicite en annexe II.A de cette directive, que pour ces substances pour lesquelles des NQE biote ont été définies, la surveillance devra se faire dans le poisson (à l'exception de la famille des HAP à 5-6 anneaux pour lesquelles des NQE ont été définies pour les mollusques, les crustacés et céphalopodes, et le poisson).

Une étude d'impact des NQE-biote a donc été réalisée début 2012 (à l'époque sur la base des projets de NQE), afin d'évaluer le niveau d'exigence de ces normes de qualité environnementale applicables dans le biote, à la lumière des données existantes au niveau national sur le niveau d'imprégnation de la faune aquatique (poissons et petits crustacés d'eau douce, et bivalves marins) à certaines des substances pour lesquelles elles sont établies. Cette partie du rapport a été co-rédigée avec l'Onema.

Les données présentées dans cette note proviennent des travaux menés par IRSTEA depuis 2008 dans le cadre de sa convention de partenariat avec l'ONEMA (synthèse des résultats des actions 25, 25bis, 23 et 46), ou sont issues du plan d'actions PCB, national ou de bassin Rhône-Méditerranée. La couverture spatiale des données d'imprégnation du biote varie d'une substance à l'autre. Enfin, les résultats présentés ci-après ne sauraient préfigurer avec exactitude (ou certitude) le diagnostic d'état des masses d'eau (basé entre autres sur la vérification de la conformité vis-à-vis des NQE) qui est normalement établi à partir de mesures réalisées au niveau des réseaux de contrôle DCE représentatifs de tous les types naturels de cours d'eau et d'occupation des sols.

Par ailleurs, des données issues Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du Littoral (ROCCH) opéré par Ifremer ont été incluses dans cette note. Ces données concernent les teneurs en HBCDD, PBDE et PFOS dans des mollusques bivalves (*Mytilus edulis*, *Mytilus galloprovincialis* et *Crassostrea gigas*) prélevés entre 2008 et 2010 au niveau de 25 stations réparties entre les trois façades maritimes de la métropole (Manche, Atlantique et Méditerranée).

4.1 Hexachlorobenzène

4.1.1 Données exploitées

Les données sont issues de la base de données nationale sur la contamination des poissons de rivière, constituée dans le cadre du Plan PCB²⁹. Au total, 1934 lots de poissons de rivière ont été prélevés entre 2009 et 2010 sur plus de 220 stations réparties entre les 6 bassins hydrographiques. L'exploitation des données s'est faite sur 1730 lots de poissons, représentant un total de 25 espèces dont 17 représentées dans au moins trois bassins (Tableau 13).

²⁸ PBDE (somme des congénères #28, 47, 99, 100, 153, et 154), Fluoranthène, famille des HAP à 5 et 6 anneaux, Dicofol, Acide perfluoro-octane sulfonique (PFOS), Dioxines et composés de type dioxine (somme de 7 PCDD, 10 PCDF et 12 PCB-DL), Hexabromocyclododécane (HBCDD : somme des 3 isomères), et Heptachlore/Heptachlore époxyde.

²⁹ En plus des PCB, les contaminants suivants ont également été analysés sur les lots de poissons : Hg, HCB et HCBd

Espèce	Adour-Garonne	Artois-Picardie	Loire-Bretagne	Rhin-Meuse	Rhône-Méditerranée	Seine-Normandie	Total
ANG	81	102	113	62	16	81	455
BAF	15	5	66	28	18	20	152
BRB	2	7	19	1		4	33
BRE		55	12		8	4	79
BRO		6	9		2	5	22
CCO	3	1	4		1	5	14
CHE	64	19	82	88	47	56	356
GAR	17	63	65	38	14	58	255
GOU	14	3	1	3	1	2	24
HOT			26	5	2	11	44
MUL	20		25			2	47
PER	3	13	20	6	4	10	56
ROT	3	7	4	1	1	6	22
SAN	6	9	15	3	3	2	38
SIL	11		25	9	4	6	55
TAN	3	20	1			1	25
TRF	21		8	21		3	53
Total	263	310	495	265	121	276	1730

Tableau 13 - Nombre de lots par espèce et bassin hydrographique analysés pour HCB.

ANG : anguille ; BAF : barbeau fluviatile ; BRB : brème bordelière ; BRE : brème commune ; BRO : brochet ; CCO : carpe commune ; CHE : chevaine ; GAR : gardon ; GOU : goujon ; HOT : hotu ; MUL : mulot ; PER : perche ; ROT : rotengle ; SAN : sandre ; SIL : silure ; TAN : tanche ; TRF : truite de rivière.

4.1.2 Résultats

On observe des dépassements de la NQE définie pour le HCB ($10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pf) pour deux espèces « fortement bioaccumulatrices », à savoir l'anguille (ANG) et le barbeau fluviatile (BAF). Aucun autre dépassement n'est observé sur les autres espèces (Tableau 14).

	ANG	BAF	CHE	GAR
N	455	356	356	255
N>LQ	449	326	326	234
N>NQE	58	5	0	0
%>NQE	12.7%	1.4%	0.0%	0.0%

Tableau 14 - Fréquence de quantification et fréquence de dépassement de la NQE HCB par espèce

Les fréquences de dépassement sur ANG sont les plus élevées sur le bassin Rhin-Meuse (Figure 4). Ces dépassements sont concentrés sur le Rhin et l'Il (Rhin : problème connu en lien avec une usine allemande qui a pollué les sédiments du Rhin, Il : source non-identifiée par les auteurs mais sans doute à chercher du côté des plateformes de l'industrie chimique dans le Haut-Rhin, en lien avec la production historique d'organo-chlorés).

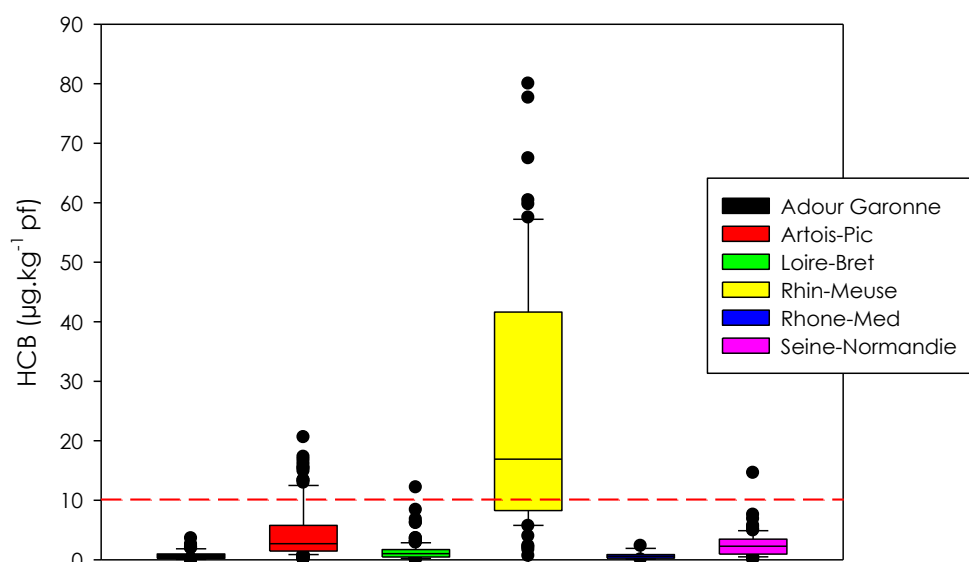


Figure 4 - Box-plot présentant les variations des teneurs en HCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ pf) mesurées dans les anguilles par bassin hydrographique

Le BAF dépasse sur une seule station (06159000, site des Mées à l'aval de Saint Auban, 04) sur la Durance, à l'aval d'un site industriel pollué pointé dans BASOL.

En résumé, peu de dépassements, liés essentiellement à un nombre limité de sites contaminés dont certains hors de contrôle pour les acteurs français.

4.2 Hexachlorobutadiène

4.2.1 Données exploitées

Même source de données que pour l'HCB, à savoir le Plan national PCB (2009 et 2010). Analyses réalisées à partir de 1736 lots de poissons.

4.2.2 Résultats

Sur 1736 lots, aucun dépassement observé de la valeur de la NQE pour l'HCBD ($55 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pf). On note par ailleurs une incidence élevée d'échantillons présentant des concentrations <LQ - occurrence ~95.5%. (Tableau 15).

Espèce	Adour-Garonne	Artois-Picardie	Loire-Bretagne	Rhin-Meuse	Rhône-Méditerranée	Seine-Normandie	Total
ANG	0/81	4/102	0/113	22/62	0/16	10/81	36
BAF	0/15	0/5	0/66	1/28	6/18	0/20	7
BRB	0/2	0/7	2/19	0/1		0/4	2
BRE		0/55	1/12		0/8	0/4	1
BRO		0/6	0/9		0/2	1/5	1
CHE	0/64	0/19	0/82	13/88	9/47	0/56	22
GAR	0/17	0/63	1/65	1/38	3/14	1/58	6
GOU	0/14	0/3	0/1	0/3	1/1	0/2	1
SAN	0/6	0/9	0/15	1/3	0/3	0/2	1
Total	0	4	4	39	19	12	78

Tableau 15 - Fréquence de quantification du HCBD par bassin et par espèce

A noter quelques situations ponctuelles où les teneurs en HCBD mesurées sont proches de la NQE. C'est le cas de la station des Mées sur la Durance (06159000), déjà mentionnée pour le cas de pollution par l'HCB. A cette station, les concentrations mesurées dans le BAF varient entre 25 et $40 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf).

4.3 Dioxines et PCB-DL

4.3.1 Données exploitées

Les données présentées ici sont issues de la base de données nationale élaborée dans le cadre du plan PCB. La procédure de sélection des individus pour des fins d'analyses statistiques est décrite en détail dans

(Mathieu and Babut 2012). L'analyse porte *in fine* sur 1259 individus répartis en 15 espèces et 259 stations sur le territoire national (Tableau 16).

	Adour-Garonne	Artois-Picardie	Loire-Bretagne	Rhin-Meuse	Rhône-Méditerranée	Seine-Normandie	Total
anguille	30	104	78	57	17	82	368
barbeau fluviatile	8	5	50	19	30	20	132
brème bordelière	0	11	6	0	10	14	41
brème commune	0	45	10	0	7	10	72
brochet	0	8	7	0	1	6	22
carassin	5	13	12	0	2	1	33
carpe commune	3	7	17	0	3	5	35
chevaine	39	9	58	57	43	64	270
gardon	7	10	19	6	8	13	63
hotu	0	0	12	4	3	10	29
mulet	14	0	25	0	0	2	41
sandre	6	12	14	3	6	8	49
silure	8	0	21	9	4	5	47
tanche	1	24	2	0	0	1	28
truite de rivière	9	1	1	9	7	2	29
Total	130	249	332	164	141	243	1259
nombre de stations	31	48	57	28	37	58	259

Tableau 16 - Nombre d'individus par espèce et par bassin hydrographique après sélection, analysés pour les PCB, PCDD et PCDF

4.3.2 Résultats

La NQE pour la somme des PCDD/F et PCB-DL à l'époque où cette estimation a été faite était de 8 pg.g^{-1} pf exprimée en équivalent toxique (TEQ). Cette norme est définie à partir d'un objectif de protection de la santé humaine contre un risque chronique d'exposition aux PCB par la consommation de produits de la pêche contaminés. Il est intéressant de constater que contrairement au règlement 1881/2006/CE d'où est extraite cette norme, il n'y a pas de distinction entre les différentes espèces de poissons (pour mémoire, la norme pour l'anguille avait été fixée à 12 pg.g^{-1} TEQ pf jusqu'à 2011, ce qui au demeurant n'avait pas de fondement toxicologique). La valeur de 8 pg.g^{-1} initialement retenue dans le projet de directive a été remplacée dans le texte final par 6.5 pg.g^{-1} TEQ, et a de ce fait été alignée sur la réglementation applicable aux denrées alimentaires (cf. règlement 1259/2011/CE). Au passage les facteurs d'équivalence toxique (TEF) des différents congénères ont changé également. Les deux changements (diminution du seuil de 8 à 6.5 et modification des TEF) jouent de manière opposée, puisque le niveau de contamination exprimé en TEQ diminue avec les TEF 2005. En première analyse, la position des poissons par rapport à la NQE ne change que dans un nombre restreint de cas (Babut, Roy et al. 2011). Bien que basée sur une NQE à 8 pg.g^{-1} TEQ, l'estimation des fréquences de dépassement ci-après est en première analyse proche de la réalité.

Les anguilles se démarquent par leur forte contamination avec une TEQ médiane de 32 pg.g^{-1} de poids frais (pf). Sur les 370 anguilles, 323 dépassent le seuil sanitaire de 8 pg.g^{-1} pf (soit 87,3%). Les brèmes bordelières et les carpes communes ont des médianes supérieures au seuil des 8 pg.g^{-1} pf (respectivement 9,6 et 20,2). Un groupe constitué des barbeaux, brèmes bordelières, brèmes communes et carpes semble se dissocier des autres espèces par leurs fortes concentrations. 20 % des tanches et gardons dépassent le seuil réglementaire. Les carassins, chevaines, sandres, silures et truites de rivière ont moins de 10% de leur individus sur ou au-dessus du seuil. Les brochets, hotus et mulets ne dépassent jamais les 8 pg.g^{-1} pf quel que soit le lieu d'échantillonnage (Figure 5).

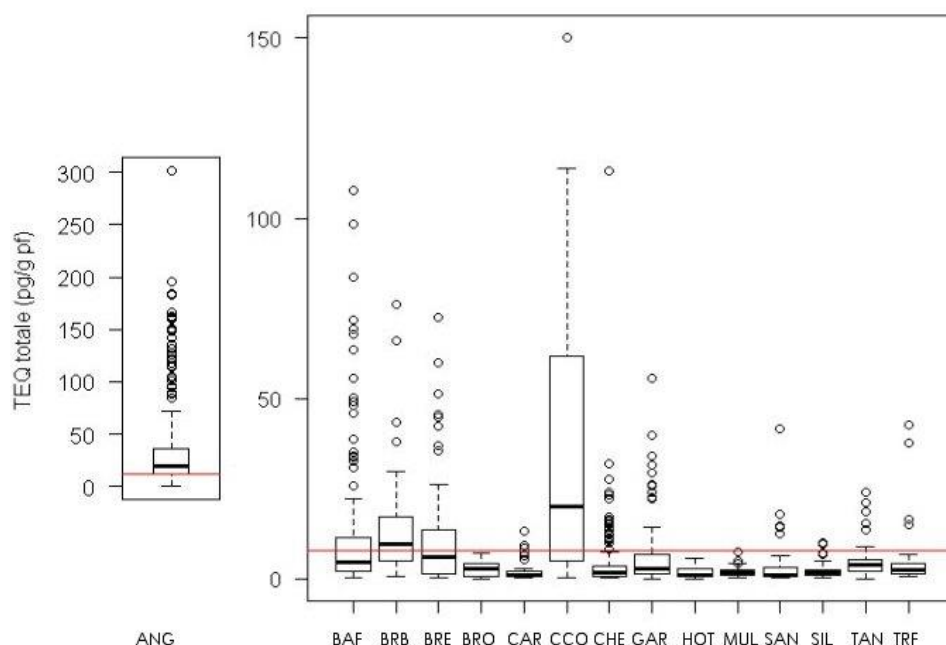


Figure 5 - Distribution des TEQ totales par espèce

4.4 PBDE

4.4.1 Données exploitées

Les données concernant les PBDE sont issues du plan PCB pour le bassin Rhône-Méditerranée uniquement, et sont donc circonscrites à ce bassin. La base de données analysée comportait 823 résultats d'analyses de PBDE et PFC, correspondant à 93 sites³⁰. Environ la moitié des données concerne des lots composés de plusieurs individus ; les lots constitués d'un seul individu sont au nombre de 442.

8 congénères de PBDE ont été analysés (#28, #47, #99, #100, #153, #154, #183, #205 et #209). La NQE biote correspond à la somme de 6 congénères (#28, #47, #99, #100, #153 et #154). Nous avons donc comparé deux variables « somme des PBDE » au projet de NQE :

- La somme des concentrations des congénères mesurés, notée Σ PBDE (boîte vert sombre à gauche sur la Figure 6).
- La somme des concentrations des 6 congénères de la fiche NQE, notée Σ PBDE-6 (boîte vert clair sur la Figure 6).

4.4.2 Résultats

A l'exception du congénère #205, qui n'est identifié que dans 8 lots (pools ; 1 seul lot individuel) tous les congénères sont mesurés dans la grande majorité des échantillons (92 à 100%, le 209 étant le moins fréquemment quantifié).

	min	1 ^{er} quartile	médiane	3 ^{eme} quartile	90 ^{eme} percentile	max
Σ PBDE	0.27	2.49	5.05	10.05	18.66	86.20
Σ PBDE -6	0.14	1.46	3.66	8.20	14.18	51.47

Tableau 17 - - Distribution de Σ PBDE dans les poissons du bassin Rhône-Méditerranée, en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais (pf)

La NQE biote de la directive 2013/039 est de $8.5 \cdot 10^{-3} \mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf). La quasi-totalité des échantillons du

³⁰ Complété courant 2012, alors que cette analyse avait été remise à l'ONEMA et au MEDDE ; il n'a pas paru utile de l'actualiser en fonction des nouveaux échantillons enregistrés en base, après vérification que les distributions respectives n'avaient pas été modifiées.

bassin Rhône-Méditerranée se situe au-dessus de la norme, même si on prend la modalité la plus favorable (Σ PBDE -6).

Les espèces accumulant le plus les PBDE sont l'anguille et le barbeau fluviatile, et dans une moindre mesure le gardon, le hotu et la truite de rivière.

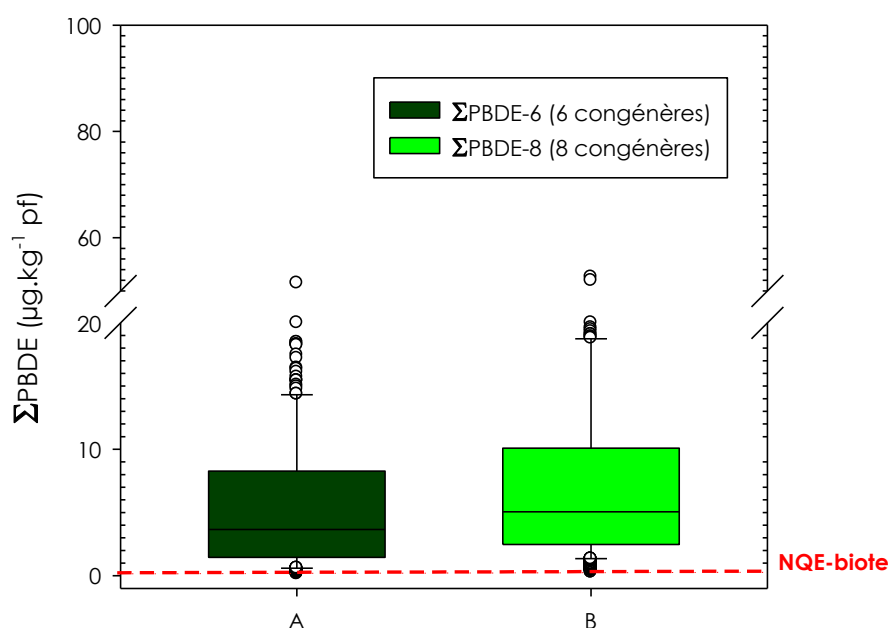


Figure 6 - Variabilité de Σ PBDE versus projet de NQE-biote

Les teneurs mesurées dans les bivalves marins à partir du ROCCH représentent la somme de 8 congénères (#28, 47, 49, 99, 100, 153, 154, 183) et correspondent donc au scénario le plus « pénalisant ». Les valeurs médianes des concentrations varient entre 0,06 et 1,2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf), avec une prédominance des congénères #47, 99, 49 et 100 (par ordre décroissant de concentration) (Munsch, Héas-Moisand et al. 2011). Pour le milieu marin côtier, malgré un pouvoir de dilution du milieu récepteur plus important, il semblerait aussi que les concentrations mesurées dans les bivalves (bien que très inférieures à celles rapportées dans les poissons) dépassent souvent la NQE proposée.

4.4.3 Discussion

A partir du retour d'expérience sur les PCB, il apparaît que la cible « santé humaine » n'est pas très appropriée en ce qui concerne **les poissons d'eau douce** (car peu fréquemment consommés, cf. étude ANSES-InVS sur l'imprégnation aux PCB des consommateurs de poissons d'eau douce (INVS and ANSES 2011)), et relativement aisée à gérer. La valeur très basse de la NQE paraît contre-productive. En effet, si tous les sites sont déclassés à cause de la NQE-biote des PBDE, les états membres pourraient logiquement invoquer le considérant (12) et les dispositions de l'article 3 §5 (créant un article 8a pour la directive 2000/60) alors qu'il y a des différences spatiales suggérant des possibilités d'interventions sur des sources ponctuelles³¹.

4.5 Perfluorooctane sulfonate (PFOS)

4.5.1 Données utilisées

Les données concernant le PFOS sont issues du plan Bassin-Rhône-Méditerranée uniquement. La base de données gérée par la DREAL comporte 823 résultats d'analyse de PBDE et PFC, correspondant à 93 sites. Environ la moitié des données concerne des lots constitués de plusieurs individus ; les lots constitués d'un seul individu sont au nombre de 442.

³¹ Voir l'amorce de discussion sur ce point dans Babut, M., A. Roy, C. Lopes and S. Pradelle (2011). Contamination des poissons d'eau douce par les PCB et d'autres contaminants persistants dans le bassin Rhône-Méditerranée. Détermination de facteurs d'accumulation sédiments-poissons et d'une valeur seuil dans le sédiment au-delà de laquelle les poissons risquent de dépasser le seuil réglementaire de consommation. Lyon, Cemagref - DREAL Rhône-Alpes, Délégation de bassin: 84.

4.5.2 Résultats

73.5% des échantillons individuels analysés pour le PFOS sont supérieurs à la limite de quantification (>LQ ; 75% des lots composites ou individuels). Compte tenu de la proportion d'échantillons <LQ, les quartiles ont été estimés selon la procédure NADA sous R (Helsel 2005).

	min	1 ^{er} quartile	médiane	3 ^{ème} quartile	90 ^{ème} percentile	max
PFOS	ND ³²	ND ³³	5	12	23	264

Tableau 18- Distribution des concentrations de PFOS dans les poissons du bassin Rhône-Méditerranée, en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf)

La NQE biote pour le PFOS, est de $9.1 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf), soit une valeur intermédiaire entre la médiane et le troisième quartile (Tableau 18,

Figure 7). En d'autres termes environ 30% des échantillons de poissons analysés dans le bassin Rhône-Méditerranée sont supérieurs à cette NQE. A noter qu'ici l'évaluation a porté sur les lots composites et individuels, pour pouvoir prendre en compte le goujon qui n'a été analysé que par lots composites.

Les espèces les plus concernées par l'accumulation du PFOS sont le goujon, le gardon et l'anguille, et dans une moindre mesure le barbeau.

³² ND = non déterminé ; la LQ est reportée égale à $2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf).

³³ Il y a exactement 25% d'échantillons <LQ, le premier quartile n'est donc pas déterminable

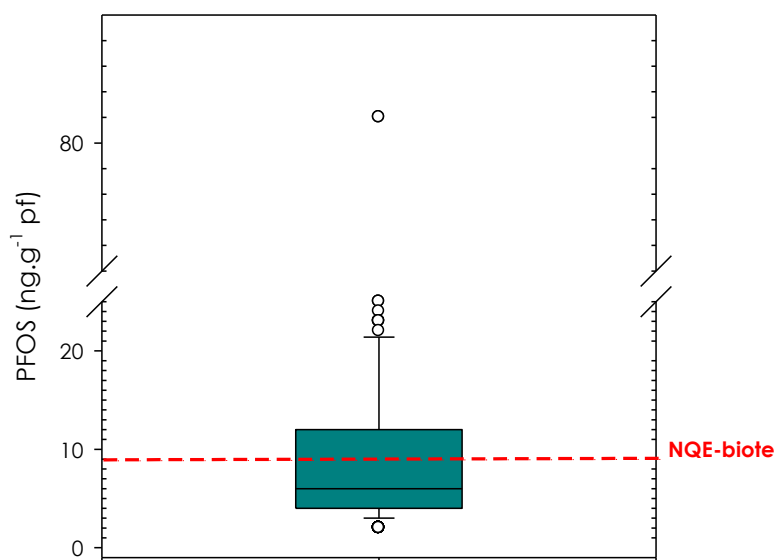


Figure 7 - Variabilité du PFOS accumulé par les poissons du bassin Rhône-Méditerranée en regard de la NQE-biote

Les teneurs en PFOS mesurées dans les bivalves marins à partir du ROCCH sont comprises entre 0,004 et 0,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf) avec une valeur médiane égale à 0,1 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, bien inférieure à la NQE pour cette substance dans le biote (Munsch, Héas-Moisin et al. 2011).

4.6 Hexabromocyclododécanes (HBCDD)

4.6.1 Données disponibles

Les données concernant l'HBCDD sont issues d'une étude prospective menée sur le bassin Rhône Méditerranée, avec seulement 3 sites situés d'amont en aval de l'agglomération lyonnaise. 4 espèces (barbeau fluviatile BAF, brème bordelière BRB, brème commune BRE, chevaine CHE) ont été prélevées dans le cadre de cette étude, et 49 échantillons (pools et individus) analysés pour cette substance.

4.6.2 Résultats

Les trois isomères α , β et γ de l'HBCDD sont détectés respectivement dans 100%, 57.1% et 42.9 % des échantillons analysés.

Certains échantillons approchent la NQE (167 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pf) ou la dépassent légèrement sur les sites proches de Lyon, notamment le site GDL (plan d'eau du Grand Large (Babut, Miegé et al. 2010).

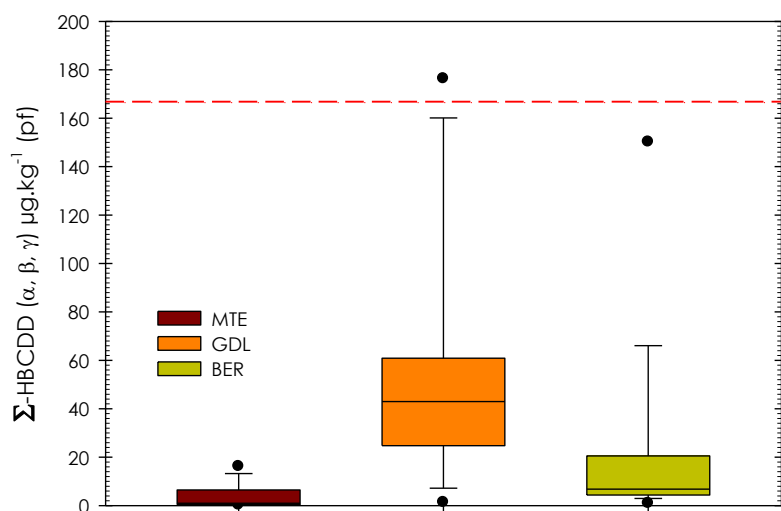


Figure 8 - Box-plots représentant la variabilité des teneurs en HBCDD dans les lots de poissons (toutes

espèces confondues) prélevés au niveau de 3 sites situés sur le Rhône

Eu égard au nombre de site investigués et au nombre de lots analysés, ces premiers résultats sont peu représentatifs, et sont clairement à compléter. Cependant, la méthode d'analyse de l'HBCDD est relativement peu répandue ; les analyses ci-dessus ont été faites au NERI (Dk).

Les teneurs en HBCDD mesurées dans les bivalves marins à partir du ROCCH sont comprises entre 0,01 et 0,3 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf) avec une valeur médiane égale à 0,06 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. L'isomère alpha est la forme prédominante dans les bivalves marins (88% de la somme des trois isomères) (Munschy, Héas-Moisan et al. 2011).

4.7 Mercure

4.7.1 Données utilisées

232 échantillons individuels extraits de la base nationale « PCB » dans le cadre de l'action 23 (Mathieu and Babut 2012) de l'accord cadre Onema-Irstea.

4.7.2 Résultats

Seule ANG a des effectifs exploitables (165), les autres espèces (BRO, GAR, PER, SAN, SIL et TRF) étant peu représentées, insuffisamment pour qu'on puisse tester un facteur « espèce » sur le niveau d'accumulation. Les prédateurs comme le brochet, le silure glane (SIL), et les anguilles, inféodées aux sédiments, sont probablement plus affectées, soulignant ici aussi le rôle des sédiments (transformation en méthyl-mercure, plus mobile et biodisponible).

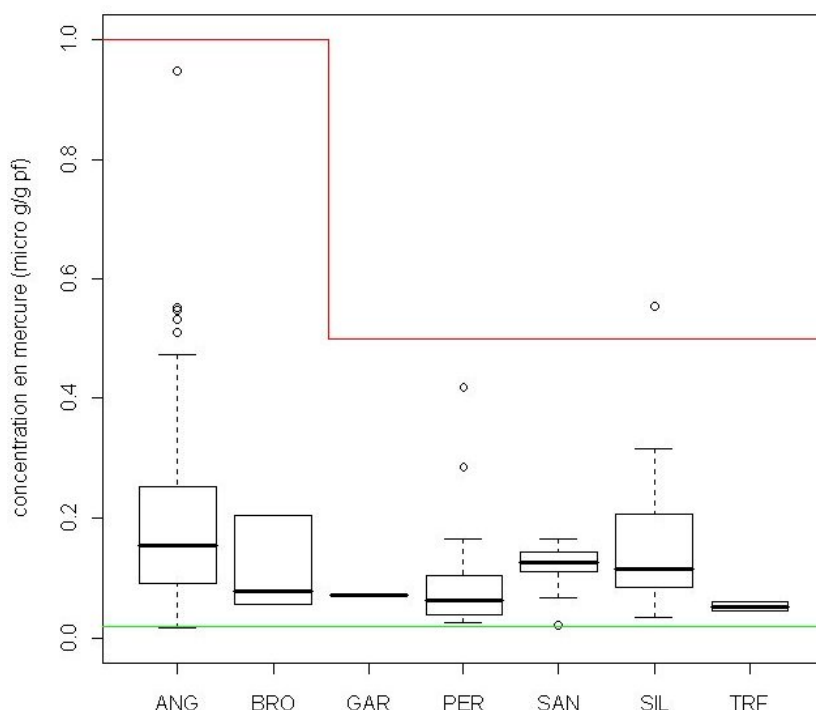


Figure 9 - Distribution des concentrations en Hg total par espèce (ligne horizontale verte = projet de NQE ; ligne rouge = valeur limite sanitaire)

Sur 232 lots analysés, on observe 231 dépassements de la NQE fixée à 20 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pf (Figure 9).

D'une certaine façon, la situation est inversée par rapport au paramètre PBDE, puisqu'ici c'est la protection des prédateurs (et pas l'homme) qui impose le niveau de la NQE. Il paraît donc plus difficile d'invoquer l'argument de faible consommation / inadéquation de la NQE. Il reste à vérifier si des différences spatiales ressortent dans la base de données, ce qui pourrait suggérer des sources localisées.

4.8 Fluoranthène et hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) à 5 et 6 anneaux

4.8.1 Données utilisées

Echantillons composites de gammars déployés dans des chambres d'exposition (25 individus par système) durant 7 jours, sur 27 sites de la région Rhône-Alpes représentatifs du bassin et comprenant des sites de référence et des sites « anthropisés » (Besse, Geffard et al. 2012).

4.8.2 Résultats

La NQE biote pour le fluoranthène est égale à 30 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pf. Sur l'ensemble des 27 sites étudiés, les teneurs

en fluoranthène mesurées dans les gammarese se situent entre 0,14 et 6,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf) avec une valeur médiane égale à 0,4 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Le fluoranthène est détecté et quantifié dans 96% des échantillons.

En ce qui concerne les 5 HAP à 5 et 6 anneaux (i.e. benzo[a]pyrène, benzo[b]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, benzo[g,h,i]pérylène, indéno[1,2,3-cd]pyrène) la norme biote est basée sur la toxicité du benzo[a]pyrène qui est utilisé comme marqueur des autres HAPs, et à la concentration duquel la proposition de NQE doit être comparée. Sur l'ensemble des 27 sites, les teneurs mesurées varient entre 0,06 et 0,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf) avec une valeur médiane égale à 0,20 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf), nettement inférieure à la proposition de NQE pour les crustacés concernant cette famille de substances (5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pf)³⁴. Le benzo[a]pyrène est quantifié dans 63% des échantillons.

5 Conclusion : synthèse des données disponibles sur le risque de dépassement des NQE biote dans les milieux d'eau douce français

- Pour l'HCB, sinon l'HCBD (hexachlorobutadiène), on peut s'attendre à observer ponctuellement quelques dépassements de NQE-biote dans le poisson, en lien avec des sources localisées (sites contaminés, voire rejets).
- La situation est encore mal connue pour le paramètre hexabromocyclododécane (HBCDD). Les données préliminaires recueillies indiquent des variations spatiales de la contamination et des possibilités de dépassement. Il convient d'étendre les investigations, ce qui passe par une appropriation de la méthode d'analyse (cf. accord-cadre Onema-Irstea et Aquaref, méthode multi-résidus en cours de développement à Irstea)
- Dans le cas du mercure, on observe des dépassements généralisés de la NQE-biote ; le recours au considérant (12) et les dispositions de l'article 3 §5 paraîtraient assez logique, néanmoins l'existence de sources ponctuelles encore non gérées n'est pas à exclure.
- PBDE : les dépassements de la NQE sont généralisés, quasi systématiques dans les poissons d'eau douce. La NQE très basse, choisie dans un objectif de protection de la santé humaine, ne paraît pas appropriée pour les milieux d'eau douce. Si toutefois une NQE plus élevée, visant la protection des prédateurs (consommateurs secondaires) était appliquée, il apparaîtrait des dépassements localisés de la NQE, et donc des sources ponctuelles à traiter.
- PCDD/F + PCB-DL TEQ : les dépassements de la NQE sont fréquents. D'autre part, comme pour les PBDE, l'objectif de protection de la santé humaine est difficile à appliquer pour les poissons d'eau douce, relativement peu consommés.
- Pour le PFOS, des dépassements relativement fréquents sont observés (30% des échantillons du bassin Rhône-Méditerranée). Les différences spatiales suggèrent des sources diverses, assez nombreuses, dont la typologie est à travailler.
- Pour le fluoranthène et les HAP à 5 et 6 cycles, il n'y a pas de dépassement observé dans les échantillons de gammarese prélevés sur le bassin Rhône-Méditerranée. Cependant, les données provenant de cette étude expérimentale sont à interpréter avec prudence, car les organismes ont été exposés in situ durant une période de 7 jours seulement.
- Pour pallier à l'absence actuelle de données sur le dicofol ([34], Tableau 1), il conviendrait de mesurer cette substance dans les échantillons de poissons collectés dans le cadre du plan d'actions PCB et conservés lyophilisés. La même recommandation s'applique à l'HBCDD.

³⁴ 3 NQE proposées pour les HAP à 5-6 anneaux, correspondant à une approche de type *food basket*, et s'appliquant à des organismes aquatiques les plus fréquemment consommés : mollusques (10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), crustacés et céphalopodes (5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), poissons (2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$).

6 Sigles & Abréviations

ANG : anguille européenne (*Anguilla anguilla*)

BAF : dans la première partie du document, ce terme désigne au facteur d'accumulation ; dans la deuxième partie (chapitre 4), notamment certains graphiques, il s'agit du barbeau fluviatile (*Barbus barbus*).

BCF : facteur de bioconcentration

BRB : brème bordelière (*Blicca bjoerkna*)

BRE : brème commune (*Abramis brama*)

BRO : brochet (*Esox lucius*)

CAR : carassin (*Carassius auratus*)

CCO : carpe commune (*Cyprinus carpio*)

CHE : chevaine (*Squalius cephalus*)

DCE : directive 2000/60, dite « directive cadre pour l'eau »

DL50 : dose létale pour 50% de l'effectif testé (représentant une population) ; on peut aussi trouver **CL50**, concentration létale pour 50% de l'effectif testé, **CE50** (ou 10, 20, ...) concentration effectrice, lorsque l'effet testé n'est pas la mortalité

EFSA : European Food & Safety Authority (Parme, I).

GAR : gardon (*Rutilus rutilus*)

GOU : goujon (*Gobio gobio*)

HAP : hydrocarbures polycycliques aromatiques

HBCDD : hexabromocyclododécane

HCB : hexachlorobenzène

HCBD : hexachlorobutadiène

HOT : hotu (*Chondrostoma nasus*)

MUL : mulot (*Mugil cephalus*)

NQE : norme de qualité environnementale (terme défini dans la DCE)

PBDE : polybromodiphényl-éthers (BDExxx : congénère xxx du groupe des PBDE)

PCB : polychlorobiphényle (**PCB-DL** : PCB de type dioxine)

PFAS : substance alkyl per- ou polyfluoré

PFCA : substance alkyl-perfluorée acide carboxylique

PFSA : substance alkyl-perfluorée sulfonée

PF...A : acide alkyl-perfluoré : Acide perfluorobutanoïque (PFBA) ; Acide perfluoropentanoïque (PFPA) ; Acide perfluorohexanoïque (PFHxA) ; Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA) ; Acide perfluorooctanoïque (**PFOA**) ; Acide perfluorononanoïque (PFNA) ; Acide perfluorodecanoïque (PFDA) ; Acide perfluoroundecanoïque (PFUnA) ; Acide perfluorododecanoïque (PFDoA) ; Acide

perfluorotridecanoïque (PFTTrDA) ; Acide perfluorotetradécanoïque (PFTTeDA)

PF...S : perfluoro-alkyl sulfonate : Perfluorobutanesulfonate de potassium (PFBS) ; Perfluorohexanesulfonate de potassium (PFHxS) ; Perfluoroheptanesulfonate de potassium (PFHpS) ; Perfluorooctanesulfonate de potassium (**PFOS**) ; Perfluorodecanesulfonate de potassium (PFDS)

PFOA : Acide perfluoro-octanoïque

PFOS : Acide perfluoro-octane sulfonique

POP : polluant organique persistant (Programme des Nations Unies pour l'Environnement)

PCDD : polychlorodibenzodioxine

PCDF : polychlorodibenzofurane

ROCCH : Réseau d'Observation de la Contamination Chimique du Littoral (mis en œuvre par l'Ifremer)

SAN : sandre (*Sander lucioperca*)

SIL : silure glâne (*Silurus glanis*)

TAN : tanche (*Tinca tinca*)

TEF : facteur d'équivalence toxique ; facteur multiplicatif permet la conversion de la concentration d'un congénère de PCB-DL, PCDD ou PCDF en une concentration équivalente à celle de la 2,3,7,8 tétra-chloro-dibenzo-dioxine

TEQ : quantité toxique équivalente : somme des concentrations des congénères de PCB-DL, PCDD ou PCDF multipliés par leurs TEF respectifs

TRF : truite fario (*Salmo trutta fario*)

7 Bibliographie

- Abarnou, A. (2008). Distribution et devenir de contaminants persistants dans les écosystèmes littoraux. Comparaison Manche Ouest-Manche Est. Plouzané, Agence de l'Eau Seine Normandie - IFREMER: 118.
- Ahrens, L., N. Maruszczak, J. Rubarth, A. Dommergue, R. Nedjai, C. Ferrari and R. Ebinghaus (2010). "Distribution of perfluoroalkyl compounds and mercury in fish liver from high-mountain lakes in France originating from atmospheric deposition." Environmental Chemistry **7**(5): 422-428.
- Ahrens, L., N. Yamashita, L. W. Y. Yeung, S. Taniyasu, Y. Horii, P. K. S. Lam and R. Ebinghaus (2009). "Partitioning Behavior of Per- and Polyfluoroalkyl Compounds between Pore Water and Sediment in Two Sediment Cores from Tokyo Bay, Japan." Environmental Science & Technology **43**(18): 6969-6975.
- Alaee, M., P. Arias, A. Sjodin and A. Bergman (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**(6): 683-689.
- Armitage, J., I. T. Cousins, R. C. Buck, K. Prevedouros, M. H. Russell, M. Macleod and S. H. Korzeniowski (2006). "Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources." Environmental Science and Technology **40**(22): 6969-6975.
- Babut, M., C. Miegé, A. Roy and C. Lopes (2010). Transferts de contaminants du sédiment au biote et construction de modèles dans une perspective de gestion. ONEMA: 47.
- Babut, M., A. Roy, C. Lopes and S. Pradelle (2011). Contamination des poissons d'eau douce par les PCB et d'autres contaminants persistants dans le bassin Rhône-Méditerranée. Détermination de facteurs d'accumulation sédiments-poissons et d'une valeur seuil dans le sédiment au-delà de laquelle les poissons risquent de dépasser le seuil réglementaire de consommation. Lyon, Cemagref - DREAL Rhône-Alpes, Délégation de bassin: 84.
- Bao, J., Y. Jin, W. Liu, X. Ran and Z. Zhang (2009). "Perfluorinated compounds in sediments from the Daliao River system of northeast China." Chemosphere **77**(5): 652-657.
- Berger, U., A. Glynn, K. E. Holmström, M. Berglund, E. H. Ankarberg and A. Törnkvist (2009). "Fish consumption as a source of human exposure to perfluorinated alkyl substances in Sweden - Analysis of edible fish from Lake Vättern and the Baltic Sea." Chemosphere **76**(6): 799-804.
- Bervoets, L., J. Voets, A. Covaci, S. Chu, D. Qadah, R. Smolders, P. Schenens and R. Blust (2006). "Erratum: Use of transplanted zebra mussels (*Dreissena polymorpha*) to assess the unavailability of microcontaminants in Flemish surface waters (Environmental Science and Technology (2005) 39 (1492-1505))." Environmental Science and Technology **40**(14): 4528.
- Besse, J. P., O. Geffard, C. Lopes, A. Chaumot and M. Coquery (2012). Développement d'une méthodologie pour l'amélioration du suivi chimique des eaux continentales - Approche de biosurveillance active sur *Gammarus fossarum*, Onema (DAST)
- Irstea: 64.
- Bodin, N. (2005). Contamination des crustacés décapodes par les composés organohalogénés. Etude détaillée de la bioaccumulation des PCB chez l'araignée de mer *Maja brachydactyla*, Bretagne Occidentale - UFR des Sciences de la mer.
- Bogdal, C., M. Scheringer, P. Schmid, M. Bläuenstein, M. Kohler and K. Hungerbühler (2010). "Levels, fluxes and time trends of persistent organic pollutants in Lake Thun, Switzerland: Combining trace analysis and multimedia modeling." Science of the Total Environment **408**(17): 3654-3663.
- Bogdal, C., P. Schmid, M. Kohler, C. E. Müller, S. Iozza, T. D. Bucheli, M. Scheringer and K. Hungerbühler (2008). "Sediment record and atmospheric deposition of brominated flame retardants and organochlorine compounds in lake Thun, Switzerland: lessons from the past and evaluation of the present." Environmental Science & Technology **42**(18): 6817-6822.
- Bossi, R., J. Strand, O. Sortkjær and M. M. Larsen (2008). "Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments." Environment International **34**(4): 443-450.
- Boulanger, B., A. M. Peck, J. L. Schnoor and K. C. Hornbuckle (2005). "Mass budget of perfluorooctane surfactants in Lake Ontario." Environmental Science and Technology **39**(1): 74-79.
- Boulanger, B., J. D. Vargo, J. L. Schnoor and K. C. Hornbuckle (2005). "Evaluation of perfluorooctane surfactants in a wastewater treatment system and in a commercial surface protection product." Environmental Science and Technology **39**(15): 5524-5530.

- Buck, R. C., J. Franklin, U. Berger, J. M. Conder, I. T. Cousins, P. de Voogt, A. A. Jensen, K. Kannan, S. A. Mabury and S. P. J. van Leeuwen (2011). "Perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances in the environment: terminology, classification, and origins." Integrated Environmental Assessment and Management **7**(4): 513-541.
- Butt, C. M., D. C. G. Muir, I. Stirling, M. Kwan and S. A. Mabury (2007). "Rapid response of arctic ringed seals to changes in perfluoroalkyl production." Environmental Science & Technology **41**: 42-49.
- C.E. (2003). Directive 2002/95/CE du Parlement Européen et du Conseil du 27 janvier 2003 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. C. Européenne, Journal officiel de l'Union européenne. **2002/95/CE** 19-24.
- C.E. (2005). Décision de la Commission du 13 octobre 2005 modifiant, aux fins de son adaptation au progrès technique, l'annexe de la directive 2002/95/CE du Parlement européen et du Conseil relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques. C. européenne, JOCE. **2005/717/EC**: 3.
- Cheaib, Z., D. Grandjean, T. Kupper and L. F. de Alencastro (2009). "Brominated Flame Retardants in Fish of Lake Geneva (Switzerland)." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **82**(4): 522-527.
- Chen, D., D. Luellen, M. J. La Guardia, E. Harvey, T. M. Mainor and R. C. Hale (2011). "Do Temporal and Geographical Patterns of HBCD and PBDE Flame Retardants in U.S. Fish Reflect Evolving Industrial Usage?" Environmental Science & Technology **45**(19): 8254-8261.
- Choi, S.-D. and F. Wania (2011). "On the Reversibility of Environmental Contamination with Persistent Organic Pollutants." Environmental Science & Technology **45**(20): 8834-8841.
- Clara, M., O. Gans, S. Weiss, D. Sanz-Escribano, S. Scharf and C. Scheffknecht (2009). "Perfluorinated alkylated substances in the aquatic environment: An Austrian case study." Water Research **43**(18): 4760-4768.
- Conder, J. M., R. A. Hoke, W. De Wolf, M. H. Russell and R. C. Buck (2008). "Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds." Environmental Science and Technology **42**(4): 995-1003.
- Covaci, A., A. C. Gerecke, R. J. Law, S. Voorspoels, M. Kohler, N. V. Heeb, H. Leslie, C. R. Allchin and J. de Boer (2006). "Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review." Environmental Science & Technology **40**(12): 3679-3688.
- Covaci, A., A. Gheorghe, O. Hulea and P. Schepens (2006). "Levels and distribution of organochlorine pesticides, polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in sediments and biota from the Danube Delta, Romania." Environmental Pollution **140**(1): 136-149.
- Covaci, A., A. Gheorghe, S. Voorspoels, J. Maervoet, E. Steen Redeker, R. Blust and P. Schepens (2005). "Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in sediment cores from the Western Scheldt river (Belgium): Analytical aspects and depth profiles." Environment International **31**(3): 367-375.
- Crimmins, B., J. Pagano, X. Xia, P. Hopke, M. S. Milligan and T. M. Holsen (2012). "Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs): Turning the corner in Great Lakes trout 1980 - 2009." Environmental Science & Technology.
- Cunha, I., P. Hoff, K. Van De Vijver, L. Guilhermino, E. Esmans and W. De Coen (2005). "Baseline study of perfluorooctane sulfonate occurrence in mussels, *Mytilus galloprovincialis*, from north-central portuguese estuaries." Marine Pollution Bulletin **50**(10): 1128-1132.
- De Boer, J., K. De Boer and J. P. Boon (2000). Polybrominated biphenyls and diphenylethers. New Types of Persistent Halogenated Compounds. J. Paasivirta. Berlin, Springer. **3, part K**: 62-95.
- de Wit, C. A. (2002). "An overview of brominated flame retardants in the environment." Chemosphere **46**(5): 583-624.
- Delinsky, A. D., M. J. Strynar, P. J. McCann, J. L. Varns, L. McMillan, S. F. Nakayama and A. B. Lindstrom (2010). "Geographical Distribution of Perfluorinated Compounds in Fish from Minnesota Lakes and Rivers." Environmental Science and Technology **44**(7): 2549-2554.
- Delinsky, A. D., M. J. Strynar, S. F. Nakayama, J. L. Varns, X. Ye, P. J. McCann and A. B. Lindstrom (2009). "Determination of ten perfluorinated compounds in bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*) filets." Environmental Research **109**(8): 975-984.
- Dodson, R. E., L. J. Perovich, A. Covaci, N. Van den Eede, A. C. Ionas, A. C. Dirtu, J. G. Brody and R. A. Rudel (2012). "After the PBDE Phase-Out: A Broad Suite of Flame Retardants in Repeat House Dust

- Samples from California." Environmental Science & Technology.
- Dreyer, A., I. Weinberg, C. Temme and R. Ebinghaus (2009). "Polyfluorinated Compounds in the Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a Global Distribution." Environmental Science & Technology.
- E.C. (2013). Directive 2013/39/UE du Parlement Européen et du Conseil modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau. 2013/39/UE. Bruxelles, Journal Officiel de l'Union européenne **2013/39/UE**: 17.
- EFSA (2011). Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. Parme (I), European Food Safety Authority: 274.
- Elie, P. and P. Girard (2009). Effets des micropolluants et des organismes pathogènes chez l'anguille européenne *Anguilla anguilla* L.1758. Cemagref. Bordeaux, Cemagref, ONEMA: 121.
- Eljarrat, E., A. de la Cal, D. Raldúa, C. Duran and D. Barcelo (2004). "Occurrence and Bioavailability of Polybrominated Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Sediment and Fish from the Cinca River, a Tributary of the Ebro River (Spain)." Environmental Science & Technology **38**(9): 2603-2608.
- Field, J. A., S. Simonich, D. Barofsky, B. Boulanger, K. C. Hornbuckle, J. L. Schnoor, J. Vargo and A. M. Peck (2005). "Comment on "detection of perfluorooctane surfactants in great lakes water" and "mass budget of perfluorooctane surfactants in Lake Ontario"." Environmental Science and Technology **39**(10): 3883-3886.
- Furdui, V. I., P. A. Helm, P. W. Crozier, C. Lucaciu, E. J. Reiner, C. H. Marvin, D. M. Whittle, S. A. Mabury and G. T. Tomy (2008). "Temporal trends of perfluoroalkyl compounds with isomer analysis in lake trout from Lake Ontario (1979-2004)." Environmental Science & Technology **42**(13): 4739-4744.
- Gómez, C., J. Vicente, B. Echavarri-Erasun, C. Porte and S. Lacorte (2011). "Occurrence of perfluorinated compounds in water, sediment and mussels from the Cantabrian Sea (North Spain)." Marine Pollution Bulletin **62**(5): 948-955.
- Guerra, P., A. De La Cal, G. Marsh, E. Eljarrat and D. Barcelo (2009). "Transfer of hexabromocyclododecane from industrial effluents to sediments and biota: Case study in Cinca river (Spain)." Journal of Hydrology **369**(3-4): 360-367.
- Gustafsson, K., M. Björk, S. Burreau and M. Gilek (1999). "Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (*Mytilus edulis*)." Environmental Toxicology and Chemistry **18**(6): 1218-1224.
- Harman, C., M. Grung, J. Djedjibegovic, A. Marjanovic, M. Sober, K. Sinanovic, E. Fjeld, S. Rognerud, S. B. Rannekleiv and T. Larssen (2013). "Screening for Stockholm Convention persistent organic pollutants in the Bosna River (Bosnia and Herzegovina)." Environmental Monitoring and Assessment **185**(2): 1671-1683.
- Harrad, S., M. A.-E. Abdallah, N. L. Rose, S. D. Turner and T. A. Davidson (2009). "Current-Use Brominated Flame Retardants in Water, Sediment, and Fish from English Lakes." Environmental Science & Technology **43**(24): 9077-9083.
- Helsel, D. R. (2005). Non-detects and data analysis - Statistics for censored environmental data. Hoboken (NJ), John Wiley & sons.
- Higgins, C. P., J. A. Field, C. S. Criddle and R. G. Luthy (2005). "Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge." Environmental Science and Technology **39**(11): 3946-3956.
- Higgins, C. P. and R. G. Luthy (2006). "Sorption of perfluorinated surfactants on sediments." Environmental Science and Technology **40**(23): 7251-7256.
- Hoff, P. T., K. Van Campenhout, K. Van De Vijver, A. Covaci, L. Bervoets, L. Moens, G. Huyskens, G. Goemans, C. Belpaire, R. Blust and W. De Coen (2005). "Perfluorooctane sulfonic acid and organohalogen pollutants in liver of three freshwater fish species in Flanders (Belgium): Relationships with biochemical and organismal effects." Environmental Pollution **137**(2): 324-333.
- Hoff, P. T., K. Van de Vijver, W. Van Dongen, E. L. Esmans, R. Blust and W. M. De Coen (2003). "Perfluorooctane sulfonic acid in bib (*Trisopterus luscus*) and plaice (*Pleuronectes platessa*) from the Western Scheldt and the Belgian North Sea: Distribution and biochemical effects." Environmental Toxicology and Chemistry **22**(3): 608-614.
- Houde, M., G. Czub, J. M. Small, S. Backus, X. Wang, M. Alaee and D. C. G. Muir (2008). "Fractionation and Bioaccumulation of Perfluorooctane Sulfonate (PFOS) Isomers in a Lake Ontario Food Web." Environmental Science & Technology **42**(24): 9397-9403.

- Houde, M., J. W. Martin, R. J. Letcher, K. R. Solomon and D. C. G. Muir (2006). "Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review." Environmental Science and Technology **40**(11): 3463-3473.
- Hrádková, P., J. Pulkrabová, K. Kalachová, V. Hloušková, M. Tomaniová, J. Poustka and J. Hajšlová (2012). "Occurrence of Halogenated Contaminants in Fish from Selected River Localities and Ponds in the Czech Republic." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **62**(1): 85-96.
- Hühnerfuss, H. (2000). "Chromatographic enantiomer separation of chiral xenobiotics and their metabolites - A versatile tool for process studies in marine and terrestrial ecosystems." Chemosphere **40**(9-11): 913-919.
- INVS and ANSES (2011). Etude nationale d'imprégnation aux polychlorobiphényles des consommateurs de poissons d'eau douce. Maisons-Alfort (France), Institut de Veille Sanitaire - Agence Nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail: 169.
- Ismail, N., S. B. Gewurtz, K. Pleskach, D. M. Whittle, P. A. Helm, C. H. Marvin and G. T. Tomy (2009). "Brominated and Chlorinated Flame Retardants in Lake Ontario, Canada, Lake Trout (*Salvelinus Namaycush*) between 1979 and 2004 and Possible Influences of Food-Web Changes." Environmental Toxicology and Chemistry **28**(5): 910-920.
- Jiao, L., G. J. Zheng, T. B. Minh, B. Richardson, L. Chen, Y. Zhang, L. W. Yeung, J. C. W. Lam, X. Yang, P. K. S. Lam and M. H. Wong (2009). "Persistent toxic substances in remote lake and coastal sediments from Svalbard, Norwegian Arctic: Levels, sources and fluxes." Environmental Pollution **157**(4): 1342-1351.
- Jones, P. D., W. Hu, W. De Coen, J. L. Newsted and J. P. Giesy (2003). "Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins." Environmental Toxicology and Chemistry **22**(11): 2639-2649.
- Kannan, K., S. Corsolini, J. Falandysz, G. Oehme, S. Focardi and J. P. Giesy (2002). "Perfluorooctanesulfonate and related fluorinated hydrocarbons in marine mammals, fishes, and birds from coasts of the Baltic and the Mediterranean Seas." Environmental Science and Technology **36**(15): 3210-3216.
- Kelly, B. C., M. G. Ikonou, J. D. Blair, B. Surridge, D. Hoover, R. Grace and F. A. P. C. Gobas (2009). "Perfluoroalkyl Contaminants in an Arctic Marine Food Web: Trophic Magnification and Wildlife Exposure." Environmental Science & Technology **43**(11): 4037-4043.
- KEMI (2008). Risk assessment hexabromocyclododecane - Final report. IHCP. Ispra, Swedish Chemicals Agency
- Joint Research Centre: 492.
- Kwadijk, C. J. A. F., P. Korytár and A. A. Koelmans (2010). "Distribution of perfluorinated compounds in aquatic systems in the Netherlands." Environmental Science and Technology **44**(10): 3746-3751.
- Labadie, P. and M. Chevreuil (2011). "Partitioning behaviour of perfluorinated alkyl contaminants between water, sediment and fish in the Orge River (nearby Paris, France)." Environmental Pollution **159**: 391-397.
- Lacorte, S., D. Raldúa, E. Martínez, A. Navarro, S. Diez, J. M. Bayona and D. Barceló (2006). "Pilot survey of a broad range of priority pollutants in sediment and fish from the Ebro river basin (NE Spain)." Environmental Pollution **140**(3): 471-482.
- Lasier, P. J., J. W. Washington, S. M. Hassan and T. M. Jenkins (2011). "Perfluorinated chemicals in surface waters and sediments from northwest Georgia, USA, and their bioaccumulation in *Lumbriculus variegatus*." Environmental Toxicology and Chemistry **30**(10): 2194-2201.
- Law, R. J., M. Alae, C. R. Allchin, J. P. Boon, M. Lebeuf, P. Lepom and G. A. Stern (2003). "Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife." Environment International **29**(6): 757-770.
- Law, R. J., C. R. Allchin, J. de Boer, A. Covaci, D. Herzke, P. Lepom, S. Morris, J. Tronczynski and C. A. de Wit (2006). "Levels and trends of brominated flame retardants in the European environment." Chemosphere **64**(2): 187-208.
- Law, R. J., D. Herzke, S. Harrad, S. Morris, P. Bersuder and C. R. Allchin (2008). "Levels and trends of HBCD and BDEs in the European and Asian environments, with some information for other BFRs." Chemosphere **73**(2): 223-241.
- Loganathan, B. G., K. S. Kumar, S. Masunaga and K. S. Sajwan (2008). "Polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans, and dioxin-like polychlorinated biphenyls in sediment and mussel samples from Kentucky Lake, USA." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **54**(1): 20-30.
- Loos, R., B. M. Gawlik, G. Locoro, E. Rimaviciute, S. Contini and G. Bidoglio (2009). "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters." Environmental Pollution **157**(2): 561-568.

- Loos, R., G. Locoro, T. Huber, J. Wollgast, E. H. Christoph, A. de Jager, B. Manfred Gawlik, G. Hanke, G. Umlauf and J. M. Zaldivar (2008). "Analysis of perfluorooctanoate (PFOA) and other perfluorinated compounds (PFCs) in the River Po watershed in N-Italy." Chemosphere **71**(2): 306-313.
- Loos, R., J. Wollgast, T. Huber and G. Hanke (2007). "Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy." Analytical and Bioanalytical Chemistry **387**(4): 1469-1478.
- Luebker, D. J., K. J. Hansen, N. M. Bass, J. L. Butenhoff and A. M. Seacat (2002). "Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein." Toxicology **176**(3): 175-185.
- Luross, J. M., M. Alaee, D. B. Sergeant, C. M. Cannon, D. Michael Whittle, K. R. Solomon and D. C. G. Muir (2002). "Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes." Chemosphere **46**(5): 665-672.
- Martin, J. W., D. M. Whittle, D. C. G. Muir and S. A. Mabury (2004). "Perfluoroalkyl contaminants in a food web from lake Ontario." Environmental Science & Technology **38**(20): 5379-5385.
- Mathieu, A. and M. Babut (2012). Contamination des poissons d'eau douce par des contaminants persistants : polychlorobiphényles (PCB), dioxines, furanes, mercure. Etude des relations biote-sédiment pour les PCB. Partenariat 2011 ONEMA-Irstea. Vincennes, ONEMA ; IRSTEA: 41.
- McLachlan, M. S., K. E. Holmstrom, M. Reth and U. Berger (2007). "Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent." Environmental Science and Technology **41**(21): 7260-7265.
- Möller, A., Z. Xie, M. Cai, G. Zhong, P. Huang, M. Cai, R. Sturm, J. He and R. Ebinghaus (2011). "Polybrominated Diphenyl Ethers vs Alternate Brominated Flame Retardants and Dechloranes from East Asia to the Arctic." Environmental Science & Technology **45**(16): 6793-6799.
- Moody, C. A., G. N. Hebert, S. H. Strauss and J. A. Field (2003). "Occurrence and persistence of perfluorooctanesulfonate and other perfluorinated surfactants in groundwater at a fire-training area at Wurtsmith Air Force Base, Michigan, USA." Journal of Environmental Monitoring **5**(2): 341-345.
- Morris, S., C. R. Allchin, B. N. Zegers, J. J. H. Haftka, J. P. Boon, C. Belpaire, P. E. G. Leonards, S. P. J. van Leeuwen and J. de Boer (2004). "Distribution and Fate of HBCD and TBBPA Brominated Flame Retardants in North Sea Estuaries and Aquatic Food Webs." Environmental Science & Technology **38**(21): 5497-5504.
- Munsch, C., K. Héas-Moisan, C. Tixier, N. Olivier, O. Gastineau, N. Le Bayon and V. Buchet (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." Environmental Pollution **159**(1): 229-237.
- Nakata, H., K. Kannan, T. Nasu, H. S. Cho, E. Sinclair and A. Takemura (2006). "Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: Environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems." Environmental Science and Technology **40**(16): 4916-4921.
- Nania, V., G. E. Pellegrini, L. Fabrizi, G. Sesta, P. D. Sanctis, D. Lucchetti, M. D. Pasquale and E. Coni (2009). "Monitoring of perfluorinated compounds in edible fish from the Mediterranean Sea." Food Chemistry **115**(3): 951-957.
- OMS (1994). Programme international sur la sécurité des substances chimiques - Bromodiphenyléthers - critères d'hygiène de l'environnement 162. Genève, Organisation Mondiale de la Santé.
- Paul, A. G., K. C. Jones and A. J. Sweetman (2009). "A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate." Environmental Science & Technology **43**(2): 386-392.
- Prevedouros, K., I. T. Cousins, R. C. Buck and S. H. Korzeniowski (2006). "Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates." Environmental Science and Technology **40**(1): 32-44.
- Prevedouros, K., K. C. Jones and A. J. Sweetman (2004). "Estimation of the production, consumption, and atmospheric emissions of pentabrominated diphenyl ether in Europe between 1970 and 2000." Environmental Science and Technology **38**(12): 3224-3231.
- Prevedouros, K., K. C. Jones and A. J. Sweetman (2004). "European-scale modeling of concentrations and distribution of polybrominated diphenyl ethers in the pentabromodiphenyl ether product." Environmental Science and Technology **38**(22): 5993-6001.
- Pulkralova, J., J. Hajslova, J. Poustka and R. Kazda (2007). "Fish as Biomonitors of Polybrominated

- Diphenyl Ethers and Hexabromocyclododecane in Czech Aquatic Ecosystems: Pollution of the Elbe River Basin." Environmental Health Perspectives **115**: 28-34.
- Remberger, M., J. Sternbeck, A. Palm, L. Kaj, K. Strömberg and E. Brorstr  m-Lund  n (2004). "The environmental occurrence of hexabromocyclododecane in Sweden." Chemosphere **54**(1): 9-21.
- Renner, R. (2009). "Are perfluorochemicals widespread in biosolids?" Environmental Science & Technology **43**(14): 5164-5164.
- Roosens, L., C. Geeraerts, C. Belpaire, I. Van Pelt, H. Neels and A. Covaci (2010). "Spatial variations in the levels and isomeric patterns of PBDEs and HBCDs in the European eel in Flanders." Environment International **36**(5): 415-423.
- R  del, H., J. M  ller, H. J  rling, M. Bartel-Steinbach and J. Koschorreck (2011). "Survey of patterns, levels, and trends of perfluorinated compounds in aquatic organisms and bird eggs from representative German ecosystems." Environmental Science and Pollution Research **18**(9): 1457-1470.
- R  del, H., J. M  ller, M. Quack and R. Klein (2012). "Monitoring of hexabromocyclododecane diastereomers in fish from European freshwaters and estuaries." Environmental Science and Pollution Research **19**(3): 772-783.
- Safe, S. H. (1994). "Polychlorinated biphenyls (PCBs): Environmental impact, biochemical and toxic responses, and implications for risk assessment." Critical Reviews in Toxicology **24**(2): 87.
- Santé-Canada (2004). Polybromodiph  nyl  thers (PBDE) [t  tra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et d  ca-] Rapport d  valuation pr  alable — Santé. Ottawa: 36.
- Schultz, M. M., D. F. Barofsky and J. A. Field (2006). "Quantitative determination of fluorinated alkyl substances by large-volume-injection liquid chromatography tandem mass spectrometry - Characterization of municipal wastewaters." Environmental Science and Technology **40**(1): 289-295.
- Schultz, M. M., C. P. Higgins, C. A. Huset, R. G. Luthy, D. F. Barofsky and J. A. Field (2006). "Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility." Environmental Science and Technology **40**(23): 7350-7357.
- Sellström, U., A. Kierkegaard, C. De Wit and B. O. Jansson (1998). "Polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in sediment and fish from a Swedish River." Environmental Toxicology and Chemistry **17**(6): 1065-1072.
- Senthil Kumar, K., E. Ohi, K. Sajwan, T. Takasuga and K. Kannan (2007). "Perfluorinated compounds in river water, river sediment, market fish, and wildlife samples from Japan." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **79**(4): 427-431.
- Senthil Kumar, K., Y. Zushi, S. Masunaga, M. Gilligan, C. Pride and K. S. Sajwan (2009). "Perfluorinated organic contaminants in sediment and aquatic wildlife, including sharks, from Georgia, USA." Marine Pollution Bulletin **58**(4): 621-629.
- Stapleton, H. M., R. J. Letcher and J. E. Baker (2004). "Debromination of Polybrominated Diphenyl Ether Congeners BDE 99 and BDE 183 in the Intestinal Tract of the Common Carp (Cyprinus carpio)." Environmental Science and Technology **38**(4): 1054-1061.
- Stapleton, H. M., R. J. Letcher, J. Li and J. E. Baker (2004). "Dietary accumulation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers by juvenile carp (Cyprinus carpio)." Environmental Toxicology and Chemistry **23**(8): 1939-1946.
- Sun, H., F. Li, T. Zhang, X. Zhang, N. He, Q. Song, L. Zhao, L. Sun and T. Sun (2011). "Perfluorinated compounds in surface waters and WWTPs in Shenyang, China: Mass flows and source analysis." Water Research **45**(15): 4483-4490.
- Tlili, K., P. Labadie, F. Alliot, C. Bourges, A. Desportes and M. Chevreuil (2012). "Influence of hydrological parameters on organohalogenated micropollutant (polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls) behaviour in the Seine (France)." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **62**(4): 570-578.
- Tlili, K., P. Labadie, C. Bourges, A. Desportes and M. Chevreuil (2012). "Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers by the freshwater benthic amphipod gammarus pulex." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **63**(1): 69-76.
- Tomy, G. T., W. Budakowski, T. Halldorson, D. M. Whittle, M. J. Keir, C. Marvin, G. MacInnis and M. Alaee (2004). "Biomagnification of  - and  -Hexabromocyclododecane Isomers in a Lake Ontario Food Web." Environmental Science & Technology **38**(8): 2298-2303.
- Van De Vijver, K. I., P. T. Hoff, W. Van Dongen, E. L. Esmans, R. Blust and W. M. De Coen (2003).

- "Exposure patterns of perfluorooctane sulfonate in aquatic invertebrates from the Western Scheldt estuary and the southern North Sea." Environmental Toxicology and Chemistry **22**(9): 2037-2041.
- van Leeuwen, S. P. J., M. J. M. van Velzen, C. P. Swart, I. van der Veen, W. A. Traag and J. de Boer (2009). "Halogenated Contaminants in Farmed Salmon, Trout, Tilapia, Pangasius, and Shrimp." Environmental Science & Technology **43**(11): 4009-4015.
- Verslycke, T. A., A. D. Vethaak, K. Arijs and C. R. Janssen (2005). "Flame retardants, surfactants and organotins in sediment and mysid shrimp of the Scheldt estuary (The Netherlands)." Environmental Pollution **136**(1): 19-31.
- Voorspoels, S., A. Covaci, J. Maervoet and P. Schepens (2004). "PBDEs in marine and freshwater sediments from Belgium: Levels, profiles and relations with biota." Journal of Environmental Monitoring **6**(11): 914-918.
- Voorspoels, S., A. Covaci and P. Schepens (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**(19): 4348-4357.
- Wang, T., Y. Wang, C. Liao, Y. Cai and G. Jiang (2009). "Perspectives on the Inclusion of Perfluorooctane Sulfonate into the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants1." Environmental Science & Technology **43**(14): 5171-5175.
- Washington, J. W., J. J. Ellington, T. M. Jenkins, J. J. Evans, H. Yoo and S. C. Hafner (2009). "Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil." Environmental Science & Technology **43**(17): 6617-6623.
- Xian, Q. M., K. Ramu, T. Isobe, A. Sudaryanto, X. H. Liu, Z. S. Gao, S. Takahashi, H. X. Yu and S. Tanabe (2008). "Levels and body distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) and hexabromocyclododecanes (HBCDs) in freshwater fishes from the Yangtze River, China." Chemosphere **71**(2): 268-276.
- Xie, S., T. Wang, S. Liu, K. C. Jones, A. J. Sweetman and Y. Lu (2013). "Industrial source identification and emission estimation of perfluorooctane sulfonate in China." Environment International **52**(0): 1-8.
- Yeung, L. W. Y., A. O. De Silva, E. I. H. Loi, C. H. Marvin, S. Taniyasu, N. Yamashita, S. A. Mabury, D. C. G. Muir and P. K. S. Lam (2013). "Perfluoroalkyl substances and extractable organic fluorine in surface sediments and cores from Lake Ontario." Environment International **59**: 389-397.
- Yeung, L. W. Y., Y. Miyake, Y. Wang, S. Taniyasu, N. Yamashita and P. K. S. Lam (2009). "Total fluorine, extractable organic fluorine, perfluorooctane sulfonate and other related fluorochemicals in liver of Indo-Pacific humpback dolphins (*Sousa chinensis*) and finless porpoises (*Neophocaena phocaenoides*) from South China." Environmental Pollution **157**(1): 17-23.
- Zegers, B. N., W. E. Lewis, K. Booij, R. H. Smittenberg, W. Boer, J. De Boer and J. P. Boon (2003). "Levels of polybrominated diphenyl ether flame retardants in sediment cores from Western Europe." Environmental Science and Technology **37**(17): 3803-3807.
- Zegers, B. N., A. Mets, R. Van Bommel, C. Minkenberg, T. Hamers, J. H. Kamstra, G. J. Pierce and J. P. Boon (2005). "Levels of hexabromocyclododecane in harbor porpoises and common dolphins from western European seas, with evidence for stereoisomer-specific biotransformation by cytochrome P450." Environmental Science and Technology **39**(7): 2095-2100.
- Zennegg, M., M. Kohler, A. C. Gerecke and P. Schmid (2003). "Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout." Chemosphere **51**(7): 545-553.
- Zennegg, M., M. Munoz, P. Schmid and A. C. Gerecke (2013). "Temporal trends of persistent organic pollutants in digested sewage sludge (1993-2012)." Environment International **60**: 202-208.
- Zushi, Y. and S. Masunaga (2009). "Identifying the nonpoint source of perfluorinated compounds using a geographic information system based approach." Environmental Toxicology and Chemistry **28**(4): 691-700.
- Zushi, Y., M. Tamada, Y. Kanai and S. Masunaga (2010). "Time trends of perfluorinated compounds from the sediment core of Tokyo Bay, Japan (1950s-2004)." Environmental Pollution **158**(3): 756-763.

8 Index des illustrations et tableaux

Figure 1 - Structure chimique des PBDE	7
Figure 2 - Formules chimiques de composés perfluorés	9
Figure 3- Exemples de structure α (gauche), β (centre), γ (droite), d'HBCDD (Alaee, Arias et al. 2003).....	10
Figure 4 - Box-plot présentant les variations des teneurs en HCB ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ pf) mesurées dans les anguilles par bassin hydrographique	34
Figure 5 - Distribution des TEQ totales par espèce	36
Figure 6 - Variabilité de ΣPBDE versus projet de NQE-biote.....	37
Figure 7 - Variabilité du PFOS accumulé par les poissons du bassin Rhône-Méditerranée en regard de la NQE-biote	38
Figure 8 - Box-plots représentant la variabilité des teneurs en HBCDD dans les lots de poissons (toutes espèces confondues) prélevés au niveau de 3 sites situés sur le Rhône	39
Figure 9 - Distribution des concentrations en Hg total par espèce (ligne horizontale verte = projet de NQE ; ligne rouge = valeur limite sanitaire).....	40
Tableau 1- Substances prioritaires à surveiller dans le biote (E.C. 2013)	6
Tableau 2- Isomères de BDE et affinité pour l'octanol	7
Tableau 3 – Concentrations de divers PBDE dans les sédiments : quelques données européennes	12
Tableau 4 - Concentrations de PBDE dans des poissons et autres organismes d'eau douce ou de mer (ng.g^{-1} pf).....	15
Tableau 5 - Synthèse des émissions de PFC à fin 2004 d'après (Prevedouros, Cousins et al. 2006)	16
Tableau 6 - Inventaire de la production des POSF / PFOS selon (Paul, Jones et al. 2009)	17
Tableau 7 - Concentrations (ng.l^{-1}) de quelques perfluorés à l'exutoire de fleuves européens (McLachlan, Holmstrom et al. 2007)	19
Tableau 8 - Résultats d'analyse de PFOS et PFOA dans des sédiments marins ou d'eau douce	20
Tableau 9 - Synthèse des concentrations de PFOA et PFOS dans des poissons d'eau douce ou de mer (ng.g^{-1} PF).....	22
Tableau 10 - Demande mondiale estimée des retardateurs de flamme bromés en 1999 – 2001 – 2003.....	25
Tableau 11- Occurrence des HBCDD dans les eaux ou les sédiments en Europe	26
Tableau 12 – Occurrence des isomères d'HBCDD dans les poissons	27
Tableau 13 - Nombre de lots par espèce et bassin hydrographique analysés pour HCB.	33
Tableau 14 - Fréquence de quantification et fréquence de dépassement de la NQE HCB par espèce.....	33
Tableau 15 - Fréquence de quantification du HCB par bassin et par espèce	34
Tableau 16 - Nombre d'individus par espèce et par bassin hydrographique après sélection, analysés pour les PCB, PCDD et PCDF	35
Tableau 17 - - Distribution de ΣPBDE dans les poissons du bassin Rhône-Méditerranée, en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids frais (pf).....	36
Tableau 18- Distribution des concentrations de PFOS dans les poissons du bassin Rhône-Méditerranée, en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (pf)	38

Irstea

1, rue Pierre Gilles de Gennes

CS 10030

92761 Antony

01 40 96 61 21

www.irstea.fr

Onema

Hall C – Le Nadar

5, square Félix Nadar

94300 Vincennes

01 45 14 36 00

www.onema.fr