

Partenariat 2009 – *Domaine Substances polluantes - Action 25bis.*



Transferts de contaminants sédiment au biote et construction de modèles dans une perspective de gestion

Rapport d'étape

*Marc BABUT, Cécile MIEGE, Annie ROY, Christelle
LOPES (Cemagref)*

Janvier 2010

Contexte de programmation et de réalisation

Suite au constat de la contamination de poissons par les PCB dans le Rhône, puis d'autres fleuves français, entraînant des interdictions de consommation, et parce que cette pollution concerne également les sédiments, à partir desquels les poissons se contaminent, ce projet vise à mieux comprendre les processus de transfert du sédiment au poisson, pour tenter de déterminer un niveau de concentration des PCB dans le sédiment compatible avec la consommation de la chair des poissons. Par ailleurs, en 2008 un plan national incluant un inventaire de la contamination des poissons par les PCB sous pilotage ONEMA-AFSSA a été mis en place, générant un ensemble de données qu'il est éventuellement souhaitable d'examiner aussi dans une perspective « milieu ». Cet effort de collecte d'échantillons à l'échelle nationale constitue aussi une opportunité d'analyser des « contaminants d'intérêt émergent » à titre exploratoire.

Les auteurs

Marc BABUT

Chercheur

marc.babut@cemagref.fr

Laboratoire d'écotoxicologie, UR Milieux Aquatiques Ecologie Pollution, Cemagref, Centre de Lyon

Cécile MIEGE

Ingénieur de recherche

cecile.miege@cemagref.fr

Laboratoire d'analyses physico-chimiques des milieux aquatiques, UR Milieux Aquatiques Ecologie Pollution, Cemagref, Centre de Lyon

Annie ROY

Ingénieur

annie.roy@cemagref.fr

Laboratoire d'écotoxicologie, UR Milieux Aquatiques Ecologie Pollution, Cemagref, Centre de Lyon

Christelle LOPES

Chercheur (post-doctorat)

christelle.lopes@cemagref.fr

Laboratoire d'écotoxicologie, UR Milieux Aquatiques Ecologie Pollution, Cemagref, Centre de Lyon

Les correspondants

Onema : Olivier PERCEVAL, DAST, olivier.perceval@onema.fr

Référence du document :

Cemagref : Marc BABUT, UR MAEP, marc.babut@cemagref.fr

Référence du document :

Droits d'usage :	accès libre
Couverture géographique :	France – bassin du Rhône
Niveau géographique :	national
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

Transferts de contaminants du sédiment au biote et construction de modèles dans une perspective de gestion

Rapport d'étape

Marc BABUT, Cécile MIEGE, Annie ROY, Christelle LOPES

SOMMAIRE

1. Introduction	8
1.1. Contexte & objectifs	8
1.2. Substances d'intérêt émergent sélectionnées	9
1.2.1 Polybromodiphényléthers (PBDE).....	9
1.2.2 Alkylphénols.....	10
1.2.3 Composés perfluorés	12
1.2.4 Les hexabromocyclododécane.....	13
2. Les contaminants d'intérêt émergent : synthèse bibliographique	14
2.1. PBDE.....	14
2.1.1 Sources.....	14
2.1.2 Occurrence dans les eaux, les sédiments etc.....	14
2.1.3 Occurrence dans le biote aquatique	14
2.2. Alkylphénols	18
2.2.1 Sources.....	18
2.2.2 Occurrence dans les eaux, les sédiments etc.....	18
2.2.3 Occurrence dans le biote aquatique	18
2.3. Composés perfluorés	22
2.3.1 Sources.....	22
2.3.2 Occurrence dans les eaux, les sédiments, les estuaires	24
2.3.3 Occurrence des composés perfluorés dans le biote.....	27
2.4. HBCD	30
2.4.1 Sources.....	30
2.4.2 Occurrence dans les eaux, les sédiments etc.....	30
2.4.3 Occurrence des HBCD dans le biote.....	31
3. Mesures dans la chair de poissons d'eau douce en France	35
3.1. Matériels & méthodes	35
3.2. Résultats.....	36
3.2.1 Substances prioritaires : HCB	37
3.2.2 Composés perfluorés	37

3.2.3	Polybromodiphényléthers.....	38
3.2.4	Alkylphénols et BPA.....	39
3.3.	Discussion.....	39
3.3.1	Relation avec les PCB.....	39
3.3.2	Sources potentielles.....	40
3.3.3	Comparaison sommaire de la contamination par espèce.....	40
4.	Perspectives sur les composés d'intérêt émergent	41
5.	Développement du modèle de transfert trophique pour les PCB	41

Liste des tableaux

Tableau 1- Isomères de BDE et affinité pour l'octanol.....	10
Tableau 2 : Récapitulatif des différentes formes d'alkylphénols rencontrées	11
Tableau 3 - Concentrations de PBDE dans des poissons et autres organismes d'eau douce ou de mer (ng.g ⁻¹ pf).....	17
Tableau 4 : Concentrations d'alkylphénols retrouvés dans des organismes aquatiques.....	21
Tableau 5 – Synthèse des émissions de PFC à fin 2004 d'après {Prevedouros, 2006 #488}.....	22
Tableau 6 – Inventaire de la production des POSF / PFOS selon {Paul, 2009 #518}	23
Tableau 7 – Concentrations (ng.l ⁻¹) de quelques perfluorés à l'exutoire de fleuves européens {McLachlan, 2007 #435}.....	25
Tableau 8– Résultats d'analyse de PFOS et PFOA dans des sédiments marins ou d'eau douce	27
Tableau 9 - Synthèse des concentrations de PFOA et PFOS dans des poissons d'eau douce ou de mer (ng.g ⁻¹ PF).....	28
Tableau 10 : Demande mondiale estimée des retardateurs de flamme bromés en 1999 – 2001 – 2003 (www.bsef.com).....	30
Tableau 11 - Pourcentage de quantification des contaminants émergents sur les 3 sites	37
Tableau 12 – Synthèse des observations par espèce.....	40

Liste des figures

Figure 1 - Structure chimique des PBDE.....	9
Figure 2 : exemple de la dégradation du nonylphénol polyéthoxylate (Mayer et al. 2007).....	11
Figure 3 - Formules chimiques de composés perfluorés.....	12
Figure 4 : Exemples de structure α (gauche), β (centre), γ (droite), d'HBCD (Alaee et al. 2003).....	13
Figure 5 - Sites d'échantillonnage pour l'analyse des composés d'intérêt émergent	36
Figure 6 – Distribution des composés perfluorés quantifiés par site.....	38
Figure 7 - Distribution des PBDE dans les trois sites d'étude	39

***Transferts de contaminants du sédiment au biote et construction de modèles dans
une perspective de gestion***

Marc BABUT, Cécile MIEGE, Annie ROY, Christelle LOPES

Résumé

Résumé

L'étude réalisée en 2009 visait principalement à acquérir des données sur la présence de composés d'intérêt émergent dans les filets de poissons de la région lyonnaise, et secondairement à poursuivre la construction d'un modèle de réseau trophique applicable aux polychlorobiphényles (PCB).

Les composés d'intérêt émergent sélectionnés sont des alkylphénols, des polybromodiphényléthers (PBDE), des perfluorés et les hexabromocyclododécane, ainsi que deux substances (hexachlorobenzène et hexachlorobutadiène) pour lesquelles la Commission Européenne a adopté des normes de qualité environnementale pour le biote. Une cinquantaine de lots de poissons de quatre espèces différentes (barbeau, brèmes commune et bordelière, chevaine) provenant de 3 sites à l'amont et l'aval de l'agglomération lyonnaise ont été analysés. Certaines substances sont quantifiées dans presque tous les échantillons comme les penta BDE, les nonyl- et octyl-phénols, et 3 perfluorés (les acides perfluorodecanoïques, dodecanoïques et le perfluorooctanesulfonate de potassium). L'hexachlorobenzène est quantifié dans 1 échantillon sur 2 et l'hexachlorobutadiène n'est jamais retrouvé. Dans l'ensemble les résultats sont cohérents avec ceux de la littérature, et incitent à poursuivre l'étude notamment des perfluorés et des PBDE.

Pour ce qui concerne la construction du modèle, l'année 2009 a porté sur l'analyse des données sédiment, invertébrés et poissons recueillies sur les 3 sites d'étude sélectionnés. Cette analyse a permis d'avancer sur la conceptualisation du modèle, et d'esquisser une histoire de la contamination des sédiments par les PCB. Des prélèvements complémentaires doivent être mis en œuvre pour compléter cette esquisse et compléter les données sur les invertébrés et les poissons. Les prochains mois seront centrés sur la réalisation et le test du modèle, et la valorisation des résultats.

Mots clés (thématique et géographique)

PCB – PBDE – PFC – alkylphénols - poisson – barbeau fluviatile – brème commune – chevaine – bioaccumulation - modèle

Contaminant transfer from sediment to biota and development of a trophic model in an environmental management perspective

Marc BABUT, Cécile MIEGE, Annie ROY, Christelle LOPES

Abstract

Abstract

The main goals for this study in 2009 were (1) to collect data on the contamination of fish fillets by emerging chemicals in the Rhone river around Lyon, and (2) to carry on the development of a trophic web model for polychlorobiphenyls (PCB).

The selection of emerging contaminants include alkylphenols, polybromodiphenylethers (PBDE), perfluorinated compounds, and hexabromocyclododecanes (HBCD). Two priority substances for which the European Commission published Environmental Quality Standards (EQS) for biota in 2008 were also considered. About 50 fish samples from 3 sites were collected; 4 species, namely the barbel, two bream species and the chub were caught at each site. Several substances such as penta-BDE, nonyl- and octyl-phenols, perfluoro-octyl sulfonate and perfluoro-decanoic, -undecanoic and -dodecanoic acids were quantitatively determined in almost all samples. Hexachlorobenzene was measured in 50% of the samples, whilst hexachlorobutadien was never quantified. Overall, these results are consistent with the literature available, and suggest to tackle further investigations, in particular for PBDE and perfluorinated compounds.

Regarding the second objective, this year was dedicated to the analysis the data of PCB contamination data for sediment, invertebrates and fish samples collected at the 3 study sites located upstream and downstream Lyon. This analysis allowed advances in terms of model conceptualisation, and outlined an historical perspective of sediment contamination. Complementary sampling campaigns should be carried out in order to confirm the hypotheses put forward and consolidate the invertebrates and fishes dataset. During the next months we will focus on model development, parameterisation and test, and results dissemination.

Key words (thematic and geographical area)

PCB – PBDE – PFC – alkylphenol – fish – barbel – bream – chub – bioaccumulation - model

Abréviations [à développer pour 2010]

1. Introduction

1.1. Contexte & objectifs

A la suite du constat de contamination des poissons du Rhône par les polychlorobiphényles (PCB), qui a induit des interdictions de consommation sur un secteur allant de l'amont de Lyon jusqu'à la mer Méditerranée, et à la mise en évidence du lien entre cette contamination et celle des sédiments (Babut et al. 2007), un projet de recherche a été élaboré pour tenter de modéliser cette relation. Le projet a été successivement labellisé par la ZABR, puis présenté aux partenaires du Plan Rhône, au titre de son volet « recherches ». L'ONEMA a apporté son concours, en proposant des investigations complémentaires, indépendantes du Plan Rhône. Ces deux aspects font l'objet de l'action 25bis de l'accord-cadre entre l'ONEMA et le Cemagref, qui a débuté en 2008 et s'est poursuivie en 2009.

Les objectifs principaux de cette action peuvent être exposés ainsi :

- Acquisition de données sur la contamination des sédiments, de 3 espèces de poissons et de leur nourriture (invertébrés) : PCB, isotopes $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ notamment.
- Acquisition de données préliminaires sur la présence de contaminants d'intérêt émergent chez des poissons
- Développement d'un modèle de chaîne trophique

Ce rapport présente de manière détaillée les travaux relatifs au deuxième objectif, et de manière résumée les activités relatives au premier et au troisième. Des résultats plus complets sur ces derniers sont attendus d'ici fin 2010.

Tous les deux ans, le journal *Analytical Chemistry* passe en revue les développements récents de la spectrométrie de masse appliquée à l'analyse de substances chimiques dans l'environnement (Richardson 2002; Richardson 2004; Richardson 2006; Richardson 2008). Dans son introduction de la dernière de ces revues (Richardson 2008), l'auteur indique que l'exercice s'est volontairement limité à 250 articles, cherchant à distinguer les composés d'intérêt émergent et les tendances de l'analyse. Parmi les composés très nombreux cités dans cette revue (16 catégories de substances, selon un classement mélangeant nature chimique, origine ou type d'effet pharmacologique), plusieurs ont été recherchés dans des tissus biologiques, parent pauvre des démarches de surveillance de l'environnement en raison notamment des exigences et difficultés de l'échantillonnage.

Après un certain nombre d'années où peu de changements sont advenus dans les listes de substances prioritaires tenues par différentes instances, plusieurs de ces composés d'intérêt émergent devraient apparaître sur la liste internationale des polluants organiques persistants (POPs) du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) (Wang et al. 2009). L'Europe de son côté a mis en place des normes de qualité environnementale (NQE) pour le biote pour trois composés (hexachlorobenzène HCB, hexachlorobutadiène HCBu, mercure Hg) (CE 2009), et est en train de réviser la liste des substances prioritaires pour les milieux aquatiques ; une partie au moins des substances qui feront leur apparition sur la liste révisée bénéficiera de NQE biote.

Ces évolutions stratégiques auront des conséquences importantes et multiples sur l'organisation et la mise en œuvre de la surveillance de l'environnement aquatique. Alors que les parties impliquées dans la surveillance du milieu marin s'y préparent activement en Europe (ICES 2007), les efforts semblent moins avancés, plus dispersés pour les eaux douces. En France notamment, on manque de données sur la contamination des eaux continentales par des composés d'intérêt émergent, et singulièrement sur la contamination du biote.

Par ailleurs, la mise en œuvre du volet 2 (*Améliorer les connaissances scientifiques sur le devenir des PCB dans les milieux aquatiques et gérer cette pollution*) du plan national d'actions contre les polychlorobiphényles (PCB) a permis la collecte de nombreux échantillons de poissons. Dans la mesure où l'analyse des PCB, dioxines et composés apparentés et mercure (Hg) n'utilisait qu'une partie des filets de poisson de chaque lot

prélevé, il paraissait intéressant de rechercher quelques composés d'intérêt émergent dans le matériau non utilisé.

L'objectif principal de cette étude consiste donc à ébaucher un état des lieux des connaissances disponibles en France pour quelques uns de ces composés d'intérêt émergent ; dans cette perspective, l'étude comprend une revue bibliographique et la présentation de résultats d'analyse. Le présent rapport couvre les travaux de l'année 2009, et sera complété en 2010 ; c'est pourquoi certaines points du sommaire sont peu ou pas développés dans ce rapport.

1.2. Substances d'intérêt émergent sélectionnées

Les substances étudiées en 2009 comprennent quatre famille de composés d'intérêt émergent, ainsi que deux substances prioritaires au titre de la directive 2000/60 pour l'eau (DCE) pour lesquelles des normes de qualité environnementale (NQE) biote ont été promulguées en 2008 :

- Polybromo-diphényl-éthers (PBDE) 28, 47, 99, 100, 153, 154, 183 et 209
- Alkylphénols : 4-tert-octylphénol, le 4-nonylphénol (mélange commercial), le 4-nonylphénol-monoéthoxylate, le 4-nonylphénol-diéthoxylate et l'acide 4-nonylphénoxyacétique
- 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 perfluorotridécanoïque (PFTrDA) ; Acide perfluorotétradécanoïque (PFTeDA) ; Perfluorobutanesulfonate de potassium (PFBS) ; Perfluorohexanesulfonate de potassium (PFHxS) ; Perfluoroheptanesulfonate de potassium (PFHpS) ; Perfluorooctanesulfonate de potassium (PFOS) ; Perfluorodécanesulfonate de potassium (PFDS)
- hexabromocyclododécanes (isomères alpha, beta et gamma)
- substances prioritaires au titre de la DCE : hexachlorobutadiène, hexachlorobenzène¹

1.2.1 Polybromodiphényléthers (PBDE)

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

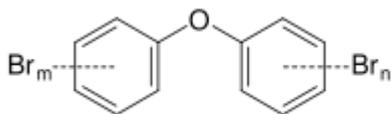


Figure 1 - Structure chimique des PBDE

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

¹ Etant classées substances prioritaires, elles ne sont évidemment pas d'intérêt émergent ; en revanche, il paraissait utile de collecter des données sur leur présence dans les tissus d'organismes aquatiques

et merlans. D'une façon plus générale, les congénères fortement bromés vont avoir plus d'affinité pour le foie que pour le muscle.

<i>Substitution bromées</i>	<i>Nombre d'isomères</i>	<i>Log K_{ow}²</i>
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 1- Isomères de BDE et affinité pour l'octanol

Les PBDE sont relativement persistants dans l'environnement. Des phénomènes de photo- et bio-dégradation (notamment dans des poissons) ont déjà 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, il peuvent se transformer en polybromodibenzofuranes (PBDF) ou polybromodibenzodioxines (PBDD), de structure proche des PCDF/D. 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 et al. 2000). Ils ont un effet toxique chronique sur les fonctions hépatiques, thyroïdiennes, œstrogéniques et au niveau du développement neuronal (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'eau³. Pour ces mêmes BDE, les NQE (norme de qualité environnementale) ont été évaluées à 0,5 ng.l⁻¹ dans les eaux de surface continentales et à 0,2 ng.l⁻¹ dans les eaux marines. Par contre, il n'existe pas en Europe de dose toxique de référence ni de réglementation sur la présence des PBDE dans les aliments et sur les concentrations maximales admissibles. 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).

1.2.2 Alkylphénols

Les alkylphénols comprennent les nonylphénols (NP) et les octylphénols (OP), ils sont exclusivement d'origine anthropique et font partie des substances prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau. Les différents alkylphénols rencontrés sont décrits Tableau 2.

Les alkyl phénols (AP) sont des composés persistant dans l'environnement et qui peuvent être bioaccumulés. Ils sont reconnus comme étant des perturbateurs endocriniens (Abarnou 2008).

² 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

³ 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.

La solubilité d'un alkylphénol éthoxylé dépend du nombre de groupes polaires (éthoxyl) formant la partie hydrophile de la molécule. Lorsqu'il y a moins de 5 groupes éthoxyl les oligomères sont considérés comme insolubles, alors que les oligomères plus grands sont décrits comme hydrophiles (Ying et al. 2002).

Le 4-nonylphénols représente 80% des nonylphénols dans les mélanges techniques commerciaux. Le terme octylphénol désigne uniquement le 4-tert-octylphénol, qui le seul isomère intervenant en usage industriel. (Becue et al. 2005).

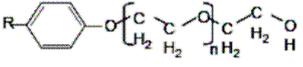
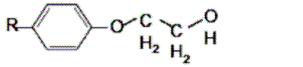
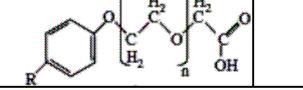
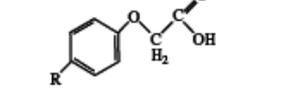
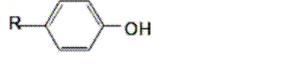
nom		formule
Alkylphénol polyéthoxylé	APE ou APEn ou APEO ou APnEO	
Alkylphénol monoéthoxylé	APE1 ou AP1EO	
Acide alkylphénoxy carboxylique ou alkylphénol éthoxy carboxylate	ApnEC ou APECn	
Acide alkylphénoxy acétique	AP1EC ou APEC1	
Alkylphénol. Suivant la conformation des groupement octyl et nonyl, on peut avoir du 4-tert-alkylphénol ou du 4-n- alkylphénol (aussi appelé 4-alkylphénol, p- alkylphénol)	AP	
Groupement octyl		R= C ₈ H ₁₇
Groupement nonyl		R= C ₉ H ₁₉

Tableau 2 : Récapitulatif des différentes formes d'alkylphénols rencontrés

Les nonylphénols polyéthoxylés (APEO) subissent un processus de biodégradation complexe. En condition anaérobie, ce processus biologique conduit à la formation d'alkylphénol (AP) et d'éthoxylates de degré inférieur (monoéthoxylate AP1EO ou diéthoxylaté AP2EO). En condition aérobie, les APEO sont biotransformés en acide alkylphénoxy acétique (NP1EC) ou acide alkylphénoxy-éthoxyacétique (NP2EC) et en alkylphénol (AP). Ces processus de dégradation sont représentés Figure 2 (Becue et al. 2005).

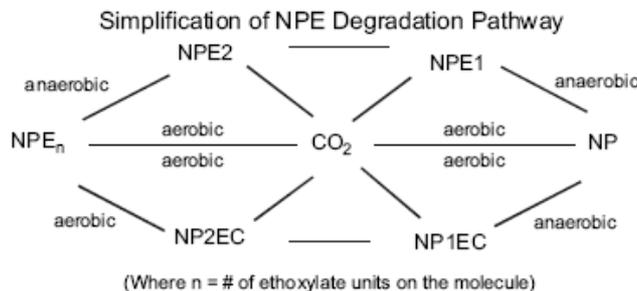


Figure 2 : exemple de la dégradation du nonylphénol polyéthoxylate (Mayer et al. 2007)

1.2.3 Composés perfluorés

Les éléments repris dans ce paragraphe sont tirés de deux revues récentes (Prevedouros et al. 2006; Conder et al. 2008). Deux catégories de composés sont fréquemment observés dans le biote, à l'échelle mondiale :

- les PFC ou PFCA = composés perfluoro-carboxylés ($(F(CF_2)_nCO_2H)$, 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 PFAS, perfluoroalkyl sulfonates ; ils comprennent notamment les fluorures de perfluoro-octane sulfonate (POSF), qui évoluent en perfluorooctane-sulfonate (PFOS) par transformation biotique et abiotique.

Les PFC et PFAS 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 3). 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.

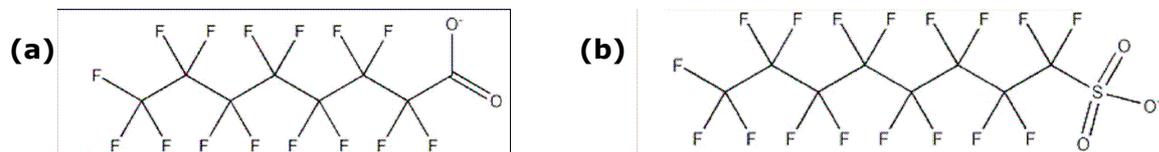


Figure 3 - Formules chimiques de composés perfluorés

(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 et al. (2008) sur les formes acides (PFAS et PFCA) permettent de conclure que :

- la bioconcentration et la bioaccumulation des composés perfluorés est directement contrôlée par la longueur des chaînes carbonées
- à longueur de chaîne égale, les PFAS (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

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

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 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 et al. 2009).

1.2.4 Les hexabromocyclododécanes

Les hexabromocyclododécanes (HBCD) 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 -HBCD, de configuration RR SR RS (et énantiomères), β -HBCD, de configuration RR RS RS (et énantiomères) et γ -HBCD, de configuration RS SS SR (et énantiomères) (Figure 4).

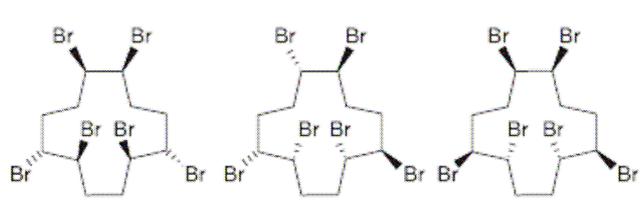


Figure 4 : Exemples de structure α (gauche), β (centre), γ (droite), d'HBCD (Alaee et al. 2003)

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

Ces proportions peuvent être modifiées de différentes façons.

Modification abiotiques :

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

Modification biotiques :

La solubilité des stéréoisomères est très différente : 48.8 μ g.l⁻¹ pour α , 14.7 μ g.l⁻¹ pour β et 2.1 μ g.l⁻¹ pour γ . Ces propriétés peuvent entraîner des différences de bioaccumulation et de métabolisation. De plus, les bactéries dégradent les HBCD stéréosélectivement, le α -HBCD est dégradé préférentiellement. Il existerait également une dégradation enzymatique préférentielle des énantiomères (+). Et des études sur les énantiomères de α -HBCD montrent que le (-)- α -HBCD serait beaucoup moins toxique que le (+)- α -HBCD (Hühnerfuss 2000; Bervoets et al. 2006; Guerra et al. 2009).

⁶ Programme des Nations Unies pour l'Environnement

2. Les contaminants d'intérêt émergent : synthèse bibliographique

Cette synthèse ne porte que sur les composés d'intérêt émergent dans le biote, et à ce titre ne concerne pas l'hexachorobenzène et l'hexachlorobutadiène, pour lesquels l'intérêt pour le biote et déjà reconnu. L'écotoxicité des composés n'a pas non plus été examinée. Cette synthèse sera complétée en 2010.

2.1. PBDE

2.1.1 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 molécules sont synthétisées sous la forme de mélanges commerciaux dont les principaux sont 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 d'éventuelles 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 quantité 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 jusqu'au milieu des années 90 au moins. En 1999, les trois mélanges commerciaux cités ci-dessus représentaient respectivement 6%, 12% et 82% de la production globale. A partir de 2001, c'est le mélange déca-bromé, qui a été principalement utilisé, suite à l'interdiction au sein de l'UE des mélanges penta et octa bromés.

2.1.2 Occurrence dans les eaux, les sédiments etc.

Ce point sera traité en 2010.

2.1.3 Occurrence dans le biote aquatique

Le seul produit encore autorisé en France et en Europe est le mélange contenant en moyenne 10 atomes de brome, donc très majoritairement le composé BDE209. Mais, ce n'est pas ce congénère qui est retrouvé dans les tissus biologiques : en général c'est le composé tétra-bromé BDE47 qui est détecté en plus forte concentration, reflétant la complexité des processus de dégradation et de débromation des PBDE et celui de leur transport dans l'environnement.

Le Tableau 3 présente une synthèse non exhaustive de teneurs 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 PBDE47, 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 et al. 1999) a également observé que la moule avait une forte capacité à bioaccumuler les PBDE47 et 99.

Certains poissons comme *Cyprinus carpio* possèdent la capacité à débromer les PBDE99 et 153 en PBDE47 (Stapleton et al. 2004a; Stapleton et al. 2004b). 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 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 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.

Contamination des poissons d'eau douce par les PCB et des contaminants émergents

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		
Anguille	<i>Anguilla anguilla</i>	Amont estuaire, Gironde, France	des individus de	80		10-54		Tapie et al (com. pers.)
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 et al. 2009)
Carpes		Rivière Buffalo, Etats Unis				13-22		(Loganathan et al. 2008)
Crevette grise	<i>Crangon crangon</i>	Estuaire de l'Escaut, Pays Bas		5 sites		0,2-8,3		(Voorspoels et al. 2003)
Crabe nageur	<i>Liocarcinus holsatus</i>		Individu entier	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>		Individu entier	7 sites		0,4-1,4		
Crevette rose	<i>Pandalus borealis</i>		Muscle	3 pools	0,17		Σ (BDE 28, 47, 49, 66, 99, 100, 153, 154, 183) : 0,24	
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>	Estuaire du St Laurent, Canada	Foie	6 pools	121		" 274	(Law et al. 2003)
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 hippoglossoides</i>		Muscle	3	6,4		" 13	
Flétan noir commun	<i>Reinhardtius hippoglossoides</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	

<i>Espèce</i>	<i>Milieu, région, pays</i>	<i>Support</i>	<i>N (individus)</i>	<i>BDE47</i>	<i>Σ penta BDE</i>	<i>Autres BDE</i>	<i>Référence</i>
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 et al. 2000)
Moules	Eaux côtières de basse Normandie (estuaire de la Seine, ouest baie de Seine, ouest Cotentin), France		17 pools	0,06-0,62	0,12-1,08		(Aarnou 2008)
Poissons dont soles, plies, bars, barbues, carrelets			23 pools	0,02-3,92	0,04-5,18		
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 et al. 2002)

Tableau 3 - 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 en bas de chaîne trophique, 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).

2.2. Alkylphénols

2.2.1 Sources

La production annuelle mondiale est d'environ 500 000 tonnes, dont 73 500 tonnes en Europe. Ils n'ont pas été interdits en Europe, mais leur usage et leur vente ont été drastiquement restreints. Ils ont été entièrement remplacés par l'alcool éthoxylé dans les détergents ménagers aux Etats-Unis et en Europe (Cailleaud et al. 2007). En Europe, la production et l'importation des nonyl-phénols avoisinaient les 82 000 tonnes en 1997. En Allemagne, cette production est passée de 18 500 tonnes en 1984 à 4 900 tonnes en 1990. Les alkylphénols sont ubiquitaires dans l'environnement de par leur large spectre d'utilisation et l'absence de traitement approprié dans les stations d'épuration. En effet, on estime que 65 % des alkylphénols et dérivés entrant dans les stations d'épuration sont rejetés dans l'environnement.

La présence d'alkylphénols a été détectée dans l'air, l'eau, les sédiments et le sol. Les NPE représentent 80% de la production d'alkylphénols et sont présents dans l'environnement en concentrations bien supérieures à celles des octyl-phénols. Ils sont principalement présents dans le milieu aquatique, les eaux usées, les eaux de surface et éventuellement les eaux marines côtières (Becue et al. 2005; Cailleaud et al. 2007; Abarnou 2008).

Il n'y a pas d'exemple de synthèse naturelle des AP et APEO. Leur présence dans les milieux aquatiques est donc uniquement d'origine anthropique. Dans l'environnement aquatique, la principale source d'AP est la biodégradation des APEO. Les APEO sont produits principalement en tant qu'adjuvants de détergents pour l'industrie textile et le traitement de surface et comme additifs de désencrage dans l'industrie papetière. Les nonyl phénols sont utilisés pour la synthèse des alkyls phénols poly-éthoxylés mais aussi pour la préparation de polymères, d'antioxydants et de dispersants pour insecticides. Les octyl phénols sont majoritairement utilisés comme intermédiaires dans la production de résines phénoliques (98%) ou pour la synthèse d'octyl-phénols éthoxylés (Abarnou 2008).

Ils se retrouvent en quantité importante au sein des stations de retraitement des eaux mais également dans l'environnement. Par rapport à leurs composés parents (alkylphénols poly-éthoxylés), les alkylphénols (produits de dégradation) sont plus persistants, plus toxiques, plus lipophiles et moins hydrosolubles et de fait préférentiellement adsorbés sur les matières en suspension ou sur les sédiments (Becue et al. 2005, Cailleaud et al., 2007).

2.2.2 Occurrence dans les eaux, les sédiments etc.

Ce point sera traité en 2010.

2.2.3 Occurrence dans le biote aquatique

Peu d'études récentes cherchent à évaluer le niveau de contamination dans le biote en milieu fluvial.

La plupart ont pour but d'évaluer l'impact de rejets urbains ou industriels sur différentes espèces de poissons. Les résultats mettent tous en évidence une influence des rejets sur la faune locale, cependant les concentrations retrouvées varient suivant les sites. (Blackburn et al. 1999) ont analysé les concentrations de NP, OP et NPEO dans le muscle de différentes espèces de poissons (la perche commune, le gardon, le goujon et le chevaie) de la rivière Aire, en Grande-Bretagne, toutes ces espèces montrent des profils similaires. A l'amont d'un site contaminé suite à des rejets d'AP et d'APEO provenant

d'usines de lavage de laine, les concentrations retrouvées sont toutes inférieures aux limites de quantification ($0.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf). A l'aval de ce site, les concentrations sont relativement faibles, inférieures aux limites de quantification pour OP, de 0.2 à $0.8 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf pour NP, et de 0.8 à $4.2 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf pour les NPEO. L'influence des rejets est donc nette, mais limitée aux NP et NPEO. Une autre étude menée sur la rivière Cuyahoga, dans l'Ohio par Rice et al. (2003) présente des résultats similaires. Ils ont mesuré les concentrations de NPEO et OPEO chez des carpes communes sur trois sites plus ou moins industrialisés et urbanisés. Les résultats obtenus montrent clairement une augmentation des APEO, essentiellement des NPEO, entre les zones rurales et urbaines/industrielles. En effet, les concentrations de NPEO sont de $0.032 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf sur le site de référence alors qu'elles varient de 0.14 à $0.92 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf sur les sites les plus contaminés. Les NPEO prédominants sont le NP1EO (60% des NPEO totaux) et le NP2EO (22%). Les concentrations de NP retrouvées vont elles de 0.0066 sur le site référence à $0.11 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf. OP n'a pas été détecté, seulement OP1EO (75% des OPEO totaux) et OP2EO ont été retrouvés. Les octyl-phénols totaux retrouvés ici représentent 10% des alkylphénols dosés, ce qui est similaire à l'usage relatif de ces composés dans le commerce. Les concentrations de OPEO retrouvées sur les sites pollués vont de 0.018 à $0.106 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf.

Une autre étude, en Allemagne menée par Klein et al. (2005) met en évidence des concentrations plus élevées. Ils ont dosé OP, NP OPEO et NPEO dans le muscle de brèmes communes prélevées sur 7 sites situés le long de la rivière Saar, qui subit des rejets d'eaux usées. Les valeurs d' OP1EO retrouvées sont très faibles. Les valeurs de NP vont de 2.5 à $9.5 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf sur les deux sites les moins contaminés, alors qu'elles s'étalent de 3 à $26.5 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf sur les sites situés à proximité d'un rejet d'eau usées, les concentrations en NP1EO sont un peu plus élevées. Lye et al. (1999) ont mesuré les concentrations de NP, OP et NP1EO dans le muscle de flets pêchés à l'embouchure de deux rivières fortement industrialisées et urbanisées de Grande-Bretagne. Le NP1EO n'a pas pu être détecté. Les concentrations retrouvées sont plus fortes sur l'une des rivières sites, pour NP : 0.005 - 0.055 contre $0.03 \pm 0.18 \mu\text{g.g}^{-1}$ ps et alors qu'OP n'est pas détecté sur la première rivière, il se retrouve à des concentrations de $0.017 \mu\text{g.g}^{-1}$ ps sur la deuxième. Cette différence est attribuée au nombre de sources polluantes potentielles plus élevé sur la deuxième rivière. Il existe notamment un site à l'aval duquel les concentrations retrouvées sont très fortes, alors qu'elles diminuent ensuite jusqu'à l'embouchure, indiquant que ses activités contribuent largement à l'apport des alkylphénols dans cette rivière.

Dans ces études, les principaux contaminants retrouvés sont les NP et les NPEO, les concentrations d'OP et OPE retrouvées sont plus faibles, et reflètent probablement une utilisation commerciale plus faible des OPE (10-20%) comparée à celle des NPE (80-90%).

Plusieurs études ne réussissent pas à mettre en évidence une contamination dans la chair des poissons, alors que la pollution sur le site d'étude est fortement soupçonnée :

- Randak et al. (2009) ont mesuré la somme du 4tert-octyl-phénol et du tNP dans le muscle de chevaines prélevés dans la rivière Elbe en République Tchèque, à l'amont et l'aval de sites potentiellement pollués par des rejets d'usines. Les concentrations obtenues ne montrent pas de contamination importante par les usines : de 0.0011 à $0.003 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf alors que le taux mesuré sur le site de référence est de $0.0011 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf.
- Vethaak et al. (2005) ont prélevé des brèmes communes sur plusieurs sites répartis sur toute la Hollande, choisis comme représentatifs de l'environnement aquatique de ce pays. Les concentrations de OP (<0.01 - $0.08 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf), OPE ($0.01 \mu\text{g/g}$ pf), NP ($0.01 \mu\text{g/g}$ pf) et NPE (<0.01 - $0.02 \mu\text{g.g}^{-1}$ pf) mesurées ne correspondent pas aux taux retrouvés dans l'environnement. Cela peut être partiellement expliqué par la métabolisation rapide de ces composés par les poissons, mais ceux-ci peuvent aussi s'être contaminés à un autre endroit que celui où ils ont été pêchés.

- (Klein et al. 2005) ont également des difficultés à relier une gamme de concentrations tissulaires à un la contamination d'un site, les individus présentant des concentrations très variées sur un même site.

Pour ce qui est de l'analyse des invertébrés, il semble plus facile de relier les concentrations obtenues avec celles retrouvées dans les sédiments. Mayer et al. (2007) ont prélevé des invertébrés benthiques afin d'évaluer les transferts de sédiment au biote. Les analyses ont porté sur les OP, NPE, NP2EC, NP1EC et NP. Les taux mesurés correspondent à ceux retrouvés dans les sédiments : les invertébrés les plus atteints ($0.0134 \mu\text{g.g}^{-1}$ ps) ont été retrouvés dans les sédiments les plus contaminés. Cependant, même les invertébrés collectés dans des sites relativement peu contaminés contiennent des alkylphénols ($0.0067 \mu\text{g.g}^{-1}$ ps). Le composé majoritaire est le 4-NP ($0.00185 - 0.00633 \mu\text{g/g}$ ps) qui représente 37% des alkylphénols mesurés, ensuite c'est le NP2EC qui contribue à hauteur de 34% à la somme des alkylphénols. Les contaminants peuvent se retrouver dans les invertébrés selon différentes voies : adsorption et absorption à partir de leur environnement extérieur, essentiellement pour les composés dissous comme les NPECs, ainsi que par ingestion de sédiment contaminé, surtout pour les composés hydrophobes comme le NP. Vigano et al. (2006) retrouvent des gammes de concentration plus élevées dans des gammaridés pour les OP ($0.028-0.049 \mu\text{g.g}^{-1}$), et les NP ($0.033-0.096 \mu\text{g.g}^{-1}$), les OP n'ont eux, pas été détectés. Il est globalement difficile de tirer des conclusions quant à la contamination des invertébrés par les alkylphénols, car les études sur le sujet sont rares.

Finalement, il est difficile de comparer les études sur le biote car aucune n'est menée de la même manière. Les espèces choisies diffèrent, les types d'alkylphénols dosés ne sont pas toujours les mêmes, et les modes d'expression des concentrations (poids frais-poids sec) ne sont pas harmonisés. La matrice analysée varie elle aussi, et lorsque les études portent sur la bile (Vigano et al. 2006), ou la nageoire dorsale (Corsi et al. 2002) elles ne permettent pas de faire directement des comparaisons avec les taux retrouvés dans le muscle, qui concernent la majorité des travaux. Le Tableau 4 synthétise les taux d'alkylphénols retrouvés dans le biote.

Contamination des poissons d'eau douce par les PCB et des contaminants émergents

espèce	année	pays	matrice	OP (µg.g ⁻¹)	NP (µg.g ⁻¹)	OPE (µg.g ⁻¹)	NPE (µg.g ⁻¹)	NPE0 (µg.g ⁻¹)		référence
flet (<i>Platichthys flesus</i>)	1999	Hollande	muscle	<0.01 pf	<0.01-0.01 pf	0.01 pf	<0.01-0.02 pf			(Vethaak et al. 2005)
brème commune (<i>Abramis brama</i>)			muscle	<10-80 pf	<0.01-0.16 pf	<0.01 pf	<0.02-0.52 pf			
perche commune (<i>Perca fluviatilis</i>)	1996	rivière Aire, UK	muscle	<0.1 ps	<0.1 ps			NPE0+ NP2EO : <0.5 ps		(Blackburn et al. 1999)
gardon (<i>Rutilus rutilus</i>)			muscle	<0.1 ps	<0.1- <0.6 ps			NPE0+ NP2EO : <0.5 - 1.4 ps		
goujon (<i>Gobio gobio</i>)			muscle	0.1 ps	0.8 ps			NPE0+ NP2EO : 4.2 ps		
Chevaine (<i>Leuciscus cephalus</i>)			muscle	<0.1 ps	0.2 ps			NPE0+ NP2EO : 0.8 ps		
			foie	<0.1 ps				NPE0+ NP2EO : 9.5 ps		
brème commune (<i>Abramis brama</i>)	?	rivière Saar, Allemagne	muscle	4tOP:0.1-22 pf	4NP : 2.5-26.5 pf			4NP1EO : 5-132 pf		(Klein et al. 2005)
flet (<i>Platichthys flesus</i>) mâles	1997	embouchure des rivières Tyne et Tees, UK	muscle	<LQ - 0.017 pf	0.005-0.055, 0.03±0.18 pf			NP1EO:<LQ pf		(Blackburn et al. 1999)
			foie	<LQ pf	0.01-0.03 pf			NP1EO:190-940 pf		
invertébrés benthiques	2003	lac Ontario, Canada	total		4nNP:1.85-6.33 ps				N2PC:2.1-5 ps, NP1EC:0.31 ps	(Mayer et al. 2007)
gobie lote (<i>Zosterisessor ophiocephalus</i>)	1998-1999	lagon Orbetello, Toscane	nageoire dorsale		4nNP:0.00012-0.0016 ps		NPE1:0.028-0.51 ps, NPE2:<LQ-0.048 ps, NPE3:<LQ-0.0064 ps			(Corsi et al. 2002)
carpe commune (<i>Cyprinus carpio</i>)	2000	rivière Cuyahoga, Ohio	total			t-OPE: 18-106 pf	t-NPE:32-920 pf			(EFSA 2005)
Chevaine (<i>Squalius cephalus</i>)		rivière Po, Italie	bile	4nOP:<LQ, tOP: >LQ-2.65	NP:<LQ-19140					(Vigano et al. 2006)
barbeau (<i>Barbus sp.</i>)			bile	4tOP: <LQ-3.72, 4nOP:<LQ-4	NP:100-32790					
carpe commune (<i>Cyprinus carpio</i>)			bile	4tOP: 1.61-2.75, 4nOP:<LQ	NP:151.7-20.9;					
Gammaridae		rivière Po, Italie	total	4tOP: 0.028-0.05, 4nOP:<LQ	NP:0.033-0.096;					(Vigano et al. 2006)
chevaines mâles (<i>Squalius cephalus</i>) (muscle)	2004	Elbe (République Tchèque)		4-t-OP + 4-NP : 1.1-3						(Randak et al. 2009)

Tableau 4 : Concentrations d'alkylphénols retrouvés dans des organismes aquatiques

L'absence de précision pf ou ps est imputable aux auteurs des articles.

2.3. Composés perfluorés

Composés persistants et détectés dans les tissus de nombreuses espèces, les PFC (perfluoro-carboxylates) et PFAS (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 et al. 2009).

2.3.1 Sources

De même que pour d'autres substances chimiques, les sources incluent les sites de production ou de transformation (cf. par exemple (Hoff 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 et al. 2006 ; Washington et al. 2009)

Prevedouros 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 1947⁷ ; 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 1990⁸. 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-sulfonates), 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 et al. 2006)

S'appuyant sur l'étude déjà citée (Prevedouros et al. 2006) sur les émissions de PFC qui conclut au caractère mineur des sources indirectes de PFO, un autre groupe (Armitage 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 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

⁷ soit une vingtaine d'années à peine après les PCB

⁸ voire de nos jours

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 production⁹ 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 très récemment est parue une étude (Paul et al. 2009) centrée sur le perfluoro-octane sulfonate (PFOS), un des PFAS 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.

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
P & P	24.000	350	3.5 - 17
(appareil)	12.500	12.000	120 - 600
(performance chemicals)	6.000	45	<0.1 - 2.2
(AFFFs)	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 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 et al. (2003). Paul 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 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 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

⁹ 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

PFOA (Boulangier et al. 2005), alors que Schultz et al. (2006) retiennent l'hypothèse inverse pour expliquer l'augmentation relative du PFO et des PFAS pendant le transit dans une STEP¹⁰. Schultz et al. (2006) à partir d'une étude sur 10 STEP confirment cette tendance à l'augmentation des concentrations en sortie.

Zushi et al. (2009) ont cherché à identifier des sources diffuses de PFC 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.

2.3.2 Occurrence dans les eaux, les sédiments, les estuaires ...

Sur la base de ses propriétés physico-chimiques, le perfluoro-octanoate¹¹ 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 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 et al. (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 et al. (2007) ont étudié l'occurrence de PFOA et PFOS et de plusieurs autres perfluorés¹² 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 (± 0.4) et 7.8 (± 0.6) $ng.l^{-1}$ 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 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

¹⁰ d'autres composés peuvent être partiellement abattus dans l'effluent aqueux

¹¹ les autres PFC montrent des comportements similaires.

¹² 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

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

<i>Fleuve</i>	<i>PFHxA</i>	<i>PFHpA</i>	<i>PFOA</i>	<i>PFNA</i>
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 et al. 2007)

Avec : « A » désigne la forme acide des composés PFHx = perfluorohexanoate, PFHp = perfluoroheptanoate, PFO = perfluoro-octanoate, PFN = perfluoro-nonanoate.

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 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 élevées¹³ 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 écotoxicologique¹⁴.

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-téломères dans des sols autour de Decatur¹⁵ (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 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

¹³ Dans le cadre de cette étude

¹⁴ [à compléter en 2010 – cf. normes de qualité environnementale en cours de développement]

¹⁵ l'un des sites de production de 3M

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 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 PFC) et de 55 à 3370 ng.g^{-1} (total des PFAS) dans quelques boues domestiques en Californie.

Sur la base de modélisation globale de la distribution des perfluorés dans l'environnement (Armitage et al. 2006; Prevedouros et al. 2006), différentes équipes désignent les sédiments comme confinement ultime. Cependant dans l'étude extensive de l'environnement danois déjà citée (Bossi et al. 2008), les résultats des mesures dans les sédiments sont tous inférieurs aux limites de quantification¹⁶. En revanche, Ahrens et al. (2009) ont étudié la distribution verticale de PFC et PFAS 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 et al. (2007) ont mesuré différents composés dans des sédiments fluviaux de la région de Kyoto (Tableau 8). Eux aussi notent des concentrations faibles, et souvent $> \text{LQ}$. Le PFOA apparaît comme le mieux représenté, avec une concentration maximale de $3.9 \mu\text{g.kg}^{-1}$.

Nakata 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 ($0.11 \mu\text{g.kg}^{-1}$ ps) était inférieure à celle du PFOA ($0.95 \mu\text{g.kg}^{-1}$), et de plusieurs ordres de grandeur plus basse que celle des PCBs ($18 \mu\text{g.kg}^{-1}$), ou des HAPs ($336 \mu\text{g.kg}^{-1}$).

Senthil Kumar 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 et al. 2005) dresse le même constat pour les sédiments de la baie de San Francisco (occurrence fréquente mais niveaux de l'ordre du $\mu\text{g.kg}^{-1}$ 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 et al. (2008) ont analysé le PFOS dans deux carottes sédimentaires du lac Ontario, dans des couches de surface correspondant à la période 1995-2002¹⁷ et estiment sa concentration à $4.0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ (poids sec ; 4.8 en ajoutant les isomères ramifiés).

¹⁶ non indiquées pour les sédiments ; $1.5 \mu\text{g.kg}^{-1}$ pour les boues d'épuration

¹⁷ soit avant l'arrêt volontaire de la production du PFOS par 3M

Zone géographique	Type	Période	PFOS ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	PFOA ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	Référence
Baie de Tokyo (Japon)	Carottes / sédiment marin	1956 - 2008	2.63-28.7*	<0.37-1.07*	(Ahrens et al. 2009)
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)
Estuaire Savannah	Transition	2007	0.1 - 0.2	ND - 0.2	(Senthil Kumar et al. 2009)
Lac Ontario	Carottes / sédiment eau douce	1995 - 2002	4.0	NM	(Houde, Magali et al. 2008)

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

(concentrations en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids sec, sauf indication contraire : * pg.cm^{-3} ; ND = non détecté, NM non mesuré)

2.3.3 Occurrence des composés perfluorés dans le biote

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 et al. 2009), ainsi que (Luebker et al. 2002; Jones et al. 2003) cités par Houde 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 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 et al. (2006) montrent que le PFOS est le composé dominant dans les poissons, et le biote en général. La présence de PFSA et PFCA 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 PFCA 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 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, car jugées moins pertinentes par rapport à l'objet de cette étude.

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 et al. 2007)				
sardine		estuaire		-	<7.3	<2.5					
brème	Japon (mer Ariake)	côte	foie	5	1.1 - 20	<3.0 - 5.9	(Nakata et al. 2006)				
brème rouge					1.5 - 24	<3.0 - 54					
flet					2.5 - 171	<3.0 - 7.5					
"bar"	USA (GA)	estuaires	muscle	1	3.3	NM	(Senthil Kumar et al. 2009)				
achigan				1	1.9	NM					
"alose"	Canada (Ontario)	lac	poisson entier	plusieurs	46 (± 15)	1.6 (± 1.5)	(Martin et al. 2004)				
"éperlan"				1	110 (± 55)	2.0 (± 1.1)					
"sculpin"				1	450 (± 98)	44 (± 12)					
truite de lac				1	170 (± 64)	1 (± 0.1)					
truite de lac	Canada (Ontario)	lac	poisson entier (individus)	? (banque d'échantillons)	6-96	?	(Furdui et al. 2008)				
truite de lac	Canada (Ontario)	lac	poisson entier (composites)	(banque d'échantillons)	202 (± 16)	NM	(Houde, Magali et al. 2008)				
crapet arlequin	USA (MN, NC)	rivière	filets	8	1.2 - 475	NM	(Delinsky et al. 2009)				
thon bleu	Mer Méditerranée (Italie),	côte	foie	6 individus	27 - 52	< 2.5	(Kannan et al. 2002)				
espadon				7 individus	1.1 - 28	< 2.5					
saumon atlantique				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>)	Mer Méditerranée		muscle	16 échantillons	<2 - 14	<1.5 - 12	(Nania et al. 2009)				
5 espèces benthiques (<i>Conger conger</i> , <i>Scyliorhinus canicula</i> , <i>Mullus surmuletus</i> , <i>Pagellus erythrinus</i>)					foie	9 échantillons		<2 - 40	<1.5 - 13		
								muscle	10 échantillons	<2 - 43	<1.5 - 40
									foie	8 échantillons	3 - 83
tacaud	Escaut, mer du Nord	estuaire, côte	muscle foie	8	<10 - 107	NM	(Hoff et al. 2003)				
plie					~ 30 - 250						
	Danemark	(rivières) côtes	muscle foie	11	<10 - 87						
anguille					~ 50 - 1744						
plie	Danemark	(rivières) côtes	foie	1	13.1 - 70.1	< 1.2 - 24.5	(Bossi et al. 2008)				
flet				2	156	<1.2					
					9.5 ; 25.4	1.9 ; 3.3					

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

Les difficultés de comparaison relevées par Houde 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 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 et al. (2008) ou le crapet arlequin dans le Mississippi et d'autres rivières de Caroline du Nord (Delinsky 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 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 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 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 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 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 (hémolymphe, glande digestive, branchies) ou organisme entier. L'hémolymphe et la glande digestive présentaient les concentrations les plus élevées (500 – 600 ng.g⁻¹). Dans l'étude de Bossi et al. (2008), en revanche, les concentrations de PFC dans les moules (côtes danoises) étaient toutes inférieures aux limites de dosage.

Martin 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 et al. 2006).

Furdui et al. (2008) ne détectent pas de tendance marquée pour les PFC étudiés dans le lac Ontario, malgré des fluctuations et une baisse apparente en 1998. (Butt 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.

Sur la base de leur modèle, Paul 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.

2.4. HBCD

2.4.1 Sources

Les HBCD 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; Alaae et al. 2003).

Il n'y a pas de restriction sur l'utilisation et la production des HBCD, ils sont parfois utilisés en remplacement des polybromodiphenyléthers (PBDE).

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		

Tableau 10 : Demande mondiale estimée des retardateurs de flamme bromés en 1999 – 2001 – 2003 (www.bsef.com)

2.4.2 Occurrence dans les eaux, les sédiments etc.

Partie traitée en 2010.

2.4.3 Occurrence des HBCD dans le biote

Niveaux de concentrations

Ismail 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 $2.8 \text{ ng.g}^{-1} \text{ pf}$, qui sont des valeurs comparables à celles retrouvées par (Tomy et al. 2004) en 2002 sur le même lac. (Xian 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 HBCD 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 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 ($22-7813 \text{ ng.g}^{-1} \text{ ps}$), très industrialisée (Guerra et al. 2009) ou en Suède ($80-8000 \text{ ng.g}^{-1} \text{ cl}$) (Sellström et al. 1998). Ces concentrations plus fortes sont certainement expliquées par une utilisation plus étendue des HBCD en Europe qu'en Asie ou aux Etats-Unis (voir paragraphe 2.4.1)

(Cheaib et al. 2009) ont dosé les HBCD chez des truites pêchées dans le lac Léman, les concentrations retrouvées, de l'ordre de $49 \text{ à } 324 \text{ ng.g}^{-1} \text{ cl}$ sont environ six fois plus fortes que les concentrations retrouvées dans des corégones du même lac (Zennegg et al. 2003).

Contamination des poissons d'eau douce par les PCB et des contaminants émergents

Matrice analysée	année des prélèvements	Localisation	matrice analysée	Somme HBCD	α -HBCD	β -HBCD	γ -HBCD	Référence
barbeau (<i>Barbus graellsii</i>)	2002	Rivière Cinca (N-E de l'Espagne)	muscle	<22-750 dw				(Guerra et al. 2009)
toxostome (<i>Chondrostoma toxostoma</i>)	2004		poisson entier	<22-625 dw				
ablette (<i>Alburnus alburnus</i>)	2002		poisson entier	<22-625 dw				
truites (<i>Salmo trutta forma lacustris</i>)	2004	Lac léman	poisson entier	49-324 lw				(Cheaib et al. 2009)
Barbeau (<i>Barbus graellsii</i>)	2002	Rivière Cinca (N-E de l'Espagne)	muscle	<19-750.4 dw				(Eljarrat et al. 2004)
			foie	<19-624.8 dw				
truite (<i>Salvelinus namaycush</i>)	1979->2004	lac Ontario	entier	-	14-36 lw	0.2-1.2 lw	1-8.3lw	(Ismail et al. 2009)
Chevaine (<i>Leuciscus cephalus</i>)	2001-2003	Vltava, Elbe, et Tichá Orlice, République Tchèque		1.37-4.08 ww				(Pulkrabova et al. 2007)
Brème commune (<i>Abramis brama</i>)				<0.3-7.39 ww				
barbeau (<i>Barbus graellsii</i>)				2.31-15.55 ww				
Perche commune (<i>Perca fluviatilis</i>)				<0.3-1.59 ww				
Truite (<i>Salmo trutta</i>)				<0.3 ww				
Hareng (<i>Clupea harengus</i>)	2006	Golfe du Maine, Etats-Unis		23 lw				(Shaw et al. 2009)
Alose (<i>Alosa pseudoharengus</i>)				7.6 lw				
Maquereau (<i>Scomber scombrus</i>)				14 lw				
Brochet (<i>Esox lucius</i>)	1995	rivières Viskan et Häggan, Suède	muscle	<50-8000 lw				(Sellström et al. 1998)
Carpe argentée (<i>Hypophthalmichthys molitrix</i>)			muscle	23-38 lw	15-29 lw	<0.3-1.2 lw	5.5-8.9 lw	
Carpe herbivore (<i>Ctenopharyngodon idella</i>)			muscle	12-68 lw	7.2-54 lw	<0.3-2.2 lw	4.3-13 lw	
			foie	91 lw	75 lw	2.8 lw	12 lw	
Carpe à grosse tête (<i>Aristichthys nobilis</i>)			muscle	13-20 lw	11-17 lw	<0.3-0.63 lw	1.7-2.7 lw	
			foie	24 lw	20 lw	0.69 lw	2.8 lw	
Carassin doré (<i>Carassius auratus</i>)	2006	rivière Yangtze, près de Shanghai, Chine	entier	160 lw	130 lw	2.2 lw	26 lw	(Xian et al. 2008)
			muscle	16 lw	12 lw	0.37 lw	2.9 lw	
			foie	24 lw	12 lw	1.8 lw	10 lw	
			muscle	34 lw	28 lw	0.76 lw	34 lw	
Carpe commune (<i>Cyprinus carpio</i>)			foie	30 lw	27 lw	0.51 lw	30 lw	
			œufs	18 lw	14 lw	0.5 lw	3.9 lw	
(<i>Coreius heterodon</i>)			muscle	25-64 lw	20-57 lw	0.3-1.7 lw	5.2-5.6 lw	
Brème de Pekin (<i>Parabramis pekinensis</i>)			muscle	14-130 lw	10-74 lw	0.46-6.7 lw	2.7-51 lw	
			œufs	11-52 lw	8.1-29 lw	0.32-3.1 lw	2-20 lw	
perche chinoise (<i>Siniperca chuatsi</i>)			muscle	330 lw	120 lw	3.6 lw	200 lw	
			œufs	240 lw	80 lw	2.8 lw	150 lw	

<i>Matrice analysée</i>	<i>année des prélèvements</i>	<i>Localisation</i>	<i>matrice analysée</i>	<i>Somme HBCD</i>	<i>α-HBCD</i>	<i>β-HBCD</i>	<i>γ-HBCD</i>	<i>Référence</i>
poisson tête de serpent (<i>Channa argus</i>)	2006	rivière Yangtze, près de Shanghai, Chine	muscle	37 lw	37 lw	<0.3 lw	0.26 lw	(Xian et al. 2008)
truite (<i>Salvelinus namaycush</i>)	2002	lac Ontario, Canada			0.4-3.8 ww (82%)	<0.03 ww	0.1-0.7 ww	(Tomy et al. 2004)
gaspereau (<i>Alosa pseudoharengus</i>)					88%			
eperlanarc-en-ciel (<i>Osmerus mordax</i>)					86%			
chabot visqueux (<i>Cottus cognatus</i>)					76%			
crevettes (<i>Mysis relicta</i>)					76%	<0.03 ww	0.01 ww	
amphipodes (<i>Diporeia hoyi</i>)					86%	<0.03 ww	0.1-0.7 ww	
zooplancton				0.03 ww (49%)	<0.03 ww			

Tableau 11 - Concentrations d'HBCD dans des poissons d'eau douce ou marins (ng.g⁻¹)

Biodisponibilité/ bioaccumulation

Eljarrat et al. (2004) ont prélevé des barbeaux et des sédiments sur la rivière Cinca, en Espagne. Ils trouvent un ratio [HBCD]poissons/[HBCD] sédiment faible, 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 HBCD des poissons ce qui montre que les HBCD sont bioaccumulés chez les barbeaux de cette rivière. Des résultats similaires sont présentés en Suède par Sellström 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'HBCD sont retrouvées dans ce poisson situé en haut de la chaîne alimentaire indique que cette substance est biodisponible et bioaccumulable. Plusieurs autres publications traitent de la bioaccumulation des HBCD (Tomy et al. 2004)

Evolution le long de la chaîne trophique

Tomy et al. (2004) ont étudié trois niveaux d'une chaîne trophique, Ils retrouvent des concentrations croissantes en HBCD lorsque l'on avance dans la chaîne alimentaire¹⁸. Mais les résultats ne sont pas toujours aussi évidents. Pulkrabova et al. (2007) qui ont travaillé sur 5 espèces communes en République Tchèque ont détecté la présence d'HBCD 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 $\log Kow > 5-6.5$. Les valeurs retrouvées dans cette étude allant de 5.5 à 7, il pourrait y avoir bioamplification des HBCD le long de la chaîne alimentaire. Cependant, les concentrations de HBCD 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 brème¹⁹.

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 HBCD car il y aura été exposé longtemps. Cheaib 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 et al. (2004) ont observé une relation taille-[HBCD] sur des barbeaux, et Xian 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-[HBCD] .

Proportions des différents isomères

Les isomères d'HBCD peuvent subir différentes transformations (voir paragraphe 1.2.4) qui entraînent une modification des proportions retrouvées de chaque isomère entre la production des mélanges commerciaux, et ce qui arrive dans l'environnement.

Ismail 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 et al. 2008). L'isomère le plus retrouvé est ensuite le γ -HBCD (8%) puis le β -HBCD (1%) Cela s'explique par le fait que l'isomère α -HBCD est le plus bioaccumulable et le moins toxique. D'autre part, le γ -HBCD qui est l'isomère majoritaire des mélanges commerciaux se dégrade également préférentiellement en α -HBCD sous l'activité enzymatique ou bactérienne (Hühnerfuss 2000; Bervoets et al. 2006; Guerra et al. 2009).

Les proportions retrouvées ne sont cependant pas toujours les mêmes suivant l'organe analysé. (Xian 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 -HBCD, suivi par γ -HBCD et le β -HBCD. Par contre, le α -HBCD représente 80% des HBCD retrouvés dans le foie,

¹⁸ résultats bruts, sans normalisation des teneurs par rapport aux taux de lipides

¹⁹ là encore, résultats bruts, sans normalisation par les lipides

60% dans le muscle et 40% dans les œufs. La proportion plus forte d' α -HBCD dans le foie peut être due à une plus forte activité enzymatique dans cet organe, entraînant une plus forte métabolisation de γ -HBCD donc d'accumulation de α -HBCD.

Tomy et al. (2004) ont cherché à comprendre l'évolution des proportions des isomères le long de la chaîne trophique. Ils ont détecté les α -HBCD et γ -HBCD dans les trois niveaux trophiques étudiés, mais pas le β -HBCD. Le pourcentage de α -HBCD retrouvé varie suivant les espèces : pour le plancton il représente 49% des HBCD 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 HBCD, 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 et al. (2009) ont cherché à évaluer l'impact d'une usine située le long de la rivière Cinca qui rejette des HBCD dans les proportions suivantes : 14% de α -HBCD, 11% de β -HBCD, 75% de γ -HBCD, qui sont les proportions attendues des mélanges commerciaux. Des barbeaux ont été exposés pendant 15 jours sur le site contaminé, les concentrations en HBCD 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'HBCD retrouvées par rapport aux rejets des usines, il faut donc que les poissons soient exposés pendant suffisamment longtemps à une même pollution.

3. Mesures dans la chair de poissons d'eau douce en France

Deux voies ont été explorées pour la collecte d'échantillons à analyser, à savoir utiliser des échantillons de réserve provenant du plan national d'actions sur les PCB, ou provenant des poissons de l'étude « modélisation des chaînes trophiques » en cours dans la région de Lyon. Pour des raisons de disponibilité (quantité), c'est cette deuxième option qui a été retenue en 2009.

3.1. Matériels & méthodes

Les échantillons proviennent de trois sites de prélèvement : La lône de la Morte (MTE), située à l'amont du barrage de Brégnier-Cordon, dans l'Ain ; le Grand Large (GDL), situé à l'entrée de l'agglomération lyonnaise ; et l'île du Beurre (BRE), située à l'aval de Vienne et du barrage de Vaugris (Figure 5).

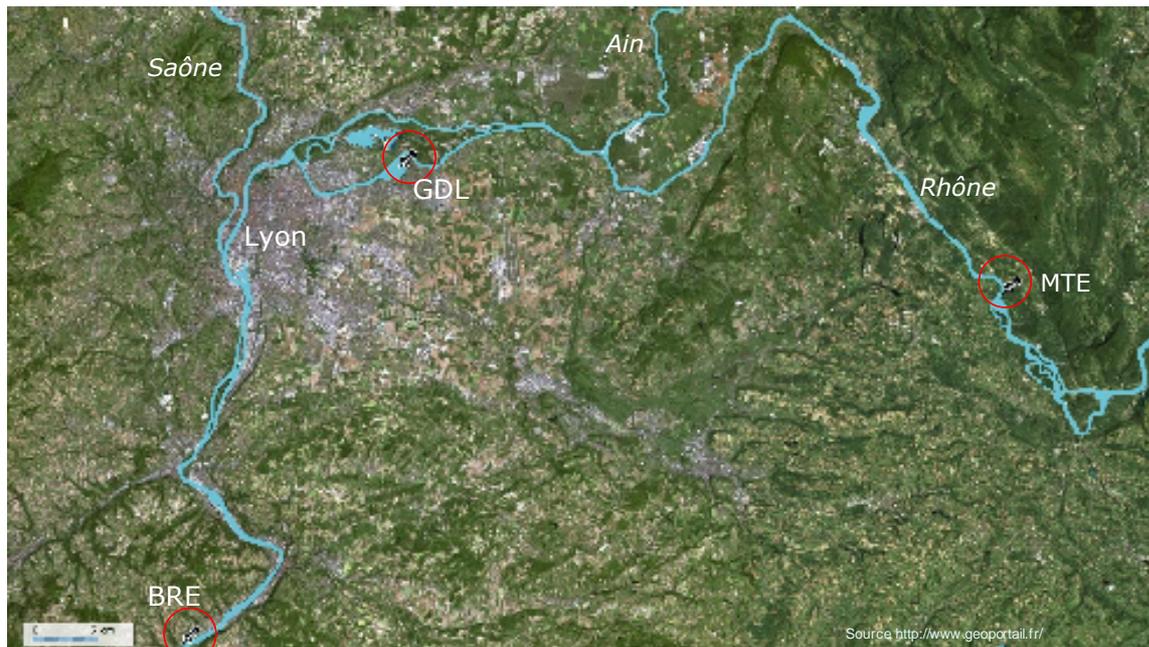


Figure 5 - Sites d'échantillonnage pour l'analyse des composés d'intérêt émergent

Quatre espèces de poissons ont été prélevées en automne / hiver : le barbeau (BAF), le chevaine (CHE), la brème commune (BRE) et la brème bordelière (BRB). Pour chaque individu on dispose des mesures de taille, poids, ainsi que du sexe.

Des lots homogènes en taille (25 en tout) ont été constitués pour effectuer les analyses d'alkylphénols, d'hexachlorobenzène, d'hexachlorobutadiène, d'hexabromocyclo-dodécane, de perfluorés, et de polybromodiphényléthers. 24 spécimens ont également été analysés individuellement, afin de pouvoir estimer la variabilité intra-espèce.

3.2. Résultats

Les résultats des analyses d'HBCD ne sont pas encore disponibles au moment de la rédaction de ce rapport ; ils seront inclus dans le rapport 2010. Parmi les autres substances analysées, 11 / 31 n'ont été détectés à aucun des trois sites étudiés (Tableau 12). 7 des 14 perfluorés ont été détectés, 8 des 9 PBDE, ainsi que 3 des 5 alkylphénols. Dans la suite du document, seuls les résultats des congénères ayant pu être quantifiés seront discutés.

Sites	MTE	GDL	BRE	3 sites
<i>N échantillons</i>	16	16	17	49
Hexachlorobenzène	13	31	100	49
Hexachlorobutadiène	0	0	0	0
PFBA	0	0	0	0
PFPeA	0	0	0	0
PFHxA	0	0	0	0
PFHpA	0	0	0	0
PFOA	6	6	47	20
PFNA	31	0	100	45
PFDA	100	100	100	100
PFUnA	31	13	100	49
PFDoA	100	88	100	96
PFBS	0	0	0	0
PFHxS	0	0	0	0
PFHpS	0	0	0	0
PFOS	100	100	100	100
PFDS	81	25	88	65
PBDE28	100	100	100	100
PBDE47	100	100	100	100
PBDE99	100	100	100	100
PBDE100	100	100	100	100
PBDE153	100	100	100	100
PBDE154	100	100	100	100
PBDE183	0	6	29	12
PBDE205	0	0	0	0
PBDE209	13	25	0	12
OP	88	94	71	84
NP	100	100	100	100
NP1EO	6	31	18	18
NP2EO	0	0	0	0
NP1EC	0	0	0	0
BPA	63	31	18	37

Tableau 12 - Pourcentage de quantification des contaminants émergents sur les 3 sites (n = 49)

(MTE = île de la Morte, GDL = Grand Large, BRE = île du Beurre).

3.2.1 Substances prioritaires : HCB

Les poissons les plus contaminés par l'HCB sont les brèmes communes (jusqu'à 5.9 ng.g⁻¹ pf) et les barbeaux. Les chevaines sont les moins contaminés. Sur l'île du Beurre, il y a une bonne corrélation entre la taille des poissons et leur concentration en HCB (coefficient de corrélation de Pearson = 0.79, p<0.01). Le poids (coefficient de corrélation de Pearson = 0.89, p<0.001) et le pourcentage de matière grasse (coefficient de corrélation de Pearson = 0.73, p=0.003) sont également très corrélés avec la concentration en HCB. Ni l'âge ni le sexe ne sont corrélés à la concentration en HCB de ces poissons.

3.2.2 Composés perfluorés

Le PFUnA et le PFOS présentent les concentrations les plus élevées. Le site aval de l'agglomération lyonnaise (BRE) présente des concentrations plus élevées en PFUnA, PFNA et PFDoA. Le PFOS est retrouvé à des concentrations similaires sur les trois sites. Les concentrations en PFOA, PFDA et PFDS sont très faibles quel que soit le site (Figure 6).

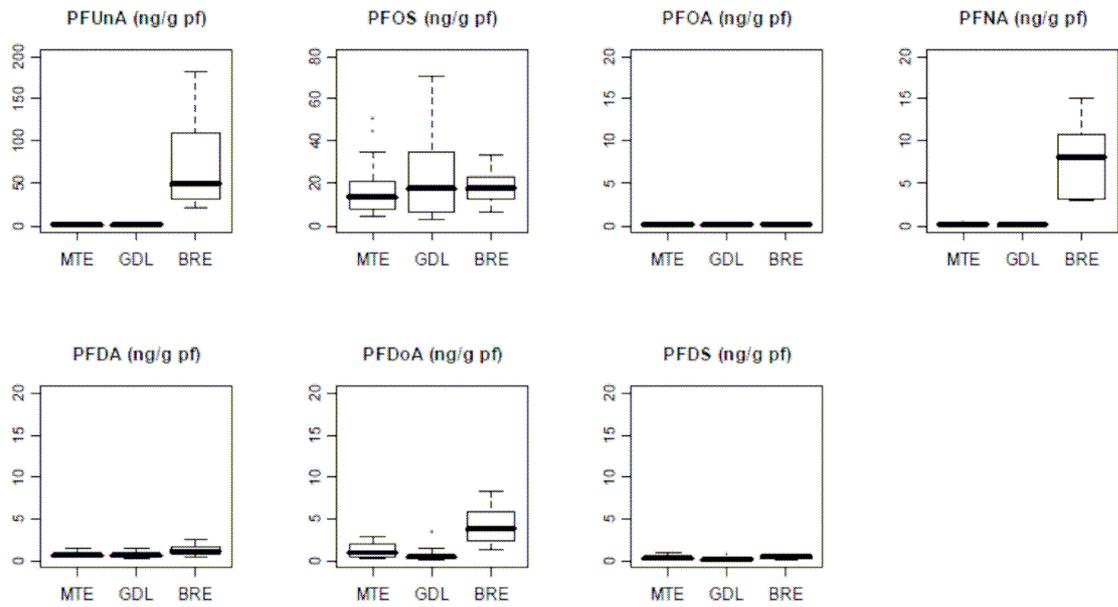


Figure 6 – Distribution des composés perfluorés quantifiés par site

Les chevaines et les barbeaux sont les deux espèces les plus contaminées par le PFUnA, au-dessus des brèmes bordelières et communes qui présentent des niveaux similaires. Pour le PFOS en revanche, les brèmes bordelières et les chevaines présentent des concentrations significativement plus faibles que les barbeaux et les brèmes communes. Seules les deux espèces de brèmes présentent des concentrations mesurables de PFOA, avec un effet positif de la taille et du poids lorsque les concentrations sont mesurables. De même les brèmes du site BRE sont les plus contaminées par le PFNA.

Il n'y a pas d'influence du sexe ni de la taille ni de l'âge pour ni l'accumulation du PFUnA, ni du PFNA, ni du PFOS.

3.2.3 Polybromodiphényléthers

Les PBDE 183, 99 et 209 ne sont pratiquement pas détectés sur aucun des trois sites. Les congénères 28, 47 et 100 atteignent des concentrations plus élevées au Grand Large (amont de Lyon), tandis que le 153 présente un gradient amont-aval marqué (Figure 7).

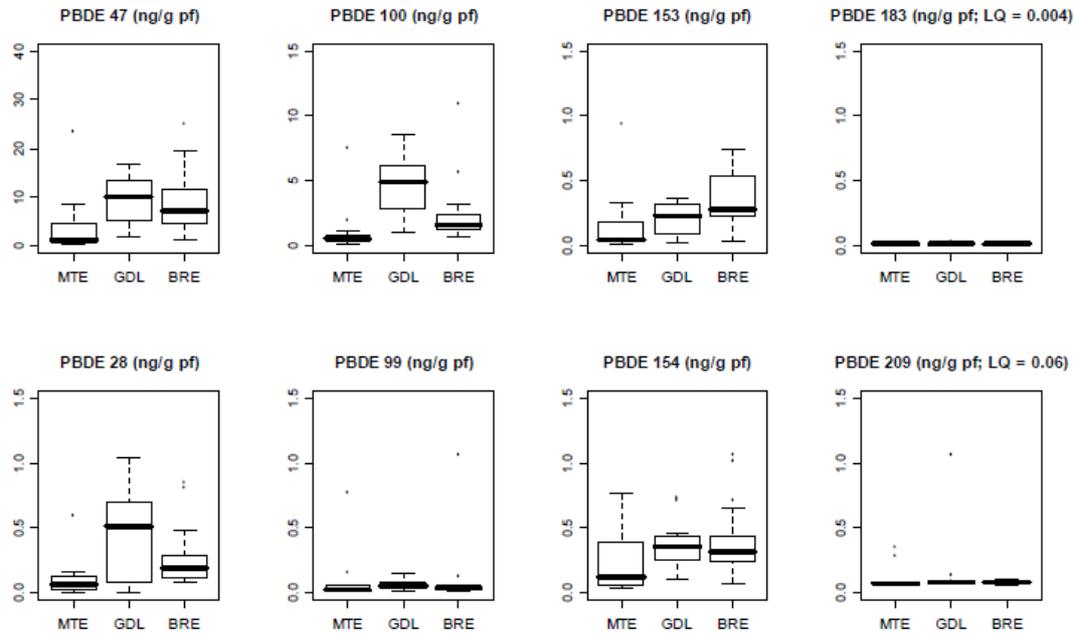


Figure 7 - Distribution des PBDE dans les trois sites d'étude

La somme des penta-PBDE (PBDE 28+47+99+100+153) est corrélée à la somme des PCB indicateurs (test de corrélation de Pearson = 0.6, $p < 0.01$).

Tous sites confondus, le barbeau est moins contaminé que les autres espèces par le BDE 28, les brèmes communes et chevaines présentant des niveaux similaires. En revanche, on ne retrouve pas de distinction entre espèces pour le BDE 47, tandis que pour le BDE 100 ce sont les chevaines qui sont moins contaminés. Ce type d'effet interfère potentiellement avec l'effet « sites » ; pour le BDE 100, la contamination par espèce est différenciée au grand Large, où les brèmes bordelières sont plus contaminées que les brèmes communes et les barbeaux.

3.2.4 Alkylphénols et BPA

Le NP et le OP sont les congénères les plus présents chez les poissons analysés. Pour le OP tous sites confondus, les barbeaux sont moins contaminés que les trois autres espèces, qui présentent des concentrations moyennes similaires. En ce qui concerne le NP, les poissons de l'île du Beurre sont plus contaminés que ceux du Grand Large (t.test = 2.9, $p = 0.008$) et que ceux de la lône de la Morte (t.test = 2.1, $p = 0.05$). Les poissons du Grand Large et ceux de la lône de la Morte présentent des concentrations similaires.

A l'île du Beurre, les brèmes communes sont plus contaminées que les barbeaux.

Le BPA a été quantifié dans des poissons des 4 espèces sur tous les sites, mais plus fréquemment à MTE. Il ne se dégage pas de structure statistique nette des résultats.

3.3. Discussion

3.3.1 Relation avec les PCB

Les poissons analysés dans cette étude ayant aussi fait l'objet d'analyse de PCB indicateurs, il paraissait intéressant de chercher des relations entre ces différents contaminants. En toute hypothèse, on pouvait s'attendre à des corrélations avec les composés hydrophobes tels que HCB et PBDE, et beaucoup moins avec les perfluorés ou les alkylphénols, dont l'accumulation n'est pas contrôlée par les lipides.

L'HCB, ainsi que les PBDE, sous forme de somme des penta-BDE (28, 47, 99, 100 et 153), sont effectivement corrélés à la somme des PCB_i : HCB, coefficient de corrélation

de Pearson = 0.55, $p=0.04$; Σ penta-BDE, coefficient de corrélation de Pearson = 0.6, $p<0.01$.

Parmi les composés perfluorés, seul le PFDoA est faiblement corrélé avec les PCB_i (coefficient de corrélation de Pearson = 0.38, $p=0.02$). Compte tenu des caractéristiques respectives de ces deux familles et de la faiblesse de la relation, il peut s'agir d'un artefact.

3.3.2 Sources potentielles

PBDE

Les concentrations tissulaires des congénères 47 et 100 sont plus élevées à GDL que dans les autres sites, tandis que pour les autres congénères mis en évidence on relève apparemment un gradient amont aval plus ou moins marqué. Ceci tendrait à suspecter deux types de sources différentes. Des mesures plus directes sur des sources potentielles de rejet dans l'environnement (notamment rejets de STEP, eaux pluviales) permettraient de mieux expliquer ces différences.

Perfluorés

Le Rhône est pointé comme une source majeure de composés perfluorés à la Méditerranée (Loos et al. 2009). Il y a par ailleurs un site de production dans la région lyonnaise (aval de l'agglomération), qui pourrait donc expliquer la présence de PFUnA et PFNA dans les chairs de poisson à l'île du Beurre. La bibliographie suggère une présence plus diffuse du PFOS dans le biote, hors pollutions ponctuelles, ce qui est cohérent avec nos résultats.

Alkyl-phénols

Deux composés ont été retrouvés en concentrations plus élevées, le OP et le NP ; pour le premier, il n'apparaît aucun gradient et les concentrations se situent autour de 15 ng.g^{-1} (pf), le deuxième présentant des niveaux plus élevés, notamment à l'aval de l'agglomération. Ceci paraît cohérent avec un apport à l'environnement aquatique par les rejets de STEP pour le NP.

3.3.3 Comparaison sommaire de la contamination par espèce

Quatre espèces différentes ont été analysées, soit une cinquantaine de lots ; compte tenu de ce nombre d'échantillons relativement faible et de conditions d'exposition variables, il est prématuré de conclure sur la propension des espèces à accumuler telle ou telle famille de composés d'intérêt émergent. Les mentions qualitatives reportées au Tableau 13 sont à prendre plutôt comme des indications préliminaires, qu'il importera de confirmer.

Espèce	Alkyl-phénols	PBDE	PFOS	PFNA	PFUnA
BAF			+		++
BRB		++		+	
BRE	+	++	+	+	
CHE					++

Tableau 13 – Synthèse des observations par espèce

4. Perspectives sur les composés d'intérêt émergent

- Substances prioritaires DCE : les méthodes sont transférables (AQUAREF). HCB a été retrouvé dans la chair des poissons, contrairement à HCBu. Si les gestionnaires de réseau de surveillance souhaitent introduire l'HCB (sinon l'HCBu), d'autres compartiments du biote devraient probablement être examinés.
- Les méthodes d'analyse des alkylphénols sont transférables à AQUAREF. Parmi les différentes familles étudiées ici, celle-ci n'apparaît pas comme la plus prioritaire actuellement.
- Les résultats obtenus pour les PBDE apparaissent cohérents avec la littérature. Le fait que certains d'entre eux soient aussi sur la liste des substances prioritaires au titre de la DCE, avec en perspective la détermination de NQE pour le biote en 2010, devrait inciter à étendre les investigations, et à transférer assez rapidement la méthode d'analyse via AQUAREF.
- Pour les perfluorés, les études dans le biote passées en revue ont visiblement d'abord visé la démonstration de la sensibilité et la fiabilité des méthodes d'analyse dans une variété de compartiments et d'organismes. L'exemple le plus « construit » repéré pour l'instant concerne le lac Ontario, où l'ensemble d'une chaîne trophique (déjà connue) a été explorée. Il ne paraît pas possible en l'état actuel des connaissances ni d'élaborer une stratégie de surveillance, ni de décrire un modèle conceptuel de distribution dans les eaux douces et de prédire quelles espèces seraient les plus vulnérables. Il paraît important de poursuivre les travaux sur ces deux axes, en s'intéressant aussi à d'autres groupes d'organismes notamment mollusques et d'autres espèces de poissons ainsi qu'aux sédiments.
- Analyse des résultats HBCD.

5. Développement du modèle de transfert trophique pour les PCB

Un premier rapport d'avancement (au titre de l'action 25bis) a été remis début 2009 ; il présentait essentiellement les résultats des campagnes d'échantillonnage réalisées en 2008 : de sédiments (carottages), invertébrés, poissons (barbeau, brème commune et chevaie) sur les sites présentés Figure 5. Les résultats d'analyse ont été pour la plupart obtenus au cours du premier semestre 2009, et sont en cours d'interprétation. La démarche de construction du modèle a débuté concrètement au cours du troisième trimestre 2009.

Un rapport d'avancement a été fourni aux partenaires du projet au titre du Plan Rhône (Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse, Région Rhône-Alpes, Région PACA, Compagnie Nationale du Rhône) en novembre 2009.

Valorisation

- 3 séminaires : 12 février 2009, 14 décembre 2009, 15 décembre 2009 (2 séminaires ouverts aux partenaires institutionnels, aux associations ; 1 séminaire scientifique sur invitation)
- site internet <https://tsip-pcb.cemagref.fr/>
- 2 posters en congrès, 1 communication orale (détails en annexe)

Perspectives

Comme convenu à l'origine, un projet complémentaire a été déposé pour la deuxième année (2009-2010), (i) comprenant des carottages complémentaires visant à compenser la carotte inexploitable de l'année 1 et améliorer la compréhension du fonctionnement du système à l'aide de deux carottages complémentaires, et (ii) à compléter les analyses sur invertébrés et poissons. L'essentiel du travail en année 2 portera sur la construction du modèle de transfert trophique.

Références bibliographiques

- 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. Yamashita, et al. (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, et al. (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, et al. (2006). "Modeling global-scale fate and transport of perfluorooctanoate emitted from direct sources." Environmental Science and Technology **40**(22): 6969-6975.
- Babut, M. and C. Miège (2007). Contamination des poissons et des sédiments du Rhône par les polychlorobiphényles - Synthèse des données disponibles. Lyon, Cemagref.
- Becue, A. and R. NGuyen (2005). Etude de l'analyse des alkylphénols, INERIS.
- Bervoets, L., J. Voets, et al. (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.
- Blackburn, M. A., S. J. Kirby, et al. (1999). "Concentrations of alkylphenol polyethoxylates entering UK estuaries." Marine Pollution Bulletin **38**(2): 109-118.
- 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*, Université de Bretagne occidentale: 328.
- 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*. Océanologie biologique. Brest, Bretagne Occidentale - UFR des Sciences de la mer: 326.
- Bossi, R., J. Strand, et al. (2008). "Perfluoroalkyl compounds in Danish wastewater treatment plants and aquatic environments." Environment International **34**(4): 443-450.
- Boulanger, B., A. M. Peck, et al. (2005). "Mass budget of perfluorooctane surfactants in Lake Ontario." Environmental Science and Technology **39**(1): 74-79.
- Boulanger, B., J. D. Vargo, et al. (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.
- Butt, C. M., D. C. G. Muir, et al. (2007). "Rapid response of arctic ringed seals to changes in perfluoroalkyl production." Environmental Science & Technology **41**: 42-49.
- Cailleaud, K., J. Forget-Leray, et al. (2007). "Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoid, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates." Chemosphere **70**(2): 281-287.
- CE (2009). Directive établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux, Journal officiel de l'Union européenne. **2009/90/CE**: 201/36 - 201/38.
- Cheab, Z., D. Grandjean, et al. (2009). "Brominated Flame Retardants in Fish of Lake Geneva (Switzerland)." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **82**(4): 522-527.
- Conder, J. M., R. A. Hoke, et al. (2008). "Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds." Environmental Science and Technology **42**(4): 995-1003.
- Corsi, I. and S. Focardi (2002). "Nonylphenols in a lagoon environment: p-nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in fish tissue." Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology **68**(6): 908-914.

- Covaci, A., A. C. Gerecke, et al. (2006). "Hexabromocyclododecanes (HBCDs) in the Environment and Humans: A Review." Environmental Science & Technology **40**(12): 3679-3688.
- Cunha, I., P. Hoff, et al. (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, et al. (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, et al. (2009). "Determination of ten perfluorinated compounds in bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*) filets." Environmental Research **109**(8): 975-984.
- Dreyer, A., I. Weinberg, et al. (2009). "Polyfluorinated Compounds in the Atmosphere of the Atlantic and Southern Oceans: Evidence for a Global Distribution." Environmental Science & Technology.
- EFSA (2005). Avis du groupe scientifique sur les contaminants de la chaîne alimentaire [CONTAM] relatif à la présence de polychlorobiphényles (pcb) autres que ceux de type dioxine dans l'alimentation humaine et les aliments pour animaux Parma (I), Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA).
- 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, et al. (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, et al. (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, et al. (2008). "Temporal trends of perfluoroalkyl compounds with isomer analysis in lake trout from Lake Ontario (1979-2004)." Environmental Science & Technology **42**(13): 4739-4744.
- Guerra, P., A. De La Cal, et al. (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, et al. (1999). "Bioaccumulation kinetics of brominated flame retardants (polybrominated diphenyl ethers) in blue mussels (*Mytilus edulis*)." Environmental Toxicology and Chemistry **18**(6): 1218-1224.
- Higgins, C. P., J. A. Field, et al. (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, et al. (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, et al. (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, et al. (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, et al. (2006). "Biological monitoring of polyfluoroalkyl substances: A review." Environmental Science and Technology **40**(11): 3463-3473.
- 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.
- ICES (2007). Report of the Marine Chemistry Working Group (MCWG). I. M. H. Committee. Copenhagen, International Council for the Exploration of the Seas.
- Ismail, N., S. B. Gewurtz, et al. (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.
- Jones, P. D., W. Hu, et al. (2003). "Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins." Environmental Toxicology and Chemistry **22**(11): 2639-2649.
- Kannan, K., S. Corsolini, et al. (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. Ikonomou, et al. (2009). "Perfluoroalkyl Contaminants in an Arctic Marine Food Web: Trophic Magnification and Wildlife Exposure." Environmental Science & Technology **43**(11): 4037-4043.
- Klein, R., M. Bartel, et al. (2005). "Is there a linkage between bioaccumulation and the effects of alkylphenols on male breams (*Abramis brama*)?" Environmental Research **98**(1): 55-63.
- Law, R. J., M. Alae, et al. (2003). "Levels and trends of polybrominated diphenylethers and other brominated flame retardants in wildlife." Environment International **29**(6): 757-770.
- Loganathan, B. G., K. S. Kumar, et al. (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, et al. (2009). "EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters." Environmental Pollution **157**(2): 561-568.
- Loos, R., G. Locoro, et al. (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, et al. (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, et al. (2002). "Interactions of fluorochemicals with rat liver fatty acid-binding protein." Toxicology **176**(3): 175-185.
- Luross, J. M., M. Alae, et al. (2002). "Spatial distribution of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated biphenyls in lake trout from the Laurentian Great Lakes." Chemosphere **46**(5): 665-672.
- Lye, C. M., C. L. J. Frid, et al. (1999). "Estrogenic alkylphenols in fish tissues, sediments, and waters from the U.K. Tyne and Tees estuaries." Environmental Science and Technology **33**(7): 1009-1014.
- Martin, J. W., D. M. Whittle, et al. (2004). "Perfluoroalkyl contaminants in a food web from lake Ontario." Environmental Science & Technology **38**(20): 5379-5385.
- Mayer, T., D. Bennie, et al. (2007). "Occurrence of alkylphenolic substances in a Great Lakes coastal marsh, Cootes Paradise, ON, Canada." Environmental Pollution **147**(3): 683-690.
- McLachlan, M. S., K. E. Holmstrom, et al. (2007). "Riverine discharge of perfluorinated carboxylates from the European continent." Environmental Science and Technology **41**(21): 7260-7265.

- Moody, C. A., G. N. Hebert, et al. (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.
- Nakata, H., K. Kannan, et al. (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, et al. (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 - Bromodiphényléthers - critères d'hygiène de l'environnement 162. Genève, Organisation Mondiale de la Santé.
- Paul, A. G., K. C. Jones, et al. (2009). "A First Global Production, Emission, And Environmental Inventory For Perfluorooctane Sulfonate." Environmental Science & Technology **43**(2): 386-392.
- Prevedouros, K., I. T. Cousins, et al. (2006). "Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates." Environmental Science and Technology **40**(1): 32.
- Pulkrabova, J., J. Hajslova, et al. (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.
- Randak, T., V. Zlabek, et al. (2009). "Effects of pollution on chub in the River Elbe, Czech Republic." Ecotoxicology and Environmental Safety **72**(3): 737-746.
- Renner, R. (2009). "Are perfluorochemicals widespread in biosolids?" Environmental Science & Technology **43**(14): 5164-5164.
- Rice, C. P., I. Schmitz-Afonso, et al. (2003). "Alkylphenol and alkylphenol-ethoxylates in carp, water, and sediment from the Cuyahoga River, Ohio." Environmental Science and Technology **37**(17): 3747-3754.
- Richardson, S. D. (2002). "Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues." Analytical Chemistry **74**(12): 2719-2741.
- Richardson, S. D. (2004). "Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues." Analytical Chemistry **76**(12): 3337-3364.
- Richardson, S. D. (2006). "Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues." Analytical Chemistry **78**(12): 4021-4045.
- Richardson, S. D. (2008). "Environmental mass spectrometry: Emerging contaminants and current issues." Analytical Chemistry **80**(12): 4373-4402.
- 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, C. (2004). Polybromodiphényléthers (PBDE) [tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et déca-] Rapport d'évaluation préalable — Santé. Ottawa: 36.
- Schultz, M. M., D. F. Barofsky, et al. (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, et al. (2006). "Fluorochemical mass flows in a municipal wastewater treatment facility." Environmental Science and Technology **40**(23): 7350-7357.
- Sellström, U., A. Kierkegaard, et al. (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, et al. (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, et al. (2009). "Perfluorinated organic contaminants in sediment and aquatic wildlife, including sharks, from Georgia, USA." Marine Pollution Bulletin **58**(4): 621-629.

- Shaw, S. D., M. L. Berger, et al. (2009). "Bioaccumulation of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in the northwest Atlantic marine food web." Science of the Total Environment **407**(10): 3323-3329.
- Stapleton, H. M., R. J. Letcher, et al. (2004a). "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, et al. (2004b). "Dietary accumulation and metabolism of polybrominated diphenyl ethers by juvenile carp (*Cyprinus carpio*)." Environmental Toxicology and Chemistry **23**(8): 1939-1946.
- Tomy, G. T., W. Budakowski, et al. (2004). "Biomagnification of α - and γ -Hexabromocyclododecane Isomers in a Lake Ontario Food Web." Environmental Science & Technology **38**(8): 2298-2303.
- Van De Vijver, K. I., P. T. Hoff, et al. (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.
- Vethaak, A. D., J. Lahr, et al. (2005). "An integrated assessment of estrogenic contamination and biological effects in the aquatic environment of The Netherlands." Chemosphere **59**(4): 511-524.
- Vigano, L., A. Mandich, et al. (2006). "Investigating the estrogenic risk along the River Po and its intermediate section." Archives of Environmental Contamination and Toxicology **51**(4): 641-651.
- Voorspoels, S., A. Covaci, et al. (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, et al. (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, et al. (2009). "Degradability of an Acrylate-Linked, Fluorotelomer Polymer in Soil." Environmental Science & Technology **43**(17): 6617-6623.
- Xian, Q. M., K. Ramu, et al. (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.
- Ying, G.-G., B. Williams, et al. (2002). "Environmental fate of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates--a review." Environment International **28**(3): 215-226.
- Zennegg, M., M. Kohler, et al. (2003). "Polybrominated diphenyl ethers in whitefish from Swiss lakes and farmed rainbow trout." Chemosphere **51**(7): 545-553.
- 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.

Transferts de contaminants hydrophobes du sédiment au biote et construction de modèles dans une perspective de gestion (Rapport d'étape, janvier 2009)

Marc BABUT, Cécile MIEGE, Annie ROY, Christelle LOPES

Onema
Hall C – Le Nadar
5 square Félix Nadar
94300 Vincennes
01 45 14 36 00
www.onema.fr

Cemagref
Parc de Tourvoie
BP 44,
92163 Antony cedex
01 40 96 61 21
www.cemagref.fr